Sinteza zeolita A hidrotermalnim postupkom pri različitim reakcijskim uvjetima

Karačić, Jozo

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:307425

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SINTEZA ZEOLITA A HIDROTERMALNIM POSTUPKOM PRI RAZLIČITIM REAKCIJSKIM UVJETIMA

ZAVRŠNI RAD

JOZO KARAČIĆ

Matični broj: 897

Split, listopad, 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

SINTEZA ZEOLITA A HIDROTERMALNIM POSTUPKOM PRI RAZLIČITIM REAKCIJSKIM UVJETIMA

ZAVRŠNI RAD

JOZO KARAČIĆ

Matični broj: 897

Split, listopad, 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITE A UNDER VARIOUS REACTION CONDITIONS

BACHELOR THESIS

JOZO KARAČIĆ

Parent number: 897

Split, October, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017. godine

Mentor: doc. dr. sc Damir Barbir

Pomoć pri izradi:

SINTEZA ZEOLITA A HIDROTERMALNIM POSTUPKOM PRI RAZLIČITIM REAKCIJSKIM UVJETIMA

Jozo Karačić, 897

Sažetak: U ovom radu je sintetiziran zeolit A pri temperaturi od 99 °C pri različitim vremenima sinteze od 4, 5 i 6 sati. Pripremljenim uzorcima je određen kapacitet izmjene kationa pomoću amonijeva acetata metodom po Kjeldahlu. Također, određena je i specifična površina pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra. Iz rezultata se vidi da povećanje vremena sinteze zeolita A pri istoj temperaturi od 99 °C uzrokuje smanjenje njegovih ionsko-izmjenjivačkih svojstava te mu se smanjuje specifična površina.

Ključne riječi: zeolit A, hidrotermalna sinteza, CEC vrijednost, specifična površina

Rad sadrži: 32 stranice, 17 slika, 2 tablice, 8 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Doc. dr. sc. Damir Barbir - član-mentor

Datum obrane: 1. listopada. 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3 from November 29th 2017..

Mentor: PhD**,** Damir Barbir, assistant prof.

Technical assistance:

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITE A UNDER VARIOUS REACTION CONDITIONS

Jozo Karačić, 897

Abstract: In this paper Zeolite A was synthesized at a temperature of 99 °C and at different times of synthesis 4, 5 and 6 hours. Ion excange characteristics of prepared zeolite were determined by Kjeldahl ammonium acetate method. Specific surface area of prepared samples were determined using Blaine air permeabilimeter. The results show that increase of synthesis time at same temperature of 99 °C causes reduction of exchange capacity and specific surface of zeolite A.

Keywords: zeolite A, hydrothermal synthesis, CEC value, specific surface

Thesis contains: 32 pages, 17 figures, 2 tables, 8 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD, Pero Dabić, full prof. chair person
2. PhD, Miroslav Labor, associate prof. - member
3. PhD, Damir Barbir, assistant prof. - supervisor

Defence date: October 1st 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od travnja do lipnja 2018. godine

Zahvaljujem doc. dr. sc. Damiru Barbiru i ing. Stipi Ćubeliću na pomoći i savjetima koje su mi pružili prilikom izrade ovog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na potpori i razumijevanju tijekom dosadašnjeg studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti otopine otapanjem 7,155 g natrijeva aluminata i 6,782 g natrijeva silikata (vodeno staklo) u 43,4 mL demineralizirane vode.
- Pripremljene otopine međusobno pomiješati uz intenzivno miješanje do homogenizacije gela.
- Starenje zeolita A provoditi 4, 5 i 6 sati pri temperaturi 99 °C.
- Nakon sinteze, dobivene uzorke zeolita A ispirati s demineraliziranom vodom do pH vrijednosti ispod 10.
- Ispitati izmjenjivačka svojstva dobivenog zeolita A određivanjem kapaciteta izmjene kationa (CEC vrijednost) pomoću amonijeva acetata uz mikrodestilaciju po Kjeldahlu.
- Odrediti gustoću uzorka metodom s piknometrom i odrediti specifičnu površinu pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra.
- Na temelju dobivenih rezultata zaključiti o izmjenjivačkim svojstvima zeolita A sintetiziranog pri različitim reakcijskim uvjetima.

SAŽETAK

U ovom radu je sintetiziran zeolit A pri temperaturi od 99 °C pri različitim vremenima sinteze od 4, 5 i 6 sati. Pripremljenim uzorcima je određen kapacitet izmjene kationa pomoću amonijeva acetata metodom po Kjeldahlu. Također, određena je i specifična površina pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra. Iz rezultata se vidi da povećanje vremena sinteze zeolita A pri istoj temperaturi od 99 °C uzrokuje smanjenje njegovih ionsko-izmjenjivačkih svojstava te mu se smanjuje specifična površina.

Ključne riječi: zeolit A, hidrotermalna sinteza, CEC vrijednost, specifična površina

SUMMARY

In this paper Zeolite A was synthesized at a temperature of 99 °C and at different times of the synthesis of 4, 5 and 6 hours. Ion excange characteristics of prepared zeolite were determined by Kjeldahl ammonium acetate method. Specific surface area of prepared samples were determined using Blaine air permeabilimeter. The results show that increase of synthesis time at same temperature of 99 °C causes reduction of exchange capacity and specific surface of zeolite A.

Keywords: zeolite A, hydrothermal synthesis, CEC value, specific surface

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. ZEOLITI 2

1.1.1. Podjela zeolita 5

1.1.2. Zeolit A 6

1.2. SINTEZA ZEOLITA 7

1.2.1. Hidrotermalna sinteza 11

1.2.1.1. Sinteza zeolita A 11

1.3. KARAKTERIZACIJA SINTETSKIH ZEOLITA 12

1.4. ODREĐIVANJE IZMJENJIVAČKIH SVOJSTAVA 14

1.5. ODREĐIVANJE CEC VRIJEDNOSTI 15

1.6. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE ZEOLITA 16

2. EKSPERIMENTALNI DIO 17

2.1. MATERIJALI 17

2.1.1. Kemikalije 17

2.1.1.1. Natrijev silikat 17

2.1.1.2. Natrijev aluminat 18

2.1.1.3. Aparatura i pribor 18

2.2. PRIPREMA UZORAKA I PROVEDBA EKSPERIMENTA 19

2.2.1. Sinteza zeolita A 19

2.2.2. Određivanje kapaciteta izmjene iona mikrodestilacijom po Kjeldahlu 21

2.2.3. Određivanje specifične površine zeolita A pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra 25

3. REZULTATI I RASPRAVA 27

4. ZAKLJUČAK 31

5. LITERATURA 32

UVOD

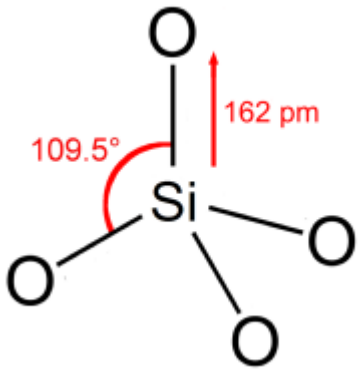
Zeoliti su prirodni i sintetski hidratizirani alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture. Sastavljeni su od primarnih i sekundarnih jedinica $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{5-}$ tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima. Zeoliti imaju specifičnu umreženu strukturu sa šupljinama i porama u kojima se nalaze alkalijski i zemnoalkalijski kationi i voda.[1] Prvi prirodni zeolit (stiblit) otkrio je Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine. Do sada je pronađeno oko 60 prirodnih, a sintetizirano više od 500 zeolita od kojih 17 ima praktičnu primjenu. Sintetski zeoliti su se počeli razvijati tridesetih godina 20. stoljeća dok je zeolit A sintetiziran 1950. godine. Zeoliti selektivno adsorbiraju vodu i izmjenjuju katione, primjenjuju se kao adsorbenti, ionski izmjenjivači, kao katalizatori, u proizvodnji deterdženata, pri uklanjanju CO_2 iz prirodnog plina, kriogenom odvajanju kisika i dušika iz zraka, uklanjanju sumporovih spojeva, pri sušenju plinova, itd.[2]

U ovom radu sintetiziran je zeolit A hidrotermalnim postupkom pri različitim reakcijskim uvjetima. Ispitano je kako promjena vremena sinteze pri istoj temperaturi (99 °C) utječe na izmjenjivačka svojstva i na specifičnu površinu zeolita.

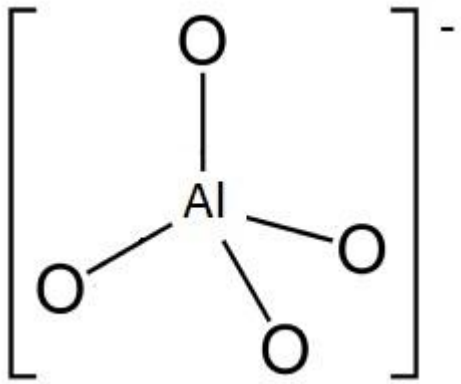
1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

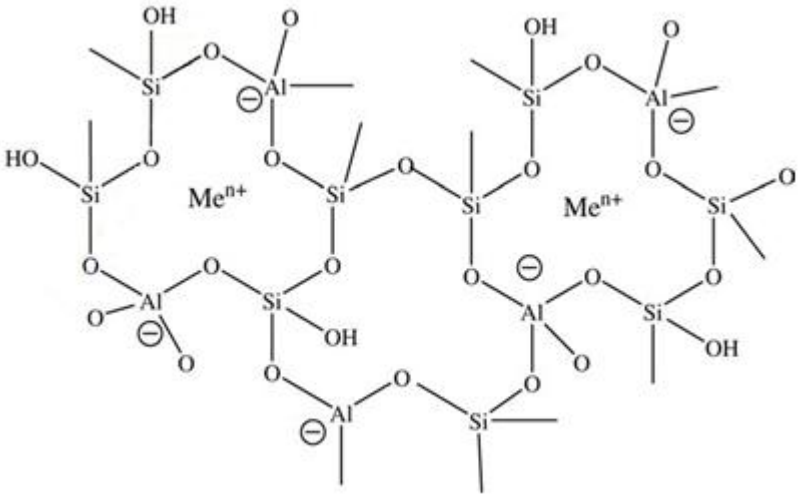
Prirodne zeolite otkrio je Cronstedt 1756. godine. Uočio je da prilikom zagrijavanja mineral stiblit brzo gubi vodu i tako izgleda kao da ključa, te mu je dao naziv zeolit što potječe od grčkih riječi zeo i lithos što znači ključati i stijena pa se može prevesti kao „stijena koja ključa“. Zeoliti su kristalni, hidratizirani i mikroporozni alumosilikati. Sastavni su dio mnogih sedimentnih stijena vulkanskog podrijetla i to s udjelom većim od 90%, nalaze se i u šupljinama mnogih mladih i starih eruptivnih stijena. Zeoliti u svojoj trodimenzionalnoj strukturi sadrže vodu koja nije niti konstitucijska niti kristalna. Zagrijavanjem ta voda napušta zeolit, a po potrebi se može i vratiti. Osim vode mogu sadržavati katione alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata, pozitivno nabijene atomske skupine i manje organske molekule. Opća kemijska formula zeolita je $M_{x/n}\left[(AlO_2)_x(SiO_2)_y\right]\cdot mH_2O$, gdje M označava kation valencije n s kojim se neutralizira negativno nabijena struktura alumosilikata, x može biti 2 ili neki veći broj, dok m označava broj molekula vode u šupljinama. Odnos y/x je obično između 1 i 5 a može ići i do 10^4. Mrežasta struktura zeolita je izgrađena od tetraedara $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{5-}$ (slike 1 i 2) spojenih u prsten preko zajedničkih atoma kisika (slika 3).



Slika 1. Tetraedar silicija



Slika 2. Tetraedar aluminija



Slika 3. Stvaranje prstena preko atoma kisika

Tetraedar silicija (slika 1) je neutralan jer atom silicija sadrži četiri valentna elektrona, a tetraedar aluminija (slika 2) je negativno nabijen jer atom aluminija ima tri valentna elektrona, pa se negativni naboj tetraedra kompenzira pomoću kationa alkalijskih, zemnoalkalijskih elemenata ($Na^+, K^+, Ca^{2+} i\ Mg^{2+}$) te vodika. Ovakvi tetraedri se mogu dalje povezivati preko atoma kisika tvoreći različite prstenaste strukture nazvane sekundarne gradivne jedinice koje se dalje međusobno spajaju u različite strukture sa pukotinama, kanalima i kavezima. Sekundarne gradivne jedinice mogu sadržavati i preko 16 atoma u prstenu. Smatra se da se struktura svakog zeolita može opisati kao da je izgrađen od jedne vrste sekundarnih gradivnih jedinica. Povezivanjem osam šesteročlanih prstenova može nastati beta kavez odnosno narubljeni oktaedar koji se može povezati u prostoru tako da tvori tri tipa zeolita: zeolit A, zeolit Y i sodalit.

Veličine pora zeolita su u malom rasponu i to od 0,1-2 nm pa kroz pore mogu proći samo molekule određenih dimenzija.[2] Zeolite karakterizira gustoća strukture izražena preko T atoma na 1000 Å čija se vrijednost kreće od 12,1 do 20,6. Obojeni zeoliti mogu se dobiti tako što se alkalijski i zemnoalkalijski kationi zamjene s kationima prijelaznih metala. Oslobađanjem vode iz zeolita kalciniranjem pri 500 °C, u strukturi se stvaraju šupljine u koje se mogu adsorbirati druge molekule. Fizikalno-kemijska svojstva ovise o udjelu aluminija u strukturi odnosno o omjeru SiO_2/Al_2O_3. Zeoliti s većim udjelom aluminija tj. kod kojih je odnos $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2{,}5$ počinju se razgrađivati pri 660 °C. Kako udjel aluminija opada tako temperatura razgradnje raste, pa do razgradnje zeolita kod kojeg je odnos $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 5$ dolazi pri temperaturama većim od 700 °C, a visokosilikatni zeolit je potrebno zagrijati do temperature preko 1000 °C da bi došlo do njihove razgradnje. Selektivnost zeolita također ovisi o omjeru silicija i aluminija pa zeoliti s većim udjelom aluminija adsorbiraju polarne molekule. Povećanjem udjela silicija smanjuje se hidrofilni karakter zeolita te pri omjeru $SiO_2/Al_2O_3 \geq 20$ zeolit postaje hidrofoban, također im opadaju izmjenjivačka svojstva. Zeoliti koji imaju pokretne katione koriste se kao vodiči, a provodnost ovisi o promjeru kanala i šupljina, sadržaju vode te o prirodi i koncentraciji kationa. Razlaganje zeolita s visokim udjelom silicija postiže se djelovanjem jako alkalnih sredina a onih s niskim sadržajem silicija djelovanjem jakih kiselina. Zeoliti se jako puno upotrebljavaju kao kationski izmjenjivači, posebno za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, amonijaka iz vode za piće, te radioaktivnih kationa, također se upotrebljavaju kao katalizatori i adsorbensi vlage i molekulska sita.[1]

1.1.1. Podjela zeolita

Prema postanku zeoliti se mogu podijeliti na:

- prirodne i
- sintetske.

Ime zeolit (na grčkom „stijena koja vrije") prvi put koristi švedski znanstvenik Baron Cronstedt, 1756. godine, kako bi opisao mineral koji gubi paru kada se zagrije. Do danas je otkriveno preko 600 vrsta zeolita, od čega oko 60 prirodnih, ali se samo sedam javlja u većim ležištima: analhim (ANA), kabazit (CHA), klinoptilolit (HEU), erionit (ERI), mordenit (MOR), filipsit (PHI) i ferierit (FER). Prirodni zeoliti su mikroporozni silikatni minerali, po sastavu alumosilikati. Pretežno sadrže jednovalentne ili dvovalentne katione: Na^+, K^+, Ca^{2+}. Nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija, a talože se kao vulkanske nakupine i stijene. S obzirom na morfološku građu javljaju se u tri osnovna oblika: vlaknasti, lisnati i kristalni zeoliti. Svi prirodni zeoliti su hidrofilni, sadrže Al_2O_3 i SiO_2 u različitim omjerima, dok je kod sintetskih zeolita moguće dobiti i čistu, hidrofobnu SiO_2 strukturu ili mijenjati udjel SiO_2. Sintetski zeoliti se dobivaju hidrotermalnim postupkom, polazeći od aluminosilikatnog gela, a često i u prisustvu organskih molekula koji utječu na način kristalizacije.[2] Barrer je 1948. godine prvi proizveo sintetski zeolit pri viskom tlaku i temperaturi. Između 1949. i 1954. Milton i njegov suradnik D. W. Breck otkrili su komercijalno značajne zeolite kao što su tip A, tip X i tip Y koji se razlikuju po sadržaju silikata.[3]

Prema odnosu Si/Al zeoliti se mogu podjeliti na:

- nisko silikatne, kod kojih je omjeri Si/Al ≈ 1 (Zeolit A, Zeolit X),
- srednje silikatne, kod kojih omjer Si/Al iznosi od 2-5 (Zeolit L, Zeolit Y) i
- visoko silikatne, kod kojih je omjer Si/Al veći od 10 (Zeolit β, ZSM-5).

Prema veličini pora zeoliti se dijele na one koji imaju:

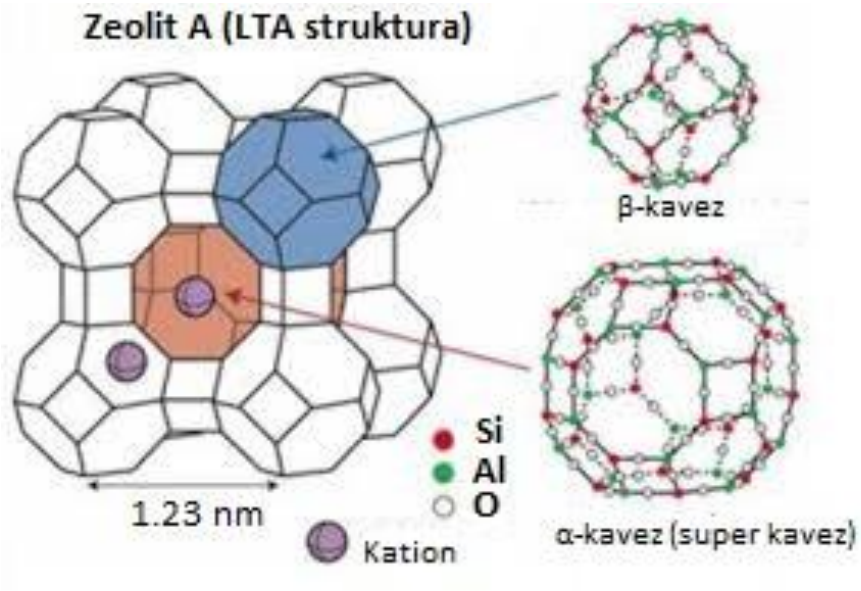
- ultravelike pore (sadrže barem 14 Si i Al atoma),
- velike pore (sadrže 12 Si i Al atoma),
- srednje pore (sardže 10 Si i Al atoma) i
- male pore (sadrže 8 Si i Al atoma).

Kao katalizatori najviše se koriste zeoliti s velikim i srednjim porama dok se zeoliti s malim porama koriste kao molekularna sita.[4]

1.1.2. Zeolit A

Zeolit A kemijske formule $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]x27H_2O$ je prvi sintetizirani zeolit, a prvi put su ga sintetizirali u tvrtci Linde 50.-ih godina dvadesetog stoljeća.[3] Zeolit A ima najveći mogući sadržaj aluminija u tetraedarskoj strukturi, a odnos je Si/Al≈1. Organskim spojevima je moguće postići velike udjele silicija, pa se može dobiti i čista silikatna LTA struktura. Zbog najveće moguće količine aluminija ima i maksimalan broj kationskih izmjenjivačkih mjesta i kapacitet izmjene iona. Ove karakterisike uzrokuju velike gradijente polja pa zbog toga ima najheterogeniju površinu. Za veličinu pora koriste se oznake kao što su 3A, 4A i 5A. Na njihovu veličinu može se utjecati načinom sinteze te izmjenom kationa. Svaki kation u strukturi stvara pore različitih veličina te se zbog toga koriste za različite procese. Oznaka 5A se koristi za pore veličine $5x10^{-3}$ nm koje se stvaraju ako se u strukturi nalaze kationi Ca^{2+}, a koristi se za separaciju n- i izo-parafina, pročišćavanje vodika i drugo. Zamjenom kationa Ca^{2+} s kationom kalija, K^+, stvaraju se pore 3A veličine $3x10^{-3}$ nm, dok kation koje se najviše koriste za dehidrataciju nezasićenih ugljikovodika kao što su plin praskavac, propilen, butadien i acetilen, dok Na^{2+} stvara pore 4A veličine $4x10^{-3}$ nm koje su pogodne za sušenje zasićenih ugljikovodika i prirodnog plina, koriste se pri pakiranju lako kvarljivih kemikalija, raznih lijekova, električnih uređaja ili dijelova uređaja te za skupljanje vode u bojama i polimernim sustavima. Naveće količine zeolita A koriste se u detergentima jer mekša vodu zamjenom kationa Ca^{2+} s Na^+. Kako se detergenti koriste u ogromnim količinama to uzrokuje da velike količine zeolita odlaze u prirodu, vodene tokove i zemljišta. Zbog toga je bilo nužno ispitati kako zeolit utječe na prirodu te su istraživanja pokazala da se zeolit transformira u prirodne tvari koje se nalaze u vodi, sedimentima i tlu pa zbog toga nije štetan za okoliš. Novija istraživanja su pokazala da se zeolit A može koristiti kao biocid jer u koncentracijama većim od 0,1 g dm^{-3} ima antimikrobno djelovanje prema bakteriji Acinetobacter junii i plijesni Saccharomyces cerevisiae. Zbog strukture super-kaveza zeolit A (slika 4) se koristi kod specifičnih

kataliza koje zahtjevaju dovoljno velike šupljine. Takve reakcije su reakcije kod kojih se mijenja struktura reaktanata. U strukturi se nalaze i male pore u koje mogu ući samo molekule određenih dimenzija kao što su n-parafini i olefini. Zbog ovih karakteristika zeolit A se koristi za krekiranje parafina tako što oni ulaze kroz pore, a reakcije krekiranja se odvijaju u α-kavezu.[2]



Slika 4. Struktura zeolita A.[4]

1.2. SINTEZA ZEOLITA

Zeoliti izgrađuju mnoge stijene na površini zemlje i ispod površine mora. R.M. Barrer je proučavao pretvorbu poznatih mineralnih faza u jako lužnatoj otopini pri visokim temperaturama te je 1948. godine sintetizirao prvi zeolit koji nije bio poznat u prirodi – prvi sintetski zeolit ZK-5 (tip KFI). Dobivanje zeolita iz svježe istaloženih hidrogelova započeo je R. Milton, što je omogućilo transformacije pri blažim uvjetima. Najprije su rađene sinteze zeolita samo reakcijama anorganskih reaktanata. Od 80.-ih godina prošlog stoljeća počinje primjena različitih organskih i anorganskih vrsta u sintezi mikroporoznih i mezoporoznih spojeva zeolitnog tipa, što je dovelo do otkrića visokosilikatnih tipova zeolita – beta, ZSM-5. Različiti tipovi zeolita mogu nastati kristalizacijom iz bistrih lužnatih otopina (dobivenih odvajanjem od amorfne faze) ili

otapanjem amorfnih alumosilikatnih gelova u lužnatim otopinama. Sinteza se odvija miješanjem lužnatih otopina aluminata i silikata pri čemu nastaje reakcijska smjesa koja se zagrijava u zatvorenoj posudi od 0 do 250 °C. Zeolit se iz gela kristalizira u dva stupnja:

- priprema i obrada alumosilikatnog gela i
- grijanje alumosilikatnog gela.

Reakcijom aluminatnih aniona sa silikatnim vrstama dolazi do taloženja amorfnog alumosilikatnog gela koji grijanjem prelazi u kristalni alumosilikat. Transformacija amorfnog u kristalni alumosilikatni gel se može odvijati preko dva modela:

- transformacija u čvrstoj fazi, ova transformacija se odvija direktnim preraspoređivanjem atoma i veza konstituenata bez tekućine kao medija.
- transformacija uz sudjelovanje tekuće faze, odvija se tako da se amorfni alumosilikatni gel otopi u vrućoj tekućoj fazi koja je prezasićena aluminatnim, silikatnim i/ili alumosilikatnim anionima koji su potrebni za nukleaciju i rast kristala.

Alumosilikatni spojevi se obično sintetiziraju hidrotermalnim postupkom iz reaktivnog gela u alkalnom mediju s temperaturama sinteze u rasponu od 80-200 ℃. Brzina kristalizacije ovisi o pH vrijednosti gela, redoslijedu dodavanja komponenata, intenzitetu miješanja te vremenu i temperaturi taloženja. Povećanjem temperature i pH vrijednosti vrijeme sinteze se smanjuje. Neadekvatnim miješanjem mogu nastati nehomogeni dijelovi u gelu što može uzrokovati stvaranje nejednoličnih kristala tijekom sinteze.[5] Sastav reakcijske smjese se izražava kao omjer oksida:

$$a\,M_nO : Al_2O_3 : b\,SiO_2 : c\,R : d\,H_2O \qquad (1)$$

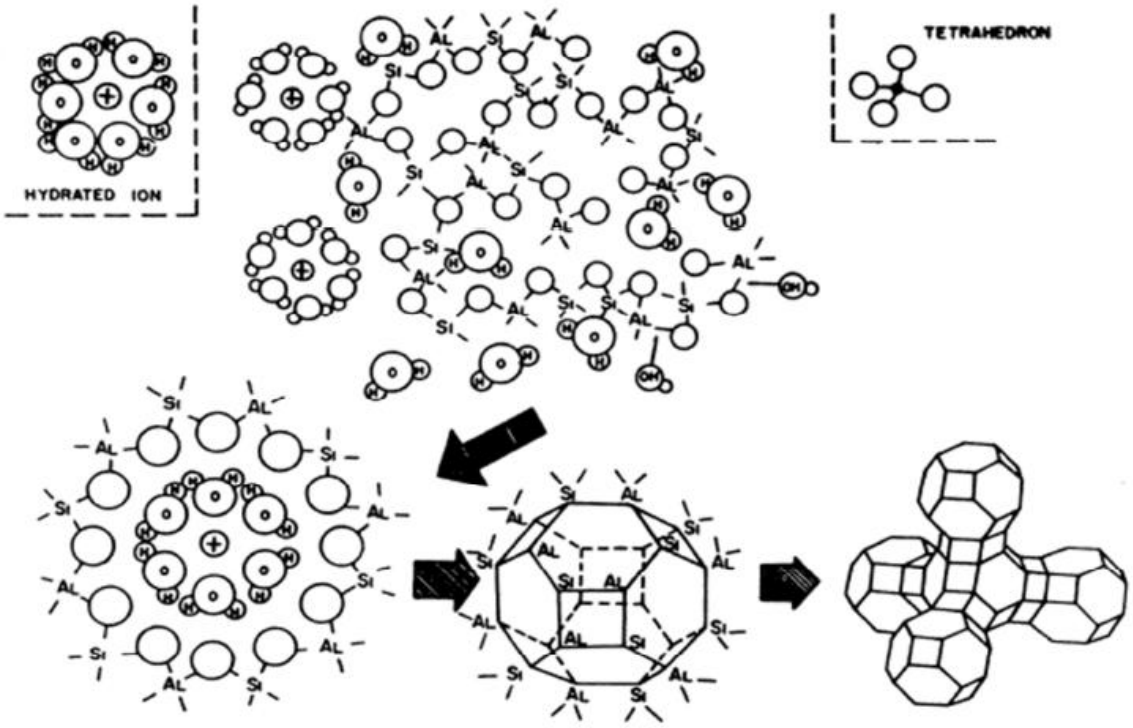
M označava kation s nabojem n, a R označava organsku molekulu koja služi kao skelet. Glavni izvor silicija su otopine natrijevog silikata i amorfni silicijev dioksid, ali mogu se koristiti i drugi izvori kao što su koloidni silicijev dioksid, tetraetoksisilan. Najveći izvor aluminija je natrijev aluminat, a kao izvor hidroksidnih iona primjenjuje se natrijev hidroksid. Ako natrijev ion ometa nastajanje željene strukture, tada se koriste fluoridni ioni. Veliki broj teorija opisuje mehanizam nastajanja zeolita, a prvu teoriju je iznio Barrer (slika 5) koja kaže da zeoliti nastaju reakcijama polimerizacije i depolimerizacije u kojima su uključene i tekuća i čvrsta faza.[4]



Slika 5. Mehanizam prema Barreru

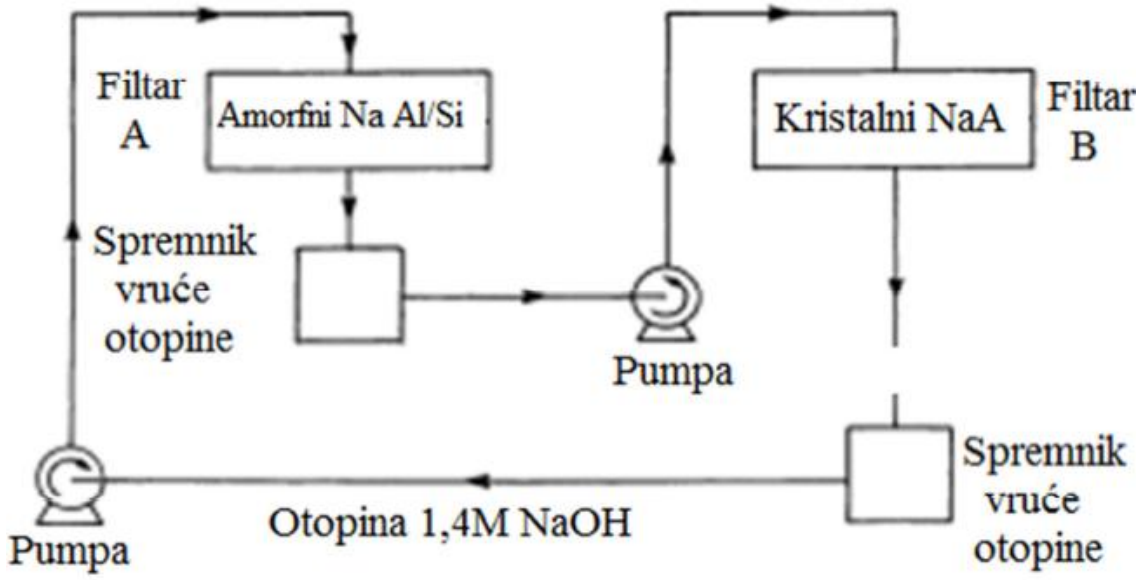
Mehanizam nastajanja zeolita prema Brecku i Flanigenu (slika 6) sastoji se od slijedećih koraka:

- formiranjem superzasićenog gela dolazi do intenzivne heterogene nukleacije,
- nukleus ne mora predstavljati jediničnu ćeliju, a može se sastojati od više preliminiranih jedinica poliedra,
- tijekom indukcijskog vremena nukleus postiže kritičnu veličinu, a zatim naglo naraste do malih kristala i
- kristali rastu reakcijama polimerizacije i depolimerizacije koje su katalizirane viškom hidroksidnih iona. Ovaj korak uključuje i tekuću i čvrstu fazu.



Slika 6. Mehanizam prema Brecku i Flanigenu

Recirkulacijskim eksperimentom (slika 7) Kerr je potvrdio teoriju mehanizma prema Brecku i Flanigenu. U ovom eksperimentu otopljeni natrijev hidroksid se pumpama prevodi preko dva filtra. Filtar A sadrži amorfni natrijev alumosilikat, a filtar B kristalni zeolit Na-A. Nakon četiri sata može se uočiti da se amorfni alumosilikat razgradi, a masa kristalnog zeolita A poraste za masu razgrađenog amorfnog natrijeva alumosilikata. Zaključio je da postoje dvije faze nastajanja zeolita A. Prva faza je je brza i u njoj amorfna krutina brzo prelazi u topljive vrste, a zatim u drugoj fazi topljiva vrsta s nukleusima sporo prelazi u zeolit A.



Slika 7. Kerr-ov recirkulacijski eksperiment.

Za navedene mehanizme zajedničke su tri sastavnice a to su:

- indukcijsko vrijeme,
- nukleacija i
- rast kristala.

Vrijeme između početka reakcije i prve primjetne pojave kristala naziva se indukcijsko vrijeme. Kada se reaktanti pomiješaju prvo nastane primarna amorfna faza. Nakon nekog vremena struktura primarne amorfne faze se sredi te nastane sekundarna amorfna faza. Ti sređeni dijelovi rastu i stvaraju prve kristale. Ova faza se naziva faza nukleacije. U fazi inicijacije, koja je puno brža, dolazi do djelomične uređenosti strukture, no i dalje

se ne javlja periodična jedinica. Ona se javlja nakon što statistički izbor rekonstruiranih površina postigne kritičnu vrijednost i stupanj uređenosti i započinje rast kristala.[6]

1.2.1. Hidrotermalna sinteza

Ovisno o temperaturi pri kojoj se sinteza provodi, hidrotermalna sinteza može biti nisko temperaturna (provodi se pri temperatirama od 80-240 °C) i visoko temperaturna (temperature postižu i do 1000 °C), tlak u procesu je od 1-100 MPa.[7] Zeoliti se sintetiziraju hidrotermalnim postupkom iz reaktivnog gela u alkalnom mediju pri temperaturama od 80 do 200 °C. Na brzinu kristalizacije veliki utjecaj ima pH vrijednost gela, (s povećanjem pH vrijednosti kristalizacija se odvija brže).[5] Sinteza zeolita se provodi tako da se amorfni reaktanti koji sadrže silicij i aluminij miješaju u alkalnoj sredini. Zatim se zagrijavaju na određenu reakcijsku temperaturu pri čemu reaktanti ostaju neko vrijeme u amorfnom stanju, te nakon određenog vremena postupno cijeli amorfni materijal poprima kristalnu strukturu zeolita.[6]

1.2.1.1. Sinteza zeolita A

Do sada je otkriven velik broj postupaka sinteze zeolita A, a svim postupcima je zajedničko da imaju iste reaktante. Reagiraju natrijev silikat (sadrži velike količine $SiO_2 i\ Na_2O$) i natrijev aluminat koji služi kao otapalo. Gline se ne koriste (osim u Mizusawa postupku gdje se koriste kiselo tretirane gline) jer sadrže puno teških metala i mogu obojiti proizvod. Reakcijske smjese pri proizvodnji zeolita A mogu imati razne sastave te ih je tijekom proizvodnje potrebno optimizirati na određeni sastav da bi se u konačnici dobila potrebna kvaliteta zeolita A. Zeolit A spada u zeolite s niskim sadržajem SiO_2, a proizvodi se iz smjese omjera:

$$\mathbf{3,4}\boldsymbol{Na_2O} : \boldsymbol{Al_2O_3} : \mathbf{1,8}\ \boldsymbol{SiO_2} : \mathbf{90}\ \boldsymbol{H_2O} \qquad (2)$$

Reakcijom natrijeva silikata i natrijeva aluminata nastaje amorfni gel koji se taloži na dnu te se ostavlja na starenje pri temperaturi od 50-70 ℃. Zatim slijedi proces

kristalizacije (provodi se pri 80-90 ℃), a nakon sat vremena pojavljuju se prvi kristali. Vrijeme trajanja kristalizacije može biti različito, ali se za proizvodnju detergenata kristalizacija provodi 2 sata jer je potrebno dobiti kristale veličine od 4 μm. Suspenzija se zatim filtrira uz ispiranje vodom u rotacijskim vakuum filtrima ili filtrima s beskrajnom trakom. Talog zaostao na filtrima se prevodi u praškasti oblik direktnim sušenjem ili sprej sušenjem. Na proces utječe temperatura, cijepljenje dodatkom čistih kristala zeolita A i način miješanja.[4]

1.3. KARAKTERIZACIJA SINTETSKIH ZEOLITA

Podaci o strukturi (obliku i veličini čestica) zeolita dobivaju se tehnikama usitnjavanja, elektronskom mikroskopijom ili NMR spektroskopijom. Najčešće se koristi skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) kod koje se za dobivanje slike koriste elektroni, dok se kod optičke mikroskopije koristi svjetlo. Uzorak se postavi na anodu, zatim se sa vrhu mikroskopa djelovanjem zagrijane žice (volframove žice) formira struja elektrona. Ta struja elektrona se djelovanjem anode ubrzava prema dnu mikroskopa a elektromagnetske leće usmjeravaju elektrone prema uzorku. Sudarom elektrona i uzorka nastaju sekundarni elektroni (dio elektrona koji se odbije od površine uzorka) koji se skupljaju na detektoru (katodnoj cijevi), a detektor šalje signal do ekrana. Sudari elektrona mogu biti:

- elastični i
- neelastični.

Prilikom elastičnog sudara elektrona putujući elektron mijenja samo svoju putanju te prolazi kroz sloj uzorka ili se od njega odbija. Kod neelastičnog sudara putujućeg elektrona i elektrona u atomu dolazi do izbijanja elektrona iz atomskog omotača, a elektron koji je izazvao sudar mijenja svoju putanju. Izbacivanjem elektrona iz ljuske stvara se šupljina a kao posljedica se javlja elektronska neravnoteža. Da bi se ponovo uspostavila ravnoteža elektroni s više elektronske razine prelaze u nižu razinu. Ovim prijelazom emitira se energija u obliku X-zračenja. Augerov elektron je naziv za elektron koji se nalazio u vanjskoj ljusci, ali je nakon primanja energije veće od energije

veze izašao iz atomske orbite. Rasipanjem laserskih zraka u suspenziji zeolita dobije se informacija o raspodjeli veličine čestica zeolita. Propuštanjem X-zraka kroz neamorfni materijal, dio zraka se reflektira, a dio se difraktira. Difrakcija X-zraka je različita za svaki mineral i zbog toga se koristi za određivanje tipa strukture zeolita. Na osnovu dobivenog spektra provedi se klasifikacija na način da se dobiveni spektar usporedi sa spektrima poznatih struktura.

Za određivanje kemijskog sastava zeolita koriste se:

- atomska apsorpcijska spektrometrija i
- induktivno spregnuta spektrometrija plazme, ICP.

Elementarni sastav površine materijala se određuje X-ray fluorescentnom analizom. Tijekom ove analize atomi apsorbiraju X-zrake i prenose energiju na unutarnje elektrone. U slučaju da je energija X-zrake dovoljno velika elektroni iz unutrašnje ljuske se izbace i nastanu šupljine, a atom postaje nestabilan. Nastale šupljine popunjavaju elektroni iz vanjske ljuske, a ovim prijelazom se emitira zračenje X-zraka koje se deterktiraju i na osnovu tih podataka se dobiju podatci o sastavu površine.

Odnos SiO_2/Al_2O_3 odredi se pomoću NMR spektroskopije tako da se čvrsti uzorak rotira pod kutom od 54° 44' u odnosu na magnetsko polje koje se koristi. Brzina rotacije ovisi o frekvenciji. Najviše se koristi ^{29}Si MAS NMR spektroskopija kojom se dobiju podaci o odnosu silicija i aluminija u strukturi zeolita. Mogu se pojaviti u 5 različitih kombinacija $Si(OSi)_{4-n}(OAl)n$ (n = 0-4) gdje u svakoj od njih silicijevi atomi uzrokuju različita pomjeranja u NMR spektru.

Sustav pora se određuje adsorpcijskim mjerenjem tijekom kojeg dolazi do reverzibilnog punjenja i pražnjenja pora. Ukupni volumen pora se izračuna prema formuli: $Vp = x_s/d_\alpha$, gdje Vp označava ukupan volumen pora u cm^3, x_s označava količinu adsorbiranog materijala i definira se kao količina materijala koja popunjava pore kao tekućina koja ima normalnu gustoću, a izražava se u gramima po gramima sorbenta (g/g). d_α označava gustoću tekućeg adsorbiranog materijala na zasićenju g cm^{-3}.

Preklapanje polja potencijala sa suprotnih zidova uzrokuje da tlak slabo utječe na adsorpciju i desorpciju kod zeolita .[4]

1.4. ODREĐIVANJE IZMJENJIVAČKIH SVOJSTAVA

Zeoliti imaju svojstvo da ione iz svoje strukture, katione, mogu izmijeniti s ionima iz medija u kojem se nalaze. Reakcija izmjene se prikaziva jednadžbom:

$$\text{A-zeolit} + B^+ \rightarrow \text{B-zeolit} + A^+ \quad (3)$$

Na afinitet i moć izmjene iona utječe vrsta iona, veličina iona, valentnost iona i hidratacijski radijus. Afinitet zeolita prema nekom kationu je veći što je veća valentnost iona, a manji hidratacijski radijus tog iona. Prema tome, Hofmeister je postavio redoslijed izmjene:

$$H > Al > Ba > Ca > Mg > NH_4 > K > Na > Li$$

Iz ovog se vidi da pri istim uvjetima svaki ion može potisnuti ion s njegove desne strane.

Kapacitet izmjene iona se izražava u mmol M^+ iona na 100 g zeolita (pri pH=7), a predstavlja kvantitativan iznos za izmjenu jednovalentnih kationa s kationima iz medija.

Za određivanje kapaciteta izmjene koriste se slijedeće analitičke metode:

- metoda s amonijevim acetatom,
- metoda s radioaktivnim izotopima,
- metoda s vapnom,
- potenciometrijska titracija,
- elektrodijaliza.

Najbolja metoda je metoda s amonijevimm acetatom, jer se kationi lako zamjenjuju s amonijevim kationom (NH_4^+).

1.5. ODREĐIVANJE CEC VRIJEDNOSTI

CEC je skraćenica iz engleskog jezika za naziv cation exchange capacity. Kao što samo ime kaže CEC vrijednost predstavlja sposobnost zeolita da izmjeni svoje ione, katione, s ionima medija u kojem se nalaze. Određivanjem CEC vrijednosti moguće je identificirati zeolit te procijeniti učinkovitost zeolita za određeni tehnološki proces.

Najčešće korištena, ujedno i najbolja metoda za određivanje CEC vrijednosti je metoda s amonijevim acetatom. Da bi došlo do izmjene iona, uzorak se tretira amonijevim acetatom. Reakcija je spora pa se uzorak ostavi preko noći da se reakcija izmjene završi. Nakon toga uzorak se naizmjenično centrifugira i tretira s amonijevim acetatom do negativnog testa na kloride. Zatim se vrši mikrodestilacija po Kjeldahlu prilikom koje se dodatkom NaOH ponovo vrši ionska izmjena na način da se Na^+ ion iz natrijeve lužine izmjenjuje s NH_4^+ ionom iz zeolita. Mikrodestilacijom se određuje amonijak nastao prilikom druge izmjene iona.

CEC vrijednost se izračuna prema formuli:

$$CEC = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot f}{G} \tag{4}$$

Gdje :

- CEC označava kapacitet izmjene, (mmol M^+/ g zeolita),
- a označava volumen utrošene sulfatne kiseline, (cm^3),
- c označava koncentraciju sulfatne kiseline, (mol dm^{-3}) i
- G označava masu uzorka zeolita, (g),
- f označava faktor molariteta.

1.6. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE ZEOLITA

Prema definiciji specifična površina zeolita je površina koju razvije 1 g zeolita izražena u m^2 ili cm^2. Metode za određivanje specifične površine mogu biti:

- izravne ili direktne i
- neizravne ili indirektne.

Izravne metode su one kod kojih se određuje raspodjela veličine čestica pomoću elektronskog ili optičkog mikroskopa i na osnovu toga se izračuna specifična površina zeolita. Kod neizravnih metoda se određuje permeabilnost plina ili zraka kroz sloj zeolita, temelji se na svojstvu adsorpcije plinova na česticama zeolita. Mjerenje zračne permeabilnosti praškastih materijala temelji se na ovisnosti otpora kojeg pruža sloj praškastog materijala prolazu zraka kroz njega. Za provedbu ove metode potrebno je izraditi materijal određenih dimenzija s konstantnom poroznosti. Koliki će biti otpor materijala prema prolazu zraka kroz njega ovisi o veličini čestica tog materijala. Što su čestice manje imaju veću specifičnu površinu i zbog toga pružaju veći otpor prolazu zraka.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

2.1.1. Kemikalije

U ovom eksperimentu korištene su slijedeće kemikalije:

- natrijev aluminat, VWR Chemicals, Leuven, Belgija,
- natrijev silikat, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Njemačka,
- demineralizirana voda,
- amonijev acetat 2 mol dm^{-3},
- sulfatna kiselina, 0,005 mol dm^{-3},
- natrijev hidroksid, w = 50%,
- etanol, 96%- tni,
- boratna kiselina, w = 4%,
- amonijev klorid- razrijeđena otopina i
- indikatori: metilensko plavilo i metilensko crvenilo.

2.1.1.1. Natrijev silikat

Kemijska formula natrijeva silikata je Na_2SiO_3. Natrijev silikat, fini bijeli prah bez mirisa, poznat pod nazivom vodeno staklo je sol silicijeve kiseline. Otapa se u vodi stvarajući viskoznu otopinu vodenog stakla, u razrijeđenim otopinama se raspada na katione natrija i anione silicijeve kiseline. U industriji se koristi kao adhezivno sredstvo, za sprječavanje korozije, u proizvodnji vatrostalnih materijala, u proizvodnji tekstila, itd.

2.1.1.2. Natrijev aluminat

Natrijev aluminat je anorganski spoj iz kojeg se dobiva amonijev hidroksid. Čisti natrijev aluminat je kristalni prah, bijele boje koji može imati razne kemijske formule: $Na_2Al_2O_4$, $NaAlO_2$, $NaAl(OH)_4$ i $Na_2O \cdot Al_2O_3$. Komercijalno se može naći u krutom obliku i u obliku otopine.

2.1.1.3. Aparatura i pribor

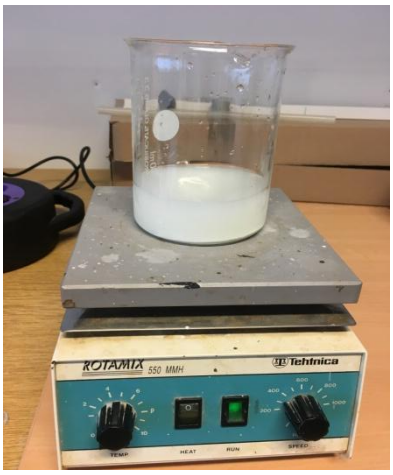
U ovom eksperimentu korišteni su slijedeći pribor i aparatura:

- analitička vaga,
- magnetska miješalica,
- sušionik,
- čaša,
- centrifuga,
- stakleni štapić,
- erlenmayerova tikvica s čepom, 250 mL,
- tarionik,
- vakuum pumpa,
- menzura od 50 mL,
- bireta,
- piknometar,
- büchnerov lijevak,
- vakuum pumpa,
- aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu i
- blaine-ov zračni permeabilimetar.

2.2. PRIPREMA UZORAKA I PROVEDBA EKSPERIMENTA

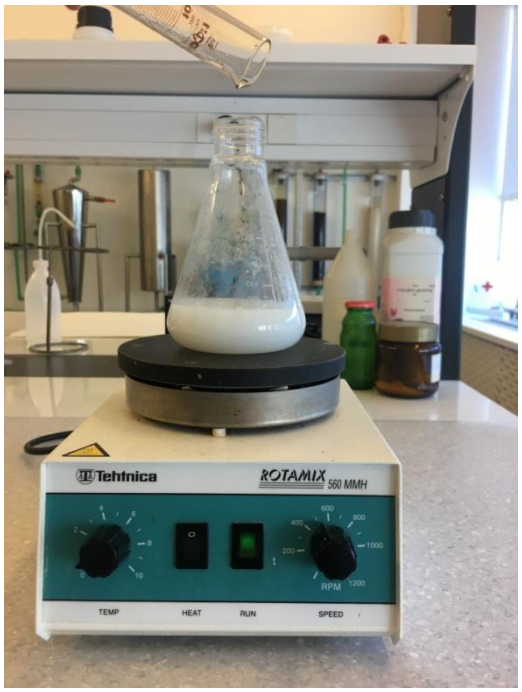
2.2.1. Sinteza zeolita A

Na analitičkoj vagi je odvagano 7,155 g natrijeva aluminata te je otopljen u 43,4 mL demineralizirane vode. Natrijev silikat se suši pri 105 °C do suhog te se na analitičkoj vagi odvaže 6,782 g i otopi u 43,4 mL demineralizirane vode (slika 8).



Slika 8. Otapanje natrijevog silikata i natrijevog aluminata u destiliranoj vodi.

Otopina s natrijevim silikatom je brzo ulivena u čašu u kojoj se nalazila otopina natrijeva aluminata uz miješanje do homogenizacije gela (slika 9).



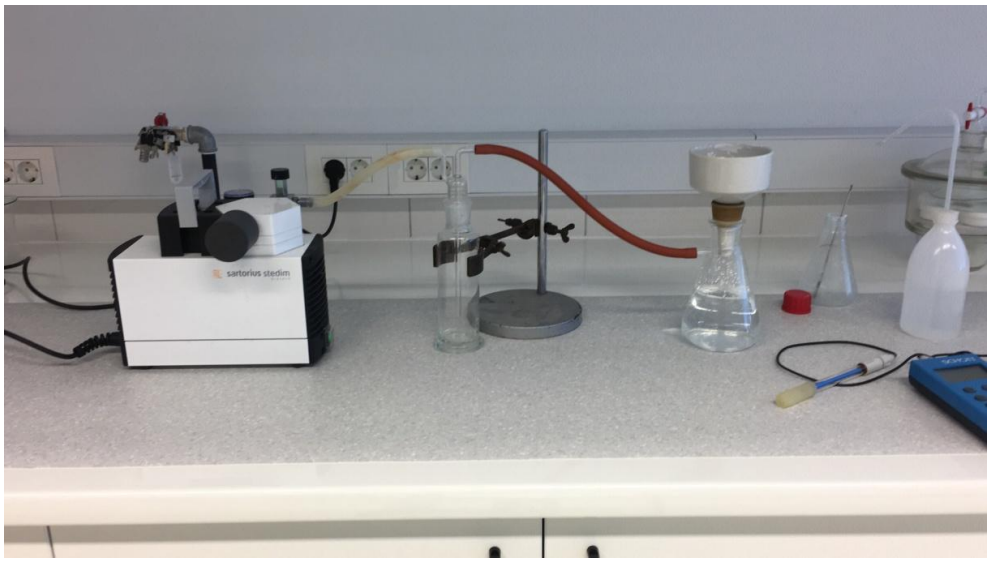
Slika 9. Nastajanje homogenog gela

Prethodno opisanim postupkom pripremljena su 3 uzorka koja su stavljena na sušenje u sušionik pri temperaturi 99 °C s različitim vremenima sinteze (4, 5 i 6 sati) (slika 10).



Slika 10. Sinteza zeolita A s različitim vremenima sinteze.

Nakon sinteze, uzorci su ispirani demineraliziranom vodom i filtrirani kroz Büchnerov lijevak uz korištenje vakuum pumpe s ciljem sniženja pH vrijednosti do 10,2 (slika 11).



Slika 11. Ispiranje uzorka demineraliziranom vodom kroz Büchnerov lijevak uz korištenje vakuum pumpe.

2.2.2. Određivanje kapaciteta izmjene iona mikrodestilacijom po Kjeldahlu

Aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu sastoji se od:

- lijevka za dodavanje suspenzije zeolita i 50 % NaOH,
- stezaljke za otvaranje i zatvaranje gumene cijevi kroz koju se dodaju kemikalije,
- posude za mikrodestilaciju,
- hvatača kapi,
- erlenmayerove tikvice od 15 mL koja služi kao podložak za destilat,
- tikvice s ravnim dnom oko 1000 mL,
- posude za hvatanje kondenzirane pare te ispust nastale vode,
- stezaljke za ispust vode i materijala nakon završenog mjerenja i ispiranja aparature,
- srebrene cijevi koja prolazi kroz hladilo,
- hladila i
- srebrene cijevi za hvatanje kondenzirane pare s vanjskih stijenki hladila.

Nakon provedene sinteze zeolita A, na analitičkoj vagi odvagano je 2 puta po 0,1000 g svakog uzorka i preneseno u suhu kivetu. Zatim je u odvagane uzorke dodano po 10 mL amonijevog acetata, promiješano staklenim štapićem te su uzorci ostavljeni preko noći kako bi se izvršila izmjena iona.

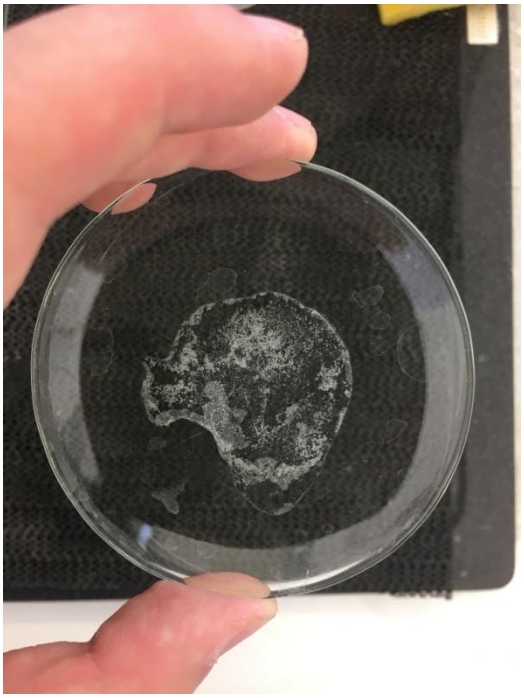
Nakon izvršene izmjene iona uzorci su odmuljeni te su centrifugirani pri 3500 okr./min oko 5 minuta (slika 12).



Slika 12. Centrifugiranje uzoraka

Nakon toga uzorci su dekantirani te im se ponovo dodalo 10 mL amonijeva acetata te su ponovo centrifugirani na isti način kao i prije. Ovaj postupak je ponovljen još 4 puta. 5. put je prije dodavanja 10 mL amonijeva acetata dodana 1 kap amonijeva klorida te je prethodni postupak ponovljen. Zatim je u dekantirani uzorak dodano 10 mL 96%-tnog etanola te ponovo centrifugirano. Postupak je ponavljan dok test na kloride nije bio negativan. Test na kloride vrši se sa srebrovim nitratom tako što je uzeto par kapi

alkoholne otopine zeolita i dodano par kapi $AgNO_3$ na satnom stakalcu čime se stvara bijeli talog (slika 13).



Slika 13. Testiranje na kloride sa srebrovim nitratom

Nakon dobivenog negativnog testa na kloride uzorci su dekantirani te su uz korištenje demineralizirane vode preneseni u aparaturu za mikrodestilaciju po Kjeldahlu (slika 14).



Slika 14. Aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu

Mikrodestilacija po Kjeldahlu je izvršena na način da je najprije u Erlenmeyerovu tikvicu od 150 mL dodano 20 mL boratