

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Martina Mijić

**Priprava zeolita SSZ-13 interzeolitnom pretvorbom  
zeolita beta i njihova karakterizacija**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Martina Mijić

**Priprava zeolita SSZ-13 interzeolitnom  
pretvorbom zeolita beta i njihova  
karakterizacija**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra(e) kemije

Zagreb, 2022.

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 prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović.

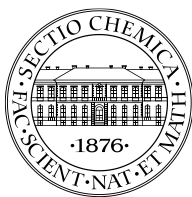
Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Zeoliti s malim šupljinama modificirani bakrom pogodni za primjenu u zaštiti okoliša (UIP-2019-04-4977).

## **Zahvale**

Veliko hvala dr.sc. Ani Palčić na pruženoj prilici izrade diplomskog rada na Institutu Ruđer Bošković, odličnom mentorstvu i usmjeravanju u eksperimentalnom i pisanom dijelu diplomskog rada. Također hvala prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na pomoći s izradom diplomskog rada i rješavanju administracije.  
Hvala roditeljima, sestri, nećakinjama i svim bliskim osobama na strpljenju i ogromnoj podršci tijekom studiranja.

## Sadržaj

SAŽETAK.....	V
ABSTRACT .....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Zeoliti .....	2
2.2. Povijest zeolita i nomenklatura.....	5
2.3. Zeoliti strukturnog tipa beta .....	5
2.4. Zeoliti strukturnog tipa CHA .....	7
2.5. Hidrotermička sinteza .....	8
2.6. Kiselinska svojstva zeolita .....	10
2.7. Karakterizacija zeolita .....	12
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1. Materijali .....	15
3.2. Instrumentne metode.....	16
3.3. Priprava zeolita beta .....	18
3.4. Priprava zeolita SSZ-13.....	18
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....	20
§ 5. ZAKLJUČAK .....	30
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....	31
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	32
§ 8. ŽIVOTOPIS .....	XXXIV



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

Priprava zeolita SSZ-13 interzeolitnom pretvorbom zeolita beta i njihova karakterizacija

Martina Mijić

Zeoliti su mikroporozni kristalni materijali koje karakterizira uređeni sustav šupljina i kanala u strukturi. Koriste se kao ionski izmjenjivači, molekulska sita i katalizatori u raznim granama kemije kao i u industriji. U ovom radu sintetiziran je zeolitni materijal strukturnog tipa BEA koji je zatim korišten kao polazni spoj za interzeolitnu pretvorbu u visokosilikatni materijal strukturnog tipa CHA, SSZ-13. Uzorci su pripremljeni hidrotermičkom sintezom u lužnatim uvjetima uz dodatak organskog usmjerivača strukture. Nadalje, pripremljen je bakrom modificiran zeolitni materijal Cu-SSZ-13 koji se koristi za selektivnu katalitičku redukciju dušikovih spojeva. U sklopu rada proučen je utjecaj kalijevog odnosno natrijevog kationa prisutnog u reakcijskoj smjesi, kao i različite koncentracije korištenog usmjerivača strukture N,N,N-trimetil-1-adamantilamonijevog hidroksida na svojstva sintetiziranog materijala.

(33 stranice, 20 slika, 9 tablica, 31 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: BEA, CHA, međuzeolitna pretvorba, zeoliti, zeoliti zamijenjeni bakrom

Mentor: dr. sc. Ana Palčić, v. zn. sur

Nastavnik: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović
  2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. prof. dr. sc. Davor Kovačević
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Datum diplomskog ispita: 30. 11. 2022.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Synthesis of SSZ-13 zeolites via interzeolite conversion of zeolite beta and their characterization

Martina Mijić

Zeolites are microporous crystalline materials characterized by an ordered system of cavities and channels in the structure. They are used as ion exchangers, molecular sieves and catalysts in various branches of chemistry as well as in the industry. In this diploma thesis, BEA framework type zeolite material was synthesized, which was then used as a starting material for interzeolite conversion into a high-silica material of the zeolite framework type CHA, SSZ-13. The samples were prepared via hydrothermal synthesis under alkaline conditions with the addition of an organic structure directing agent. Furthermore, a copper modified Cu-SSZ-13 zeolite material was prepared, which is used for the selective catalytic reduction of nitrogen compounds. As part of the thesis, the influence of the potassium or sodium cations present in the synthesis mixture, as well as different concentrations of N,N,N-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide as a structure directing agent, on the properties of the synthesized material was studied.

(33 pages, 20 figures, 9 tables, 31 references, original in Croatian)

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

Keywords: BEA, CHA, copper exchanged zeolites, interzeolite conversion, zeolites

Mentor: dr. sc. Ana Palčić, Senior Research Associate  
Supervisor: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Reviewers:

1. prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović
  2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. prof. dr. sc. Davor Kovačević
- Substitute: assoc. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Date of exam: 30. 11. 2022.

**Martina Mijić**

*Diplomski rad*

## § 1. UVOD

Zeoliti su mikroporozni kristalni alumosilikati čiju strukturu čine  $\text{SiO}_4^{4-}$  i  $\text{AlO}_4^{5-}$  tetraedri koji vezama preko kisikovih atoma tvore trodimenzionalnu strukturu. Njihova glavna karakteristika su različite veličine uređenih kanala i šupljina u strukturi, a oni ovise o načinu povezivanja tetraedara. Takva struktura daje veliku unutarnju površinu i mogućnost adsorpcije različitih molekula. Zeoliti se također razlikuju i u omjeru silicija i aluminija u rešetki što utječe na razlike u kiselosti te hidrofobnosti, odnosno hidrofilitnosti. S obzirom na velike različitosti u strukturi i samom kemijskom sastavu zeolitnih materijala, koriste se kao ionski izmjenjivači, molekulska sita te katalizatori u raznim granama kemije i industriji, kao na primjer u industriji nafte, proizvodnji ugljikovodika, za odvajanje i sušenje plinova i slično.

Tema rada je sinteza i karakterizacija zeolitnih materijala strukturnog tipa SSZ-13 koji je visokosilikatni sintetski analog minerala kabazita (strukturni tip CHA). Zamjenom kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ) bakrom u takvom zeolitu dobiva se materijal poznat pod skraćenicom Cu-SSZ-13 koji nalazi primjenu u selektivnoj katalitičkoj redukciji dušikovih plinova amonijakom.

Cilj ovog rada je priprava zeolitnih materijala strukturnog tipa CHA interzeolitnom pretvorbom zeolita strukturnog tipa BEA. Zeolit beta (strukturni tip BEA) pripravit će se hidrotermičkom sintezom iz precipitiranog silicijevog(IV) oksida i natrijevog aluminata u lužnatim uvjetima, uz dodatak tetraetilamonijevog hidroksida koji služi kao predložak za nastanak željene strukture. Pripravljeni materijal koristit će se za sintezu SSZ-13 uz prisutnost N,N,N-trimetil-1-adamantilamonijevog hidroksida te kalijevog ili natrijevog hidroksida. U sklopu rada proučit će se utjecaj alkalijskog kationa te različite koncentracije usmjerivača strukture na svojstva pripravljenih materijala.

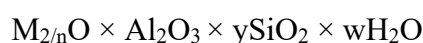
Pripravljeni uzorci analizirat će se metodama difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima, infracrvenom spektroskopijom, UV/Vis spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, pretražnom elektronskom mikroskopijom, dinamičkim raspršenjem svjetlosti, te će se odrediti omjer silicija i aluminija plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.



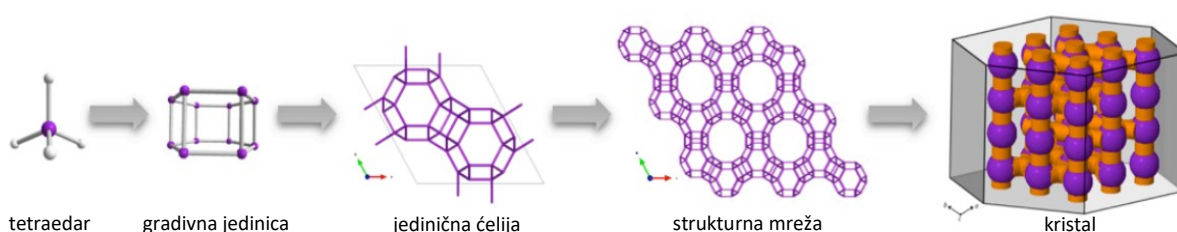
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Zeoliti

Prema IUPAC-u, zeoliti su definirani kao podskup mikroporoznih ili mezoporoznih materijala koji sadrže šupljine raspoređene na uređen način i sa šupljinama manjim od 2 nm.<sup>1</sup> To su kompleksni anorganski polimeri kojima su osnovna gradivna jedinica TO<sub>4</sub> tetraedari povezani preko kisikovih atoma, gdje je centralni T atom obično silicij ili aluminij, a rjeđe može biti fosfor, bor, germanij, galij itd. Tako vezani tetraedri tvore trodimenzionalnu mrežu.<sup>1,2</sup> Zeoliti su kristalni alumosilikatni materijali empirijske formule



gdje je M alkalijski ili zemnoalkalijski metal, najčešće natrij, kalij, magnezij ili kalcij, n je valencija kationa, y može biti u rasponu od 2 do 200, a w predstavlja broj molekula vode vezanih u šupljine zeolita.<sup>2</sup> Kako je svaki TO<sub>4</sub> tetraedar s trovalentnim T atomom negativnog naboja, struktura sadrži i pozitivno nabijene katione. Prema Odboru za strukturu Međunarodne zeolitne udruge (IZA, engl. *Structure Commission of the International Zeolite Association*), trenutno je priznato 248 strukturnih tipova zeolita kojima su dodijeljene troslovne oznake.<sup>3</sup> IZA koristi kriterij gustoće mreže (T atoma na 1000 Å<sup>3</sup>) pa su tako zeoliti definirani maksimalnom gustoćom od 19 do 21. Kristalna struktura sadrži kanale i šupljine pogodne za smještanje raznih kationa, atoma ili molekula, od kojih su najčešće molekule vode koje se mogu reverzibilno adsorbirati unutar strukture. Kationi u šupljinama i kanalima su također mobilni te su zbog toga zeoliti pogodni za ionsku zamjenu. AlO<sub>4</sub> i SiO<sub>4</sub> tetraedri su posloženi tako da tvore sekundarne gradivne jedinice, koje mogu biti jednostavni poliedri kao što su kocka ili heksagonska prizma. Konačna struktura nastaje različitim slaganjem sekundarnih gradivnih jedinica.<sup>2</sup>



Slika 1. Shematski prikaz formiranja zeolitnih struktura<sup>1</sup>

Zeoliti se mogu dijeliti prema veličini šupljina pa tako razlikujemo zeolite s malim šupljinama s osmeročlanim prstenovima (promjer 0,30 – 0,45 nm za zeolit A) kao najvećeg prstena, zeolite sa šupljinama srednje veličine koji imaju deseteročlane prstenove kao najveće prstenove (promjera 0,45 – 0,60 nm za ZSM-5), zeoliti s velikim šupljinama s dvanaesteročlanim prstenovima (promjer 0,6 – 0,8 nm za zeolite X i Y) te oni s jako velikim šupljinama kojima je najveći otvor veći od četrnaestočlanih prstenova (promjer 0,82 nm za zeolit UTD-1). Neki od najvažniji tipova zeolita koji se uglavnom koriste u komercijalne svrhe su prirodni minerali mordenit, kabazit, erionit i klinoptilolit te sintetički zeoliti tipa A, X, Y, L te ZSM-5.<sup>2</sup>

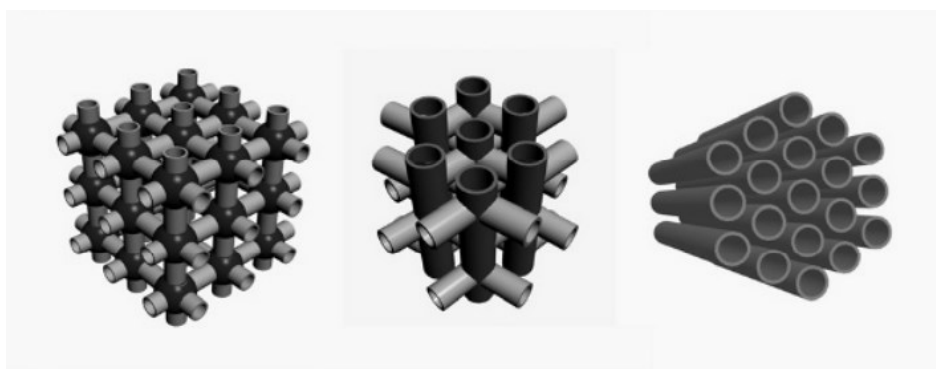
Druga podjela zeolita temelji se na omjeru silicija i aluminiya u strukturi pa tako postoje nisko-, srednje- i visokosilikatni zeoliti te četvrta skupina koju čine silikatna molekulska sita (tablica 1). Što je veći omjer, veća je i hidrotermička stabilnost zeolita (od 700 do 1300 °C). Niskosilikatnim zeolitima je površina jako hidrofilna, dok je hidrofobnija s porastom omjera  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ . Jakost kiselih mjesta zeolita raste s porastom tog omjera, dok opada koncentracija kationa i kapacitet za ionsku zamjenu jer se smanjuje broj  $\text{AlO}_4$  tetraedara koji generiraju negativni naboj rešetke. Nisko- i srednesilikatni zeoliti su pogodni za odvajanje vode od organskih tvari te služe za odjeljivanje i katalizu na suhom. Za razliku od njih, hidrofobni visokosilikatni zeoliti i silikatna molekulska sita odvajaju organske tvari te mogu odvajati i katalizirati u prisutnosti vode.<sup>2</sup>

Tablica 1. Podjela zeolita prema omjeru silicija i aluminiya u strukturi i neki primjeri<sup>2</sup>

Kategorija	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	Primjer
Niskosilikatni	1 – 1,5	Zeolit A i X
Srednesilikatni	~ 2 – 5	Kabazit, erionit, klinoptilolit, mordenit, Y, L, omega zeoliti
Visokosilikatni	~ 10 – 100	Direktno sintetizirani zeoliti ZSM-5, beta Zeoliti dobiveni termokemijskom modifikacijom strukture: visokosilikatne varijante zeolita Y, mordenita i erionita
Silikatni	> 100	Silikalit-1

Prema ovoj podjeli uočljive su različitosti u veličinama prstenova u strukturi nastalih slaganjem tetraedara. Tako u niskosilikatnim zeolitima uglavnom nalazimo četveročlane, šesteročlane i osmeročlane prstenove. U srednjesilikatnim zeolitima većinom su peteročlani prstenovi vidljivi u mordenitu ili omega zeolite. U visokosilikatnim i čisto silikatnim zeolitima su također dominantni peteročlani prstenovi.<sup>2</sup>

Zeoliti se također dijele na materijale s jednodimenzionalnim (npr. AFI, MTW), dvodimenzionalnim (npr. RRO, ISV) i trodimenzionalnim sustavom kanala (BEA) (slika 2).<sup>1</sup> S povećanjem povezanih kanala unutar strukture zeolita, povećava se i poroznost samog materijala.<sup>4</sup> Zeolit strukturnog tipa BEA je prvi sintetizirani zeolit s trodimenzionalnim sustavom kanala i dvanaesteročlanim prstenovima.<sup>5</sup>



Slika 2. Shematski prikaz trodimenzionalnog, dvodimenzionalnog i jednodimenzionalnog sustava kanala u zeolitima<sup>4</sup>

Kombinacija malih i velikih šupljina u strukturi zeolita omogućava selektivnu difuziju malih molekula te stabilizaciju velikih reakcijskih intermedijera. Dobri su katalizatori za reakciju pretvorbe metanola u lake alkene (MTO, engl. *methanol to olefin*), selektivnu katalitičku redukciju NO<sub>x</sub> amonijakom i selektivnu oksidaciju metana do metanola.<sup>6</sup> Ovisno o sustavu šupljina i kanala u strukturi, kemijskom sastavu, hidrofilnosti, kiselinskim svojstvima i hidrotermičkoj stabilnosti, zeoliti nalaze različite primjene u industriji za katalizu, ionsku zamjenu, odjeljivanje u industriji. Zeolit Cu-SSZ-13, koji ima tip strukture kabazita (CHA) se od 2010. godine komercijalno koristi kao katalizator za kontrolu emisije u dizelskim sustavima za obradu ispušnih plinova.<sup>1</sup>

Kao što je već spomenuto, što je više atoma aluminija u strukturi, time se povećava i negativan naboj strukture i materijal je hidrofilniji. Negativan naboj kompenziran je alkalijским

i zemnoalkalijskim kationima, koji se nalaze u šupljinama ovakvih zeolita, te su podložni ionskoj zamjeni. Takvi zeoliti nalaze primjenu u mekšanju vode, uklanjanju teških metalnih iona, radioaktivnog otpada i sl. Različite dimenzije i oblici šupljina i kanala u strukturama zeolita omogućavaju razdvajanje molekula na temelju veličine. Na hidrotermičku stabilnost zeolita utječe tip strukture i kemijski sastav.<sup>1</sup>

Zeoliti i molekularna sita primjenjuju se u industriji nafte gdje se koriste kao sredstva za povećanje oktana pri katalitičkom cijepanju. U detergentima se koriste kao zamjena za fosfate, dok su se kao ionski izmjenjivači koristili pri čišćenju nuklearnih ostataka nakon nuklearnih katastrofa (primjerice u Černobilu). Novije primjene zeolita su u uklanjanju mirisa i kao aditivi plastici.<sup>2</sup>

## 2.2. Povijest zeolita i nomenklatura

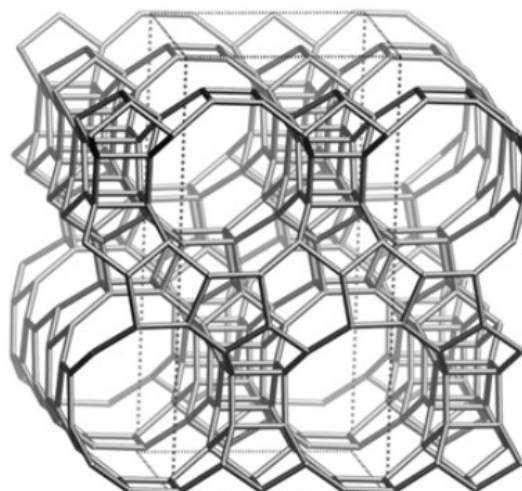
Zeoliti su najprije otkriveni kao prirodni minerali, a kasnije su sintetizirani i u laboratoriju. Ime zeolit dolazi od grčkih riječi *zeo* – ključati, i *lithos* – stijena. Stilbit je prvi zeolit kojeg je 1756. godine otkrio švedski mineralolog Cronstedt koji ga je klasificirao kao mineral koji se sastoji od hidratiziranih alumosilikata. Levinit je prvi zeolit priređen hidrotermičkom sintezom 1862. godine. Taj je postupak proveo St. Claire Deville. Grandjean je 1909. godine promatrao kako dehidrirani kabazit adsorbira amonijak, zrak, vodik i druge molekule. 1925. Weigel i Steinhoff su prepoznali efekt molekuskog sita tako što su promatrali dehidrirani zeolit koji je brzo adsorbirao vodu, metanol, etanol i metansku kiselinu, ali ne i aceton, eter ili benzen. Prva kristalna struktura zeolita otkrivena je 1930. godine (Taylor i Pauling). 1932. McBain je definirao pojam molekuskog sita kako bi opisao porozne čvrste materijale koji se ponašaju kao sita na molekulskoj skali. 1954. godine Union Carbide je komercijalizirao sintetičke zeolite kao nove industrijske materijale za odjeljivanje i pročišćavanje.<sup>2</sup>

Ranije otkriveni sintetički zeoliti označavani su slovima latinske abecede (Milton, Breck i suradnici u Union Carbide-u), dok su kasnije Mobil i Union Carbide koristili grčki alfabet za novosintetizirane zeolite. IZA Structure Commission objavljuje Atlas tipova struktura zeolita gdje su označeni troslovom, kao na primjer kabazit koji je označen kraticom CHA.<sup>2</sup>

## 2.3. Zeoliti strukturnog tipa beta

Zeoliti beta dolaze u obliku tri polimorfa, BEA, BEB i BEC, tj. polimorfi beta A, beta B i beta C. Zeoliti beta imaju trodimenzionalni sustav kanala sastavljen od dvanaesteročlanih prstenova (slika 3 i 4). Ovo su visokosilikatni zeoliti, s omjerom aluminijskih i silicijevih od 5 do

beskonačnosti. Većina sintetiziranih zeolita beta je vrlo neuređene strukture s raznim defektima zbog sraslih kristalnih domena koje odgovaraju polimorfima beta A i beta C. Zbog takve strukture ovakvi zeoliti imaju specifična kiselinska svojstva. Često dolazi do polimorfnog prijelaza iz tetragonske u monoklinsku formu.<sup>7</sup>



Slika 3. Struktura zeolita strukturnog tipa beta<sup>7</sup>



Slika 4. Gradivne jedinice zeolita strukturnog tipa beta (redom *mor* (t-tes ), *bea* i *mtw* (t-mtw ))<sup>7</sup>

Zeolit strukturnog tipa beta kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije navedenim u tablici 2. U strukturi se mogu naći četveročlani, peteročlani, šesteročlani i dvanaesteročlani prstenovi te trodimenzionalni sustav kanala.<sup>7</sup>

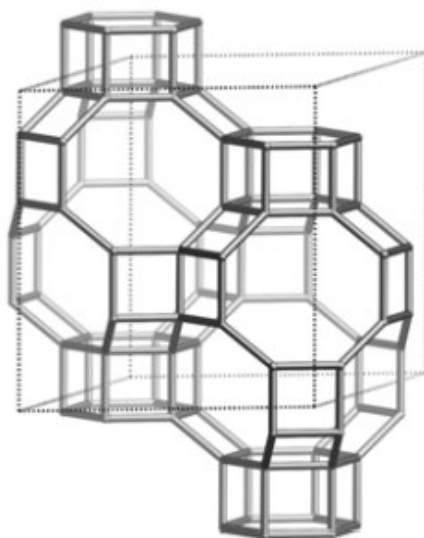
Tablica 2. Parametri jedinične ćelije zeolita strukturnog tipa BEA (gdje je T centralni atom tetraedra u strukturi)<sup>7</sup>

<b>Kristalni sustav</b>	tetragonski	<b>Prostorna grupa</b>	$P 4_122$
<b>a/Å</b>	12,6320	$\alpha/^\circ$	90
<b>b/Å</b>	12,6320	$\beta/^\circ$	90
<b>c/Å</b>	26,1860	$\gamma/^\circ$	90
<b>Volumen/Å<sup>3</sup></b>	4178,4	<b>Gustoća strukture/(T/1000Å<sup>3</sup>)</b>	15,3

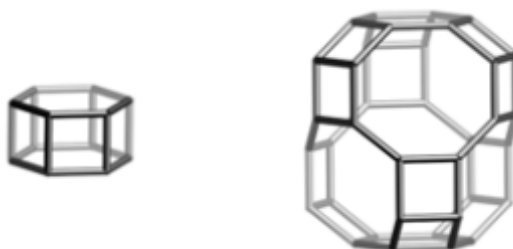
Zbog svoje visoke termičke stabilnosti i dobrih kiselinskih svojstava, zeoliti beta se često koriste u kiselinom kataliziranim reakcijama alkiliranja ili aciliranja aromatskih spojeva, te naftnoj i automobilske industriji.<sup>5</sup>

#### 2.4. Zeoliti strukturnog tipa CHA

Zeolit SSZ-13 pripada strukturnom tipu zeolita CHA (slika 5). SSZ-13 je sintetski analog prirodnog kabazita (engl. *chabazite*, CHA). Kabazit je građen povezivanjem slojeva *d6r* kaveza kroz nagnute četveročlane prstenove i takva mreža tvori veliku takozvanu *cha* šupljinu (slika 6).<sup>8</sup> Omjer silicija i aluminiya u ovakvim zeolitima može biti od 1, u zeolitu *willhendersonite*<sup>9</sup>, do beskonačnosti, tj. potpuno silikatnog analoga kabazita.<sup>8,10</sup> Kod prirodnog zeolita kabazita omjer silicija i aluminiya je u rasponu od 2 do 2,6.<sup>11</sup>



Slika 5. Struktura zeolita strukturnog tipa CHA<sup>8</sup>



Slika 6. Gradivne jedinice zeolita strukturnog tipa CHA (redom *d6r* i *cha*)<sup>8</sup>

Zeoliti strukturnog tipa CHA kristaliziraju u trigonskom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije navedenim u tablici 3. Trodimenzionalni sustav kanala tvore četveročlani, šesteročlani i osmeročlani prstenovi.<sup>8,12</sup>

Tablica 3. Parametri jedinične ćelije zeolita strukturnog tipa CHA<sup>8</sup>

Kristalni sustav	trigonski	Prostorna grupa	$R-3m$
$a/\text{Å}$	13,6750	$\alpha/^\circ$	90
$b/\text{Å}$	13,6750	$\beta/^\circ$	90
$c/\text{Å}$	14,7670	$\gamma/^\circ$	120
Volumen/ $\text{Å}^3$	2391,6	Gustoća strukture/(T/1000 $\text{Å}^3$ )	15,1

Poznat je bakrom modificiran SSZ-13 zeolitni materijal koji ima visoku hidrotermičku stabilnost pri visokim temperaturama. Cu-SSZ-13 se koristi kao katalizator za selektivnu katalitičku redukciju  $\text{NO}_x$  amonijakom uz prisutnost kisika. Pri temperaturi od 250 °C visoko je selektivan prema  $\text{N}_2$  i dušikovim oksidima uz malu koncentraciju  $\text{N}_2\text{O}$  kao nusprodukta.<sup>13,14</sup>

## 2.5. Hidrotermička sinteza

Mnogi zeoliti nastaju u sličnim reakcijskim uvjetima te je zbog toga za sintezu željenog tipa strukture potrebno paziti na množinske omjere reaktanata, čistoću kemikalija, njihov redoslijed dodavanja za vrijeme pripreme reakcijske smjese i miješanje, kiselinsko-bazne uvjete te temperaturu zagrijavanja.<sup>15</sup>

Najčešće korištena metoda za sintezu zeolita je hidrotermička sinteza koja se primarno odvija u vodenoj otopini. Voda otapa komponente reakcijske smjese do različitog stupnja, omogućava različitu pH vrijednost, ovisno o potrebama sinteze različitih zeolita, koordinira kation unutar konačnog produkta te stabilizira mikropore materijala. Otapalo je jeftino, lako dostupno i lako se reciklira. Voda može utjecati na veličinu kristala i morfologiju produkta, pa se dodaje stehiometrijski.<sup>2</sup>

Kao izvor silicija uglavnom se koriste otopine natrijevog silikata (ili drugog alkalijskog metala), precipitirani, koloidni ili dimljeni silicijev dioksid ili tetraalkilortosilikati (gdje alkil može biti metil ili etil) te prirodni silikati poput gline i kaolina. Aluminij se dodaje kao natrijev aluminat, otopina aluminijevog sulfata, aluminijev oksid, nitrat ili alkoksid. Metalni kation koji

će balansirati negativan naboj  $AlO_4$  tetraedara dodaje se u obliku hidroksida ili halogenidnih soli, kao i organski amini koji osiguravaju razvoj strukture u željenom smjeru.<sup>2</sup> Tetraedarski koordinirani aluminijski i silicijevi atomi se povezuju oko usmjerivača strukture pa tako konačna struktura zeolita ovisi o odabiru istog za sintezu. Hidrotermička sinteza zeolita se uglavnom odvija u lužnatim uvjetima koji se postižu dodatkom alkalijskih hidroksida ili halogenidnih soli. Koncentracija hidroksidnih iona utječe na brzinu reakcije.<sup>1</sup>

Reakcijska smjesa priprema se u obliku bistre otopine ili hidrogela. Redoslijed dodavanja reaktanata može utjecati na konačni produkt pa se za neke sinteze odvojeno priprema izvor silicija s lužinom i usmjerivačem strukture koji se zatim miješa i/ili zagrijava do homogenosti, a tek onda dodaje izvor aluminijski također pripremljen u smjesi s bazom i usmjerivačem strukture. Moguće je koristiti i kristalna cjepiva koja će osigurati bržu kristalizaciju te nastanak željenog produkta. Reakcijska smjesa se zagrijava na određenoj temperaturi i određeno vrijeme koje je potrebno za nastanak željenog strukturnog tipa zeolita.<sup>15</sup>

Prije zagrijavanja konačne smjese svih komponenti potrebnih za sintezu određenog tipa zeolita dobro je homogenizirati smjesu, no pretjerano miješanje može dovesti do nastanka amorfni ili neželjenih kristalnih produkata ako su zadovoljeni kristalizacijski uvjeti prije zagrijavanja reakcijske smjese. Nedovoljno miješanje reaktanata dovodi do nehomogenog rasporeda komponenti smjese i različitih nukleacijskih uvjeta u različitim dijelovima gela pa je moguć nastanak neželjenih nusprodukata.<sup>16</sup>

Omjer silicija i aluminijski u reakcijskoj smjesi često se razlikuje od omjera u konačnom produktu jer dolazi do nepotpune pretvorbe pripremljenog gela u zeolitne čestice, odnosno dio silicijevih iona ostaje neizreagiran. Nečistoće u kemikalijama i okolini mogu utjecati na pH reakcijske smjese i nastanak neželjenih nusprodukata pa tako npr. nečistoća poput kvarca u izvoru silicija može utjecati na nukleaciju i rast kristala te uzrokovati defekte u strukturi zeolita.<sup>15</sup>

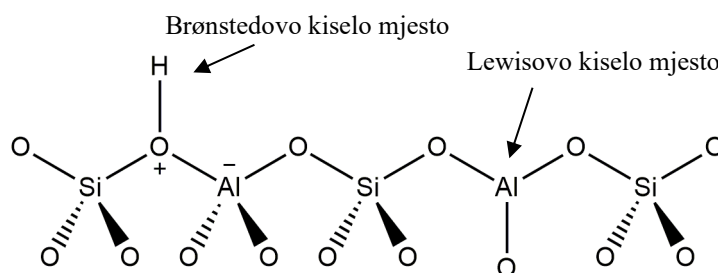
Poslijesintetska obrada pripremljenog zeolitnog materijala uključuje sušenje i žarenje koje ovisi o hidrotermičkoj i termičkoj stabilnosti dobivenog zeolita. Žarenjem se raspada organski usmjerivač strukture korišten za nastanak željenog strukturnog tipa zeolita te se oslobađa voda iz strukture. Pri tome treba paziti da odabrana temperatura ne naruši strukturu samog zeolita. Pri visokim temperaturama dolazi do dealuminacije, odnosno oslobađanja atoma aluminijski iz strukture te se mijenja i sastav dobivenog produkta.<sup>15,17</sup>



## 2.6. Kiselinska svojstva zeolita

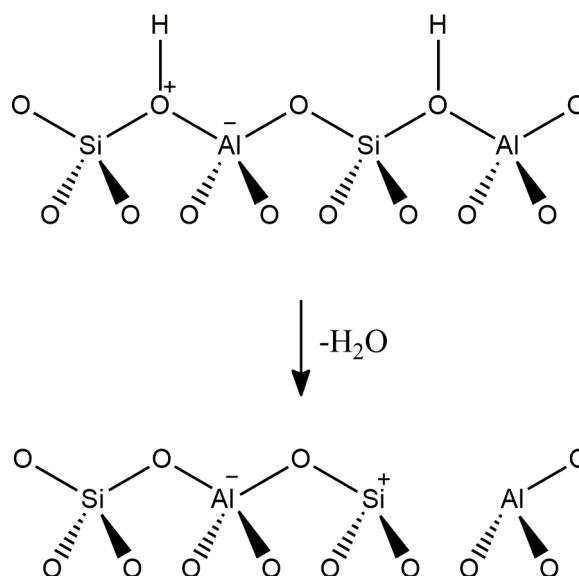
Kiselinska svojstva zeolita određuju koliko je sami zeolit primjenjiv za heterogenu katalizu. Broj, raspodjela i priroda kiselih mjesta u strukturi zeolita utječu na stupanj konverzije reakcije, prinos, selektivnost, životni vijek katalizatora i sposobnost njegove regeneracije, a kiselina mjesta ovise o strukturnom tipu zeolita i kemijskom sastavu.<sup>1</sup>

Brønstedova kiselina se definira kao tvar koja bazi donira proton, odnosno kiselina je proton donor, dok je Lewisova kiselina tvar koja može primiti elektronski par, odnosno dijeliti elektronski par s Lewisovom bazom. U zeolitima mogu biti prisutne obje vrste kiselih mjesta (slika 7). Čisto silikatni materijali su neutralni i površina im nije kiselina, ali unutar rešetke kiselina mjesta mogu se pojaviti na mjestima defekata u strukturi. Zamjenom  $\text{Si}^{4+}$  s trovalentnim kationima, npr.  $\text{Al}^{3+}$ , nastaje negativni naboj na rešetci, a u slučaju kad se višak tog negativnog naboja kompenzira protonom nastaju Brønstedova kiselina mjesta.<sup>1</sup> Kako svaki atom aluminija u strukturi uzrokuje višak negativnog naboja, jednak broj protona može biti vezan, pa tako maksimalni mogući broj Brønstedovih kiselih mjesta ovisi o omjeru  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ .<sup>18</sup> Na kiselost je moguće utjecati izomorfnom supstitucijom silicija i drugim trovalentnim atomima različitim od aluminija, ovisno o željenoj selektivnosti katalitičke reakcije u kojoj je prisutan zeolit.<sup>19</sup> Proton se veže na kisikov atom koji premošćuje atome silicija i trovalentni atom.<sup>20</sup> Lewisova kiselina mjesta nastaju na koordinativno nezasićenim kationima koji mogu primiti elektronski par.<sup>1</sup> Ovakva mjesta nalaze se na unutarnjoj površini strukturne rešetke ili izvan strukturne jedinice.<sup>21</sup>



Slika 7. Shematski prikaz Brønstedovih i Lewisovih kiselih mjesta u strukturi zeolita<sup>22</sup>

Kako većina zeolitnih materijala sadrži i Brønstedova i Lewisova kiselina mjesta, moguća je pretvorba između njih pri visokim temperaturama. Lewisovo kiselinsko mjesto nastaje kada dođe do dehidroksilacije ili dealuminacije Brønstedovog kiselog mjesta (slika 8).<sup>1</sup>

Slika 8. Pretvorba kiselih mjesta u strukturi zeolita<sup>23</sup>

Jakost kiselog mjesta ovisi o okolini u kojoj se nalazi, pa će tako biti jače kiselo mjesto što je udaljenije od drugih, odnosno ukoliko se oko nekog položaja nalazi više aluminijevih atoma u blizini, takva kisela mjesta će biti slabija. Ukoliko se radi o nekom drugom trovalentnom atomu unutar strukture, kiselost kiselih mjesta raste s elektronegativnosti danog atoma u slijedu  $Al(OH)Si > Ga(OH)Si > Fe(OH)Si > In(OH)Si > B(OH)Si$ .<sup>1</sup>

Jakost Brønstedove kiseline ovisi o deprotonacijskoj energiji. Brønstedova kisela mjesta se indirektno promatraju preko adsorbirane probne molekule koja može reagirati s kiselim mjestom. Često se promatra pomak karbonilne skupine u  $^{13}C$  NMR spektru adsorbiranog acetona, gdje veći pomak odgovara jače kiselom mjestu. Kiselost može ovisiti i o geometriji unutar strukture, odnosno veznom kutu Si–O–Al, gdje će veći vezni kut značiti i jače kiselo mjesto jer će biti potrebno manje energije za deprotonaciju.<sup>1</sup>

Zeoliti su jako dobri materijali za katalizu jer se njihova struktura može lako prilagoditi jednako kao i broj, priroda, pozicija i jačina kiselih mjesta. Stabilni su kruti katalizatori i mogu se pripremiti velike količine potrebne za industrijsku primjenu.<sup>1</sup>

## 2.7. Karakterizacija zeolita

Difrakcija rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima je vrlo jednostavna tehnika i time jedna od najčešće korištenih tehnika za identifikaciju strukturnog tipa zeolita. Usporedbom s difraktogramima već identificiranih zeolitnih materijala moguće je odrediti je li sintetiziran poznati strukturni tip ili je dobivena nova struktura koja se rješava obradom podataka dobivenih rendgenskom analizom, u kombinaciji s drugim tehnikama za potvrdu strukture. Ovom tehnikom moguća je kvantitativna analiza prisutnog kristalnog zeolitnog materijala, mogu se odrediti i prisutna onečišćenja, napredak procesa katalize, kao i promatrati utjecaj zagrijavanja uzorka na njegovu strukturu. Iz difraktograma se iščitava položaj maksimuma, njegov intenzitet i oblik. Položaj maksimuma je određen veličinom i oblikom jedinične ćelije. Svaki strukturni tip zeolita ima jedinstvenu jediničnu ćeliju i jedinstven položaj pikova. Intenziteti refleksa određeni su vrstom atoma i njihovim položajem te tako dobijemo informaciju o kemijskom sastavu i položaju atoma unutar jedinične ćelije. U šupljinama zeolita često su adsorbirane molekule vode pa se prije analize rendgenskim zrakama uzorci suše kako voda u strukturi ne bi utjecala na difraktogram. Širina i oblik maksimuma daje informacije o kvaliteti i veličini kristala. Uzorci s malim kristalima s više deformacija imat će šire reflekske, a dobiveni rezultati mogu se potvrditi analiziranjem uzorka pretražnom elektronskom mikroskopijom.<sup>24</sup>

Elektronska mikroskopija koristi se za morfološku i strukturnu analizu zeolitnih uzoraka (TEM, transmisijska elektronska spektroskopija; SEM, pretražna elektronska mikroskopija). SEM je vrlo jednostavna tehnika jer nije potrebna posebna priprema uzorka za analizu. Detektirani signal nastao odbijanjem elektrona od površine kristala stvara efekt „sjene“ te se iz same slike interpretira morfologija kristala uzorka. U kombinaciji sa SEM tehnikom koristi se i EDS (energijski disperzivna spektroskopija rendgenskih zraka) koja omogućava kvalitativnu identifikaciju onečišćenja u uzorku temeljeno na kemijskom sastavu.<sup>24</sup> Uz mikroskopiju koristi se i metoda raspršenja laserske svjetlosti za određivanje raspodjele veličine čestica.<sup>25</sup>

Infracrvena spektroskopija (IR) i spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) koriste se za određivanje kiselih mjesta unutar strukture zeolita i same mreže atoma u strukturi. U srednjem području infracrvenog zračenja ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) dolazi do različitih vrsta vibracija i time apsorpcijske vrpce daju informacije o strukturi i funkcionalnim skupinama u uzorku. Infracrveni spektri mogu mjeriti transmisiju, difuznu refleksiju, prigušenu totalnu unutarnju refleksiju (ATR) i emisiju zračenja. Zeoliti mogu imati velike apsorpcijske vrpce i značajno raspršenje infracrvenog zračenja, ovisno o veličini čestica, što smanjuje količinu radijacije koja

dolazi do detektora. Zato se pri snimanju transmisije uzimaju vrlo tanki slojevi uzorka (približno 0,1 mm) ili se priprema smjesa uzorka i materijala koji ne apsorbira infracrveno zračenje (na primjer KBr pastila). Za snimanje difuzne refleksije priprema uzorka je vrlo jednostavna, ali metoda nije pogodna za kvantitativnu analizu uzorka. Količina difuzno reflektirane svjetlosti ovisi o indeksu refrakcije uzorka, veličini čestica, gustoći pakiranja i hrapavosti površine. Za određivanje kiselih mjesta adsorbiraju se slabe kiseline ili baze na uzorak što utječe na promjenu vrpce u spektru. Adsorpcijom ugljikovog(II) oksida ili dušikovog(II) oksida mogu se dobiti informacije o oksidacijskom stanju i položaju metalnih atoma u strukturi zeolita. U infracrvenom spektru u području valnih brojeva između 1400 i 400  $\text{cm}^{-1}$  nalaze se vibracijske vrpce koje daju informacije o strukturi analiziranog uzorka. Flanigen, Khatammi i Szymanski su prvi koristili srednje infracrveno područje za identifikaciju strukturnih jedinica zeolitnih materijala. U spektru su vidljivi vibracijski modovi veza unutar tetraedara neovisni o strukturi te vanjskih veza između tetraedara ovisni o strukturi materijala (tablica 4). Frekvencija ovih vrpce ovisi i o omjeru silicija i aluminija u strukturi.<sup>24</sup>

Tablica 4. Vibracijske vrpce u zeolitima<sup>24</sup>

Vibracijski mod	Frekvencija/ $\text{cm}^{-1}$
<b>Unutarnji tetraedri</b>	
Asimetrično istezanje	1250 – 950
Simetrično istezanje	720 – 650
T–O savijanje	500 – 420
<b>Vanjske veze</b>	
Dupli prstenovi	650 – 500
Šupljine	420 – 300
Simetrično istezanje	820 – 750
Asimetrično istezanje	1150 – 1050

Infracrvena spektroskopija je dobra metoda i za identifikaciju prstenova u strukturi. Newsam i suradnici su za karakterizaciju zeolita beta kombinirali infracrvenu spektroskopiju, TEM, difrakciju rendgenskih zraka te su uočene vrpce u IR spektru pri 1232 i 560  $\text{cm}^{-1}$  ukazale na postojanje peteročlanih prstenova u strukturi. Neki vibracijski modovi su osjetljivi na količinu atoma aluminija u strukturi jer se zamjenom atoma silicija mijenja vezni kut T–O–T (gdje je T

središnji atom tetraedra). Aluminij je u usporedbi s atomom silicija veličinom manji i manje gustoće naboja te dolazi do pomicanja vrpce asimetričnog ( $1100 - 980 \text{ cm}^{-1}$ ) i simetričnog ( $800 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) T–O–T istezanja prema manjim valnim brojevima ukoliko je više atoma aluminija u strukturi. Omjer aluminija i silicija jednako utječe i na vibracijske modove duplih četveročlanih i šesteročlanih prstenova. Uz infracrvenu spektroskopiju, provodi se i  $^{29}\text{Si}$  i  $^{27}\text{Al}$  NMR analiza za potvrdu dobivenih rezultata.<sup>24</sup> Određivanje omjera množine silicija i aluminija u strukturi zeolita provodi se i elementnom analizom primjerice metodom atomske apsorpcijske spektroskopije.<sup>25</sup>

Termogravimetrijskom analizom određuje se temperatura desorpcije molekula i raspada uzorka. Različiti strukturni tipovi zeolita imaju različite adsorpcijske kapacitete te se TGA analizom uočava opadanje mase uzorka ovisno o temperaturi desorpcije molekula. U strukturi zeolita najčešće se nalaze molekule vode koje isparavaju pri 100 do 200 °C. Za sintezu zeolita koriste se različiti organski usmjerivači strukture čiji se raspad također može uočiti na TGA krivulji.<sup>24</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za sintezu i analizu zeolitnih materijala tipa SSZ-13 korištene su komercijalno dostupne kemikalije (tablica 5) uz destiliranu i deioniziranu vodu pripremljenu u laboratoriju.

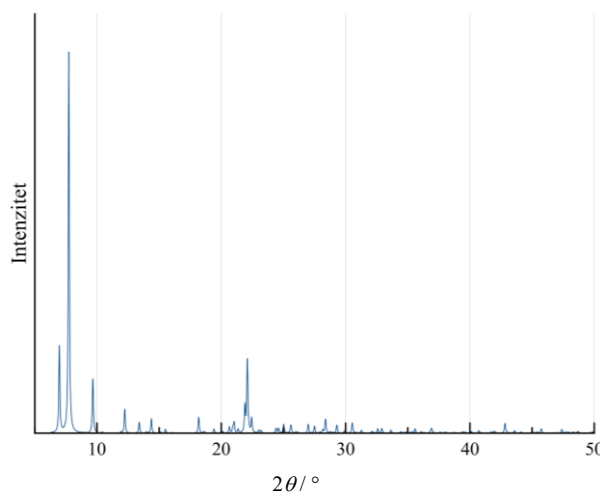
Tablica 5. Popis korištenih kemikalija

Kemikalija	Proizvođač	Sastav
aluminijev hidroksid	Fluka	$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50 - 57 \%$
amonijev klorid	Kemika	$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$
bakrov(II) acetat	Kemika	$c(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
kalijev hidroksid	Kemika	$w(\text{KOH}) \geq 85 \%$
kalijev klorid	Kemika	$w(\text{KCl}) \geq 99,5 \%$
natrijev aluminat	Riedel de Haen	$w(\text{NaAlO}_2) = 54 - 56 \%$
natrijev hidroksid	Gram Mol	$w(\text{NaOH}) \geq 99 \%$
N,N,N-trimetil-1-adamantilamonijev hidroksid	Sachem	$w(\text{TMAOH}) = 20 \%$
silicijev dioksid (dimljeni)	Sigma-Aldrich	$w(\text{SiO}_2) = 99,8 \%$
tetraetilamonijev hidroksid	Sigma-Aldrich	$w(\text{TEAOH}) = 35 \%$

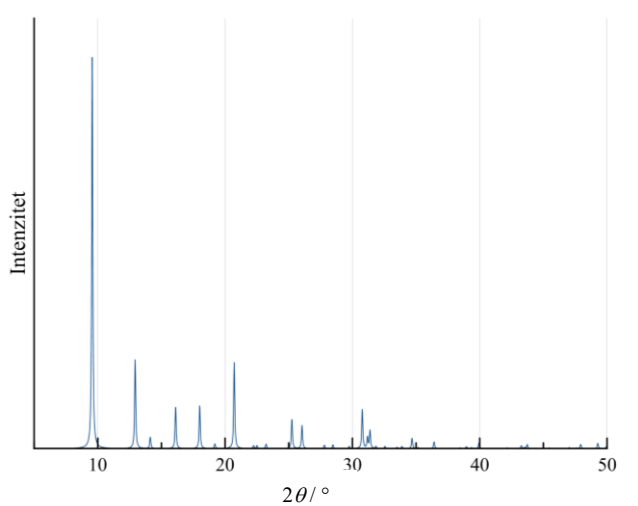
### 3.2. Instrumentne metode

Plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (FAAS) određen je sadržaj silicija i aluminijska u dobivenim uzorcima. Mjerenja su provedena na spektrometru PerkinElmer Aanalyst 200 u plamenu smjese zraka, acetilena i dušikova(I) oksida. Pripravljene su standardne otopine silicija i aluminijska korištene za kalibraciju uređaja. Odvagano je 50 mg dobivenih uzoraka koji su zatim otopljeni u 0,5 mL zlatotopke (volumnog omjera  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$ ) te je dodano 3 mL fluorovodične kiseline. Uzorak je zagrijavan, a zatim je dodano 10 mL deionizirane vode i 2,8 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Tikvica s pripremljenom otopinom je nadopunjena deioniziranom vodom do 100 mL.

Difrakcija rendgenskih zraka na praškastim uzorcima mjerena je na uređaju Malvern PANalytical Aeris koristeći  $\text{Cu K}\alpha$  zračenje u području  $2\theta$  kutova od  $5^\circ$  do  $50^\circ$  s korakom od  $0,0027^\circ$  uz vrijeme zadržavanja od 7,395 s, napon od 40 kV te struju od 7,5 mA. Dobiveni difraktogrami analizirani su u programu X'Pert Data Viewer i uspoređeni s tipičnim difraktogramima zeolitnih materijala strukturnog tipa CHA i BEA generiranim pomoću programa Mercury 4.2.0 (slike 9 i 10).



Slika 9. Izračunati difraktogram zeolitnog materijala tipa BEA<sup>7</sup>



Slika 10. Izračunati difraktogram zeolitnog materijala tipa CHA<sup>8</sup>

Za snimanje spektara infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) korišten je spektrometar PerkinElmer System 2000, uz zadano područje valnih brojeva od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Korišten je elektronski mikroskop JEOL 7000 za promatranje morfologije čestica. Analiza je provedena pod naponom od 20 kV, te je korišteno uvećanje 1000 i 5000 puta.

Raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima (engl. *low-angle laser light scattering*, LALLS) određena je raspodjela veličina čestica na uređaju Malvern PANalytical Mastersizer 2000 opremljenim Hydro 2000S jedinicom za raspršivanje uzorka. Snimano je pri sobnoj temperaturi u vodenom mediju. Rezultati su prikupljeni i obrađeni u programu Mastersizer 2000. Prikazat će se raspodjela veličine čestica po volumenu ( $D_V$ ) te raspodjela veličine čestica po broju ( $D_N$ ).

Za termogravimetrijsku analizu korišten je uređaj PerkinElmer STA6000. Prilikom analize korišten je lončić od aluminijskoga oksida. Uzorak je zagrijavan u struji zraka od 40 do 800  $^{\circ}\text{C}$ , a zadana brzina zagrijavanja bila je 5  $^{\circ}\text{C}$  po minuti. Dobiveni termogrami analizirani su u programu MagicPlot Student 2.5.1.

UV/Vis spektroskopija provedena je na uređaju Thermo Scientific Evolution spektrofotometru. Korištena je metoda Kubelka – Munk, uz područje valne duljine od 190 do 1100 nm u intervalima od 1 nm te integracijsko vrijeme 0,10 s. Spektri su prikupljeni u programu Thermo INSIGHT 2.5.92 te su podaci vizualizirani u programu MagicPlot Student 2.5.1.



### 3.3. Priprava zeolita beta

Zeolit beta pripremljen je hidrotermičkom sintezom u autoklavima od nehrđajućeg čelika s teflonskom oblogom. Odvojeno su pripremljene smjese tetraetilamonijevog hidroksida, kalijevog klorida i vode u koju je dodan dimljeni silicijev dioksid te vodena otopina kalijevog hidroksida i natrijevog aluminata (tablica 6). Otopina kalijevog hidroksida i natrijevog aluminata dodana je u suspenziju dimljenog silicijevog dioksida, reakcijska smjesa je miješana pomoću magnetske mješalice do homogenog stanja te je prebačena u autoklave. Reakcijska smjesa je zagrijavana u konvekcijskoj peći 7 dana pri temperaturi od 150 °C.

Uzorak je ispran u destiliranoj vodi pomoću centrifuge do neutralnog pH i potom žaren 6 h pri 550 °C kako bi se uklonio organski usmjerivač strukture. Provedena je ionska zamjena dobivenog produkta u otopini amonijevog klorida ( $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a zatim je materijal žaren 6 h pri temperaturi od 450 °C pomoću temperaturnog programa uz prethodno zagrijavanje do te temperature u trajanju od 6 h u svrhu prevođenja uzorka u vodikovu formu (H-forma).

Tablica 6. Odvage kemikalija korištenih za sintezu zeolita strukturnog tipa BEA

Kemikalija	Masa/g
<b>1. smjesa</b>	
H <sub>2</sub> O	9,32
TEAOH	20,48
KCl	0,30
<b>2. smjesa</b>	
H <sub>2</sub> O	4,00
KOH	0,07
NaAlO <sub>2</sub>	0,36
SiO <sub>2</sub>	5,91

### 3.4. Priprava zeolita SSZ-13

Zeolit SSZ-13 strukturnog tip CHA dobiven je interzeolitnom pretvorbom zeolita beta uz prisutnost TMAOH kao usmjerivača strukture i izvora hidroksidnih iona te kalijevog, odnosno natrijevog hidroksida koji je osigurao lužnate reakcijske uvjete. Pripremljeni su zeoliti

različitih množinskih udjela usmjerivača strukture i baze (tablica 7). Sinteza se odvijala u autoklavima od nehrđajućeg čelika s teflonskom oblogom u konvekcijskoj peći 11 dana pri 150 °C.

Tablica 7. Reakcijske smjese za pripravu materijala SSZ-13

Uzorak	Množinski omjeri komponenata u sintezi
A1	1 SiO <sub>2</sub> : 0,0333 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,25 KOH : 0,25 TMA <sub>4</sub> OH : 15 H <sub>2</sub> O
A2	1 SiO <sub>2</sub> : 0,0333 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,125 KOH : 0,125 TMA <sub>4</sub> OH : 15 H <sub>2</sub> O
A3	1 SiO <sub>2</sub> : 0,0333 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,25 NaOH : 0,25 TMA <sub>4</sub> OH : 15 H <sub>2</sub> O
A4	1 SiO <sub>2</sub> : 0,0333 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,125 NaOH : 0,125 TMA <sub>4</sub> OH : 15 H <sub>2</sub> O

Nakon hlađenja, dobiveni materijal je odvojen od matičnice, ispran do neutralnog pH raspršivanjem u destiliranoj vodi uz taloženje centrifugiranjem. Uzorak je osušen, a zatim zagrijavan 6 h do temperature od 550 °C pomoću temperaturnog programa, te žaren još 6 h pri toj temperaturi. Nakon žarenja provedena je ionska zamjena u otopini amonijevog klorida koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. Dobivena amonijeva forma zeolita SSZ-13 prevedena je u H-formu ponovnim žarenjem uz temperaturni program zagrijavanja 6 h do 450 °C te je žarena još 6 h pri toj temperaturi.

Na dobivenim uzorcima provedena je i ionska zamjena s bakrovim ionima kako bi nastao zeolitni materijal Cu-SSZ-13. Kao izvor bakrovih iona korišten je bakrov(II) acetat koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>.

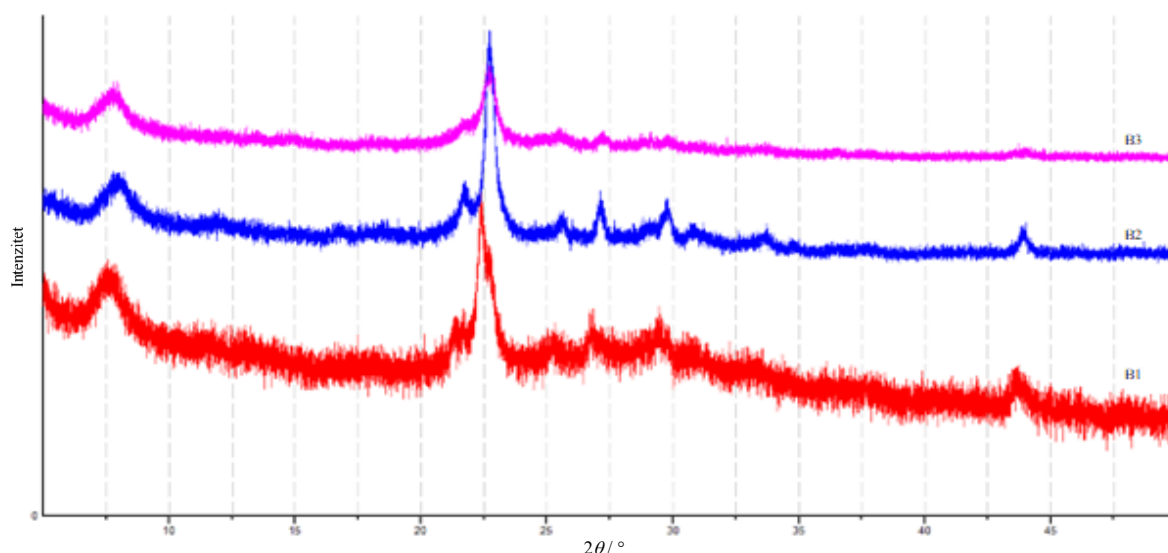
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Dobiveni uzorci zeolitnih materijala beta otopljeni su prema opisanom postupku i analizirani plamenom apsorpcijskom spektroskopijom (FAAS) kako bi im se odredio elementni kemijski sastav. Dobiveni omjeri množina silicija i aluminijska prikazani u tablici 8 pokazuju kako dva sintetizirana uzorka zeolita beta pripadaju skupini visokosilikatnih zeolitnih materijala.

Tablica 8. Elementni sastav uzoraka beta zeolita s određenim omjerom  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$

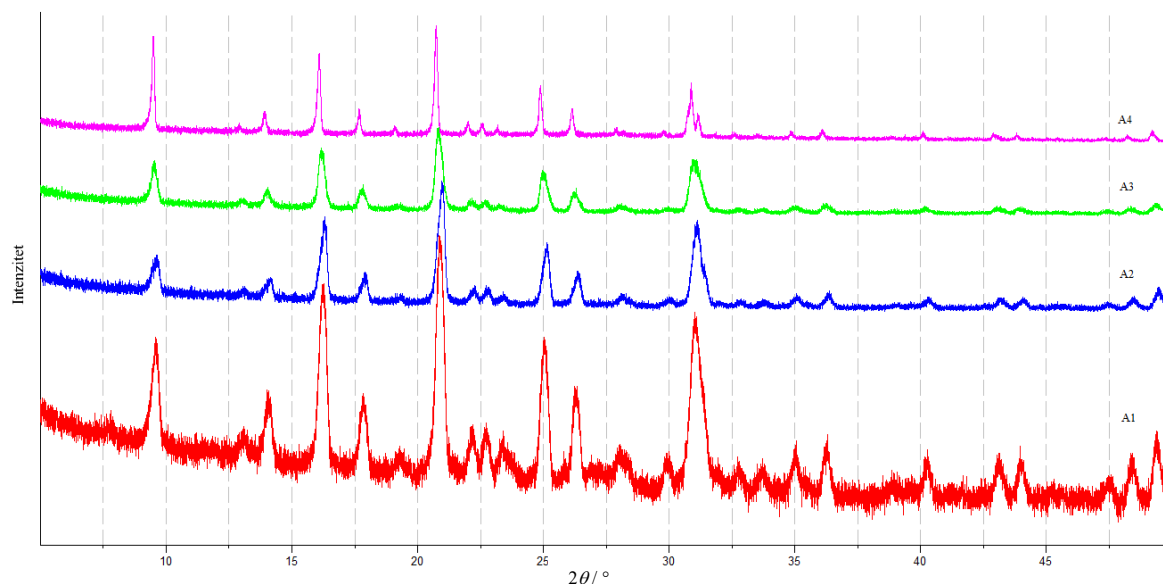
Uzorak	$\gamma(\text{Si})/\mu\text{g mL}^{-1}$	$\gamma(\text{Al})/\mu\text{g mL}^{-1}$	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$
beta 1	61,71	3,45	17,18
beta 2	79,42	1,55	49,22

Provedena je analiza sintetiziranog zeolitnog materijala beta difrakcijom rendgenskih zraka te je usporedbom dobivenih difraktograma s literaturnim podacima dokazano da je dobiven željeni strukturni tip (slika 11).



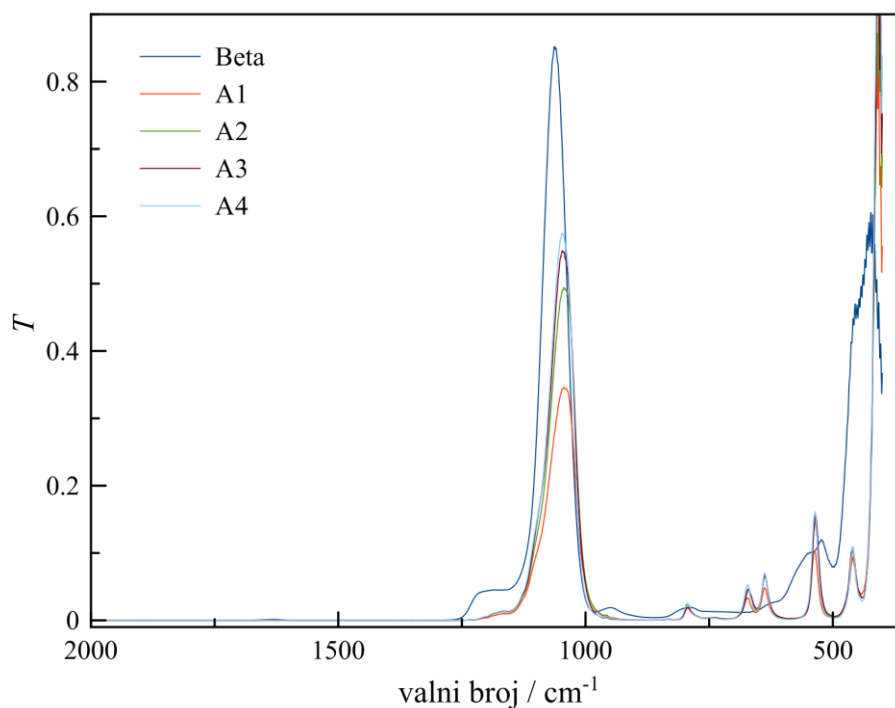
Slika 11. Difraktogrami pripremljenih uzoraka zeolitnog materijala beta; B1 – B3 pripremljeni prema tablici 6

Prikupljeni su i difraktogrami dobivenih uzoraka A1 – A4 te usporedbom s literaturnim podacima vidljivo je da su dobiveni zeoliti strukturnog tipa CHA (slika 12). Za kabazit su karakteristični maksimumi pri vrijednostima  $2\theta$  kutova oko  $9,40^\circ$ ,  $20,40^\circ$  te  $30,40^\circ$ .



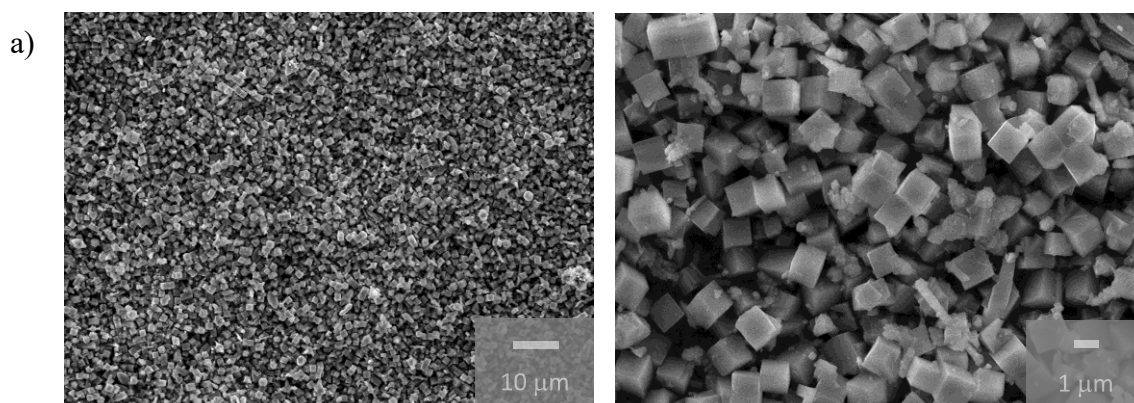
Slika 12. Difraktogrami pripremljenih uzoraka A1 – A4

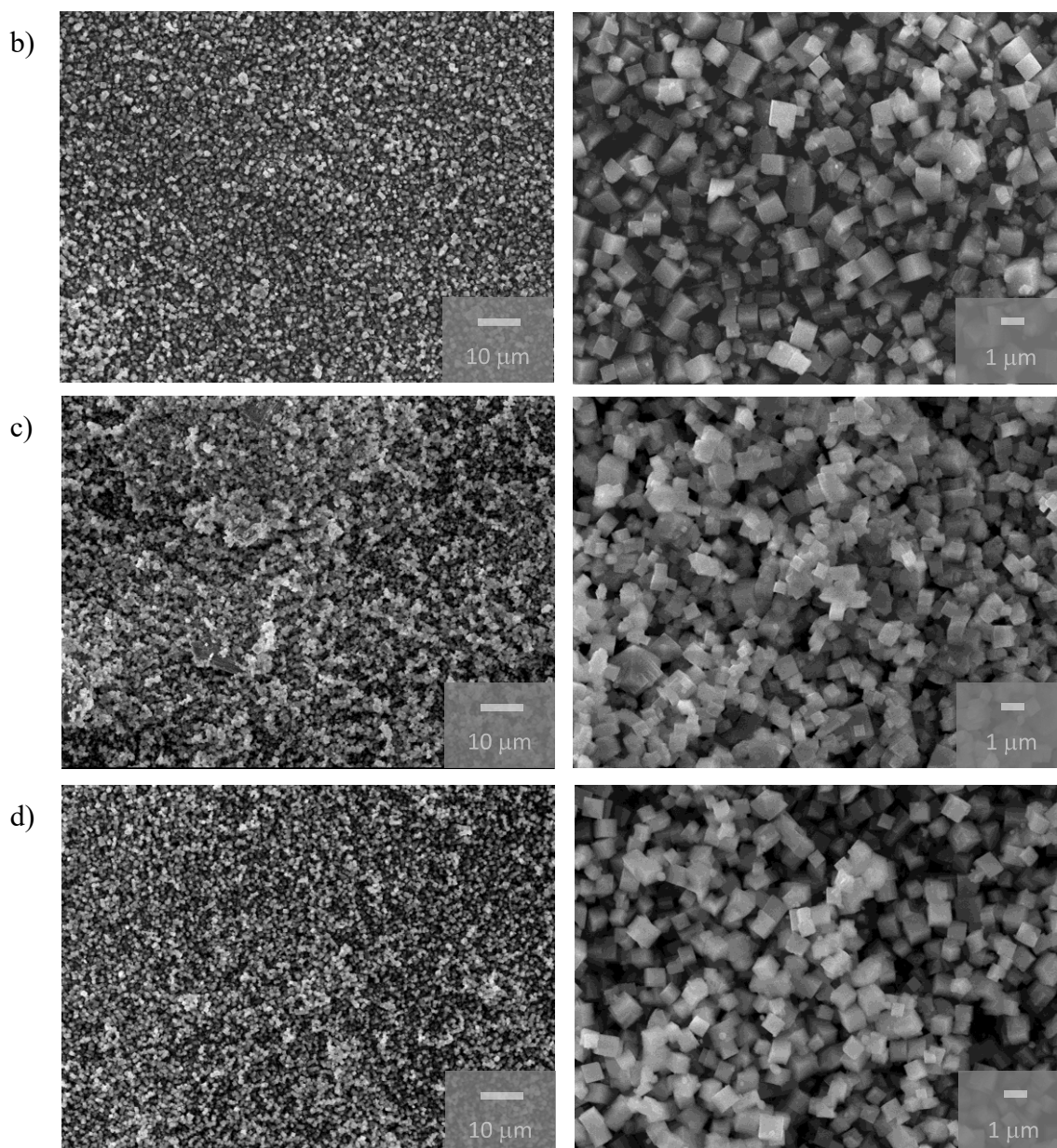
Snimljeni su IR spektri pripremljenog zeolita beta i uzoraka zeolitnog materijala SSZ-13 te je vidljiva razlika u njihovoj strukturi (slika 13). Vrpce zeolita beta oko  $550\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost peteročlanih prstenova koje zeoliti strukturnog tipa CHA nemaju u strukturi.<sup>26</sup>



Slika 13. IR spektri sintetiziranog zeolita beta te uzoraka A1 – A4

Pripravljene materijali SSZ-13 analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom u različitim stanjima poslijesintetske obrade (slika 14). Kristali su pojedinačni i kubične su morfologije s izraženim bridovima. Vrlo mali je stupanj sraslosti, a nešto veći broj sraslaca vidljiv je u uzorcima A1 i A3, tj. kod uzoraka s najvećom koncentracijom hidroksidnih iona. Kod uzorka A1 je zamjetna prisutnost manjih čestica nepravilnog oblika. U ostalim uzorcima je opaženo manje takvih čestica.<sup>27</sup>

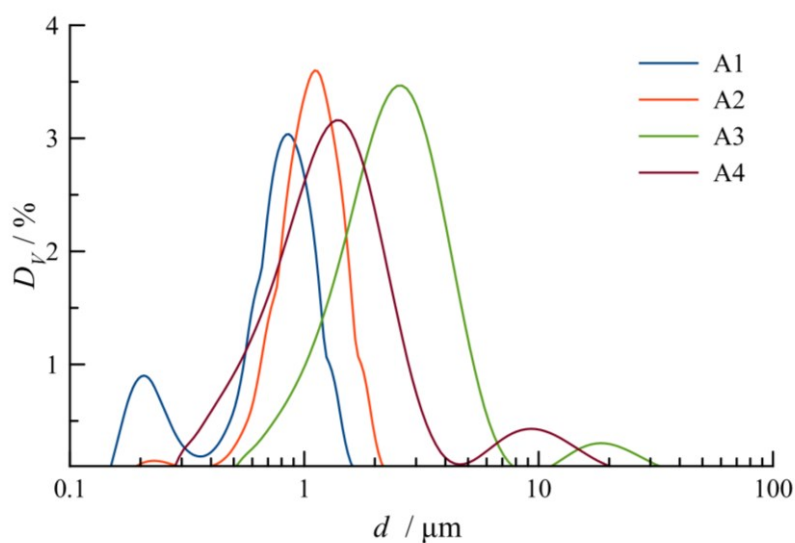




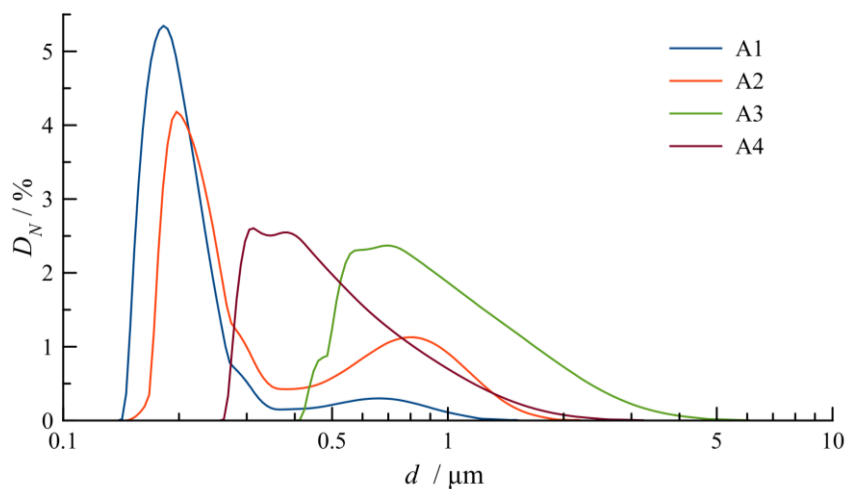
Slika 14. Mikrografije uzoraka dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom (uvećanje 1000x lijevo i 5000x desno); a) uzorak A1; b) uzorak A2 nakon žarenja pri 550 °C; c) uzorak A3 nakon žarenja pri 550 °C; d) H-forma uzorka A4.

Određena je raspodjela veličina čestica po volumenu i broju u dobivenim uzorcima raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima. Prema krivuljama raspodjele veličina čestica po volumenu (slika 15), u svim analiziranim uzorcima raspodjela je bimodalna. Veličine čestica uzorka A1 nalaze se u rasponu 0,121 – 2,096 μm, čestica uzorka A2 od 0,144 do 2,698 μm, čestica uzorka A3 od 0,376 do 50,353 μm, te čestica uzorka A4 od 0,221 do 28,904 μm.

Općenito su čestice prva dva uzorka (pripravljena u prisutnosti  $K^+$ ) manje veličine, intenziteti prvih modova (maksimum koji se nalazi pri manjim vrijednostima veličina čestica) su im manji i nalaze se pri manjim vrijednostima veličine čestica. Ostala dva uzorka (pripravljena u prisutnosti  $Na^+$ ) imaju druge modove (maksimum koji se nalazi pri većim vrijednostima veličina čestica) manjeg intenziteta i kod većih čestica. Krivulje raspodjele veličine čestica po broju (slika 16) su također bimodalne za sva četiri pripravljena uzorka. Čestice imaju veličinu čestica u rasponu 0,115 – 1,365  $\mu m$  za uzorak A1, 0,127 – 2,096  $\mu m$  za uzorak A2, 0,340 – 5,897  $\mu m$  za uzorak A3 te 0,210 – 3,060  $\mu m$  za uzorak A4. U uzorcima A1 i A2 opažena je manja veličina čestica nego u uzorcima A3 i A4, tj. u sustavima s KOH nego s NaOH. Uzorci A3 i A4 imaju širu raspodjelu veličine čestica i razlika u modovima nije tako jasno izražena kao u slučaju prva dva uzorka. Ova mjerenja upućuju na zaključak da u proučavanim sustavima KOH vodi do nastanka čestica manjih veličina nego u slučaju NaOH iste koncentracije.<sup>28</sup>



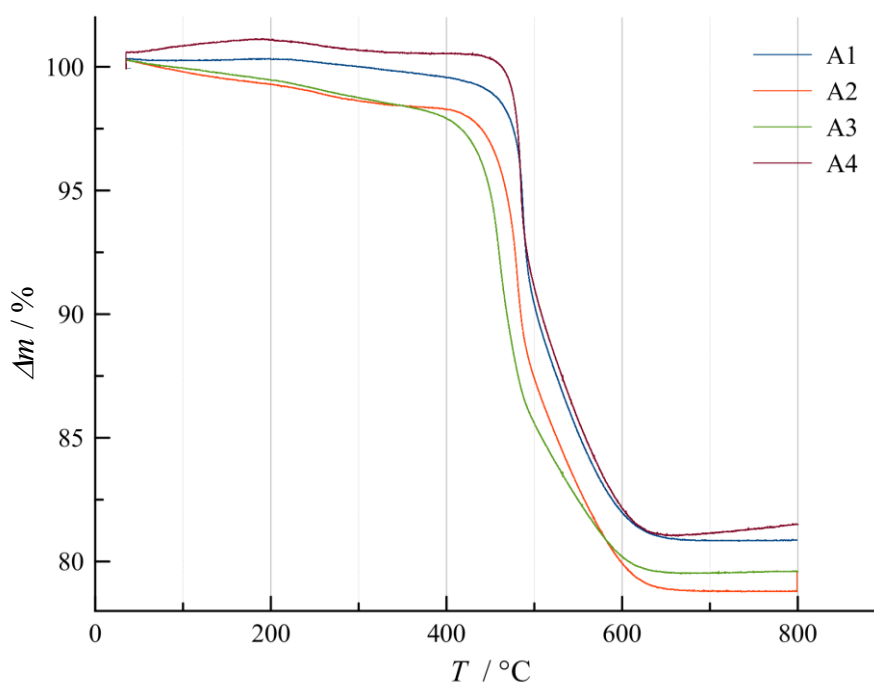
Slika 15. Krivulje raspodjele veličine čestica po volumenu za pripravljene SSZ-13 materijale



Slika 16. Krivulje raspodjele veličine čestica po broju za pripravljene SSZ-13 materijale

Termogravimetrijska analiza izvedena je u rasponu temperatura od 40 do 800 °C u struji kisika, a vidljiva su dva koraka krivulje (slika 17). Najprije dolazi do desorpcije vode od 40 °C do 270 °C, a zatim slijedi raspad kationa organskog usmjerivača strukture  $\text{TMAda}^+$  u rasponu temperatura od 400 °C do 600 °C (tablica 9). Derivatne termogravimetrijske krivulje pokazuju temperature najbržeg gubitka mase te je vidljivo kako se raspad organskog usmjerivača strukture događa u jednom koraku (slika 18).<sup>29</sup>

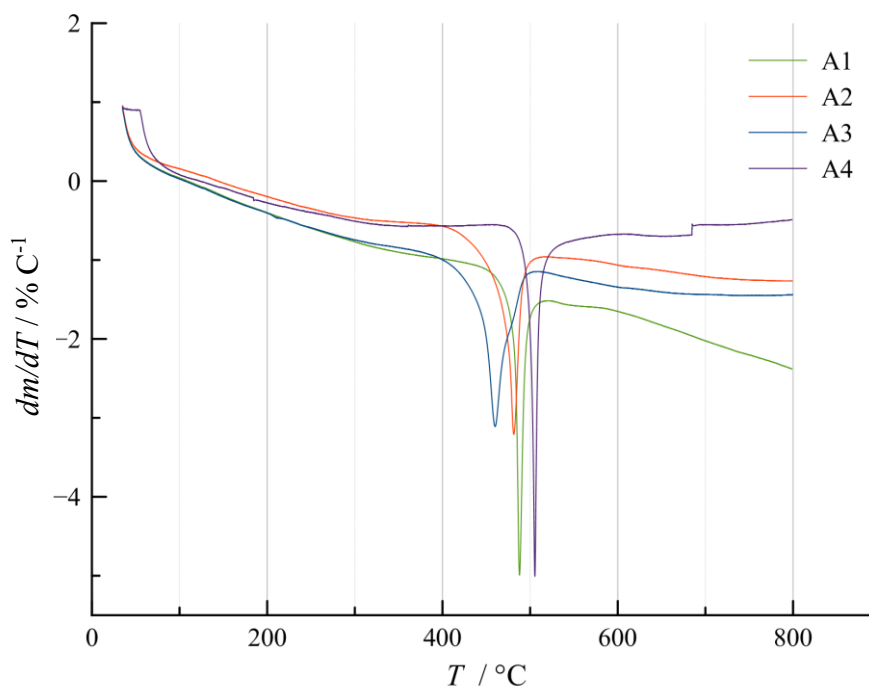




Slika 17. Termogravimetrijske krivulje uzoraka zeolitnih materijala SSZ-13

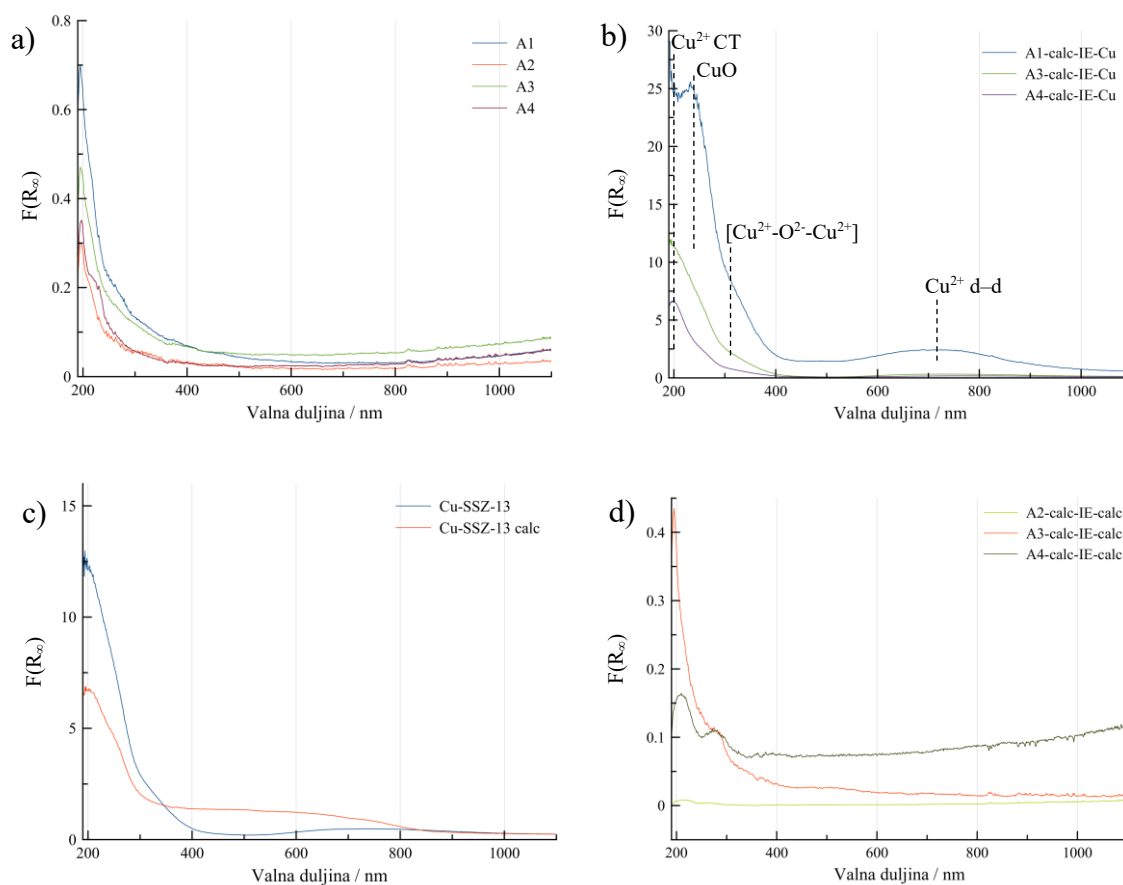
Tablica 9. Maseni udjeli vode i organskog usmjerivača strukture u uzorcima A1 – A4 dobiveni termogravimetrijskom analizom

Uzorak	$w(\text{H}_2\text{O})/\%$	$w(\text{TMA}^+)/\%$
A1	0,50	18,68
A2	1,83	19,38
A3	1,78	18,83
A4	0,56	19,35



Slika 18. Derivatne termogravimetrijske krivulje uzoraka zeolitnih materijala SSZ-13

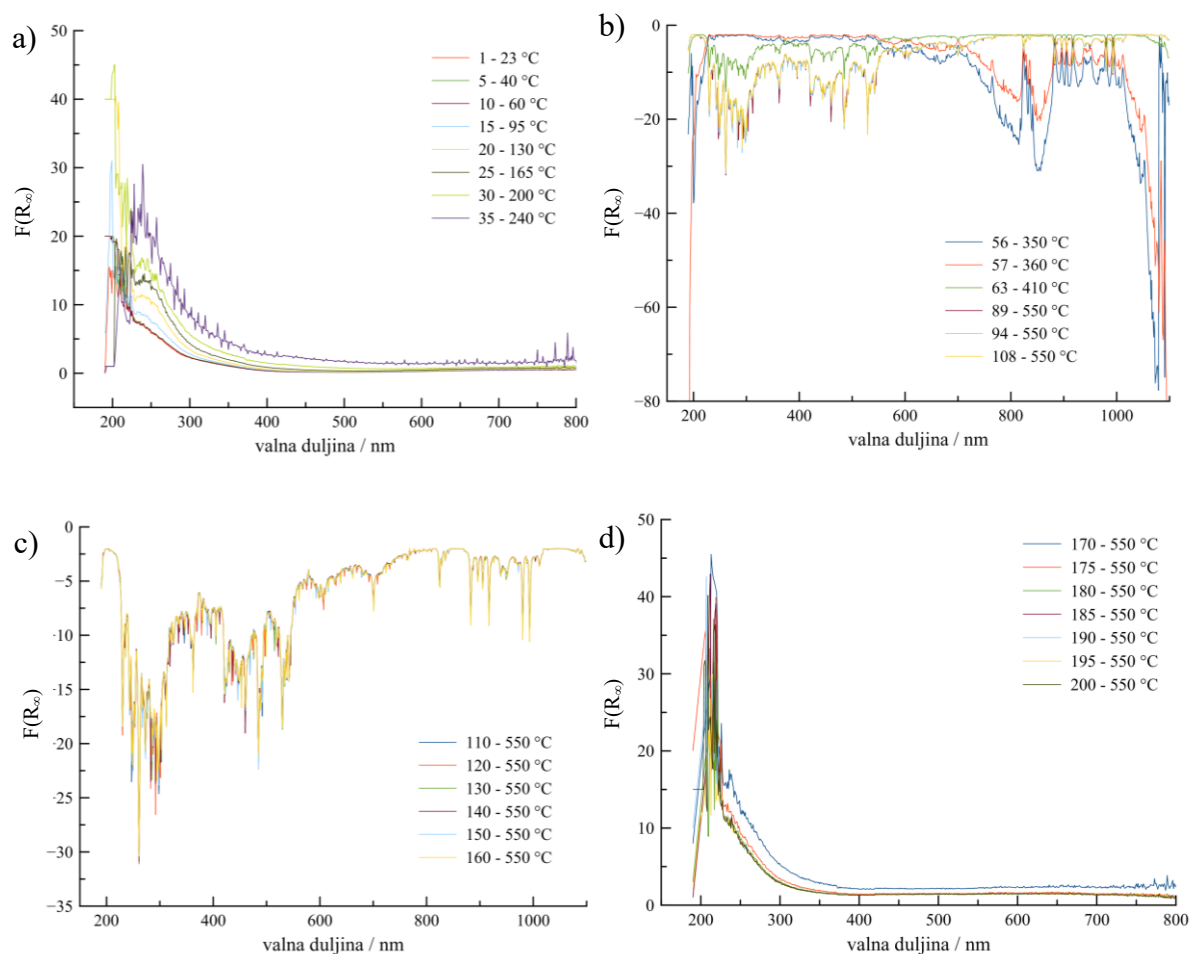
Prilikom snimanja UV/Vis spektara korištena je Kubelka – Munk metoda koja ima nekoliko pretpostavki. Prema metodi, uzorak je ravni sloj konačne debljine te beskonačne širine i dužine. Osvjetljenje uzorka je savršeno difuzno i homogeno na površini. Jedina interakcija svjetlosti s uzorkom su apsorpcija i raspršenje, dok se polarizacija i fluorescencija zanemaruju. Uzorak je homogen i izotropan i ne pojavljuju se refleksi vanjske ili unutarnje površine.<sup>30</sup> UV/Vis spektar za pripravljene uzorke A1 – A4 (slika 19a) odgovara tvarima bijele boje. Na spektrima uzoraka zamijenjenih bakrom vidljiva je vrpca oko 200 nm koja odgovara prijenosu naboja (engl. *charge transition*, CT) s kisikovog atoma na bakrov kation (slika 19b). Dodatna vrpca koja se pojavljuje pri oko 240 nm dokaz je prisutnosti CuO vrste, dok se ona iznad 300 nm odnosi na oligomerne lance  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}$ . Široka vrpca između 600 i 800 nm odgovara  $d \rightarrow d$  prijelazu  $\text{Cu}^{2+}$  kationa. Žarenjem sintetiziranog zeolitnog materijala SSZ-13 dolazi do promjene bakrovih vrsta unutar šupljina zeolita (slika 19c). Snimljeni spektri nakon žarenja pri 550 °C, ionske zamjene te ponovnog žarenja pri 450 °C uzoraka A2, A3 i A4 (slika 19d) prikazuju kako takva poslijesintetska obrada uzoraka utječe na elektronsku strukturu uzoraka i moguću dealuminaciju. Vidljiva je i razlika u intenzitetima maksimumima s obzirom na prisutnost kalijevih kationa u slučaju uzorka A2 te natrijevih kationa u uzorcima A3 i A4.<sup>31</sup>



Slika 19. UV/Vis spektri za a) sintetizirane uzorke A1 – A4; b) sintetizirane Cu-SSZ-13 materijale; c) sintetizirani Cu-SSZ-13 materijal (snimljen uzorak A3 te nakon žarenja pri 550 °C); d) uzorke A2, A3 i A4 nakon poslijesintetske obrade žarenjem i ionskom zamjenom

Za pripravljeni Cu-SSZ-13 materijal snimljeno je 200 UV/Vis spektara tijekom 6 h zagrijavanja, a ovdje su prikazani odabrani spektri (slika 20). Najprije je uzorak zagrijavan od sobne temperature (23 °C) do 550 °C s postavljenim temperaturnim programom zagrijavanja 3 °C u minuti, a zatim je do kraja snimanja održavana postignuta temperatura od 550 °C. Time je provedeno *in situ* žarenje i praćenje promjene bakrovih vrsta u strukturi. Prije mjerenja snimljen je spektar standarda  $\text{BaSO}_4$  samo pri sobnoj temperaturi te je moguće zbog toga došlo do pomaka krivulja u negativnom dijelu spektra pri višim temperaturama (slike 20b i c). Vidljiva je šira vrpca pri 250 nm koja zagrijavanjem uzorka do 240 °C (slika 20a) postaje sve većeg intenziteta, a ista ta vrpca je uža i manjeg intenziteta kod spektara snimljenim pri 550 °C (slika 20d). Pojava ove vrpce ukazuje na prisutnost vrste CuO u žarenom uzorku. Usporedbom

sa snimljenim Cu-SSZ-13 materijalom prije i poslije žarenja pri 550 °C (slika 19c) uočava se jednaka razlika u spektrima ovisno o temperaturnoj obradi uzorka.



Slika 20. UV/Vis spektri snimljeni tijekom zagrijavanja Cu-SSZ-13 materijala (krivulje su označene brojem snimljenog ciklusa i temperaturom pri kojoj je snimljen spektar)

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu pripremljen je visokosilikatni zeolitni materijal strukturnog tipa BEA te je njegovom interzeolitnom pretvorbom dobiven visokosilikatni zeolitni materijal SSZ-13 strukturnog tipa CHA. Sintetizirana su 4 različita uzorka zeolitnih materijala SSZ-13 variranjem množinskih omjera organskog usmjerivača strukture TMAdaOH i alkalijskog kationa, koristeći natrijev ili kalijev hidroksid. Svojstva pripremljenih materijala su mjerena metodom difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima, infracrvenom spektroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom, dinamičkim raspršenjem svjetlosti, UV/Vis spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom. Određen je omjer silicija i aluminija plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.

Kristali materijala SSZ-13 za kojeg je u sintezi korišten natrijev hidroksid su veći od kristala materijala sintetiziranog s kalijevim hidroksidom. Smanjivanje koncentracije organskog usmjerivača strukture nije utjecalo na nastanak željenog strukturnog tipa zeolita. Bakrom modificirani SSZ-13 materijal nastao je ionskom zamjenom H-forme sintetiziranog SSZ-13 zeolitnog materijala. UV/Vis spektroskopijom su identificirane različite bakrove vrste prisutne u materijalima Cu-SSZ-13 u različitim stupnjevima obrade.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

ATR – prigušena totalna refleksija

CT – prijenos naboja

$d$  – promjer čestica

$D_N$  – raspodjela veličina čestica po broju

dTG – derivativna termogravimetrija

$D_V$  – raspodjela veličina čestica po volumenu

EDS – energijski disperzivna rendgenska spektroskopija

FAAS – plamena atomska apsorpcijska spektroskopija

IR – infracrvena

IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

IZA – *International Zeolite Association*, Međunarodna zeolitna udruga

LALLS – raspršenje laserske svjetlosti pri niskim kutovima

MTO – pretvorba metanola u alkene

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

$\text{NO}_x$  – dušikovi oksidi

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

TEM – transmisijska elektronska spektroskopija

TGA – termogravimetrijska analiza

TMA $\text{da}^+$  – N,N,N-trimetil-1-adamantilamonijev kation

TMA $\text{daOH}$  – N,N,N-trimetil-1-adamantilamonijev hidroksid

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. Palčić i V. Valtchev, *Appl. Catal. A: Gen.* **606** (2020) 117795
2. E. M. Flanigen, R. W. Broach, S. T. Wilson, i S. Kulprathipanja (ur.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, str. 1–26.
3. <http://www.iza-structure.org/> (datum pristupa 25.8.2022.)
4. J. P. Coulomba, N. Floqueta, *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*, Elsevier Science, Paris, 2008, str. 757–985.
5. Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. A. Camblor, M. Diaz-Cabañas, K. Hiraga, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 5370–5371.
6. N. Martínez, C. Paris, P. N. R. Vennestrømb, J. R. Thøgersenb, M. Moliner, A. Corma, *Appl. Catal. B: Environ* **217** (2017) 125–136.
7. <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA> (datum pristupa 25.8.2022.)
8. <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> (datum pristupa 25.8.2022.)
9. E. Tillmanns, R. X. Fischer i W. H. Baur, *N. Jb. Miner. Mh.* **12** (1984) 547–558.
10. M. J. Díaz-Cabañas i P. A. Barrett, *Chem. Commun.* **17** (1998) 1881–1882.
11. D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* **41** (1964) 678–689.
12. M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **18** (2018) 5265–5329.
13. 13A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 7371–7405.
14. R. Zhang, N. Liu, Z. Lei, B. Chen, *Chem. Rev.* **116** (2016) 3658–3721.
15. R. L. Bedard i S. Kulprathipanja (ur.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, str. 61–82.
16. E. N. Coker, A. G. Dixon, R. W. Thompson i A. Sacco, *Microporous Mater.* **3** (1995) 637–646.
17. J. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **168** (2007) 39–103.
18. A. Corma, *Chem. Rev.* **95** (1995) 559–614.
19. A. Corma, *J. Catal.* **216** (2003) 298–312.
20. M. Boronat, A. Corma, *Catal. Lett.* **145** (2015) 162–172.
21. T.K. Phung i G. Busca, *Appl. Catal., A* **504** (2015) 151–157.
22. B. Orazbayev, D. Kozhakhmetova, R. Wojtowicz, J. Krawczyk, *Energies* **13** (2022) 4736.
23. T. Juzsakova<sup>1</sup>, A. Csavdari, Á. Rédey, T. Fráter, L. Dióssy, G. E. Popita, I. Ráduly, L. Ráduly, J. Lauer, *Environ. Eng. Manag. J.* **13** (2014) 2343–2347.

24. S. A. Bradley , R. W. Broach , T. M. Mezza , S. Prabhakar, W. Sinkler, i S. Kulprathipanja (ur.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, str. 85–171.
25. R. W. Broach, D. Y. Jan, D. A. Lesch, S. Kulprathipanja, E. Roland, P. Kleinschmit, *Zeolites, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, str. 687–712.
26. C. Li, Z. Wu, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 2003
27. K. Haw, S. Moldovan, L. Tang, Z. Qin, Q. Fang, S. Qiu, V. Valtchev, *Inorg. Chem. Front.* **7** (2020) 2154–2159.
28. A. Palčić, J. Bronić, Đ. Brlek, B. Subotić, *Cryst. Eng. Comm.* **13** (2011) 1215.
29. T. Nishitoba, N. Yoshida, J.N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57** (2018) 3914–3922.
30. V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, *Tehnički vjesnik*, **18** (2011) 117-124.
31. M. Jablonska, K. Góra-Marek, P. Cleto Bruzzese, A. Palčić, K. Pyra, K. Tarach, M. Bertmer, D. Poppitz, A. Pöppel, R. Gläser, *Chem. Cat. Chem.* **14** (2022) e202200627



## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Martina Mijić

Datum rođenja: 22. siječnja 1994.

Mjesto rođenja: Ebersberg, Njemačka

### Obrazovanje

- |              |  |
|--------------|--|
| 2000 – 2003  | Osnovna škola Bogoslav Šulek, Slavonski Brod   |
| 2003 – 2008  | Osnovna škola Dragutin Tadijanović, Slavonski Brod   |
| 2008 – 2012  | Gimnazija Matija Mesić, jezično usmjerenje, Slavonski Brod   |
| 2012 – 2019  | Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu                    |
| 2019 – danas | Diplomski studij anorganske i fizikalne kemije, Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu |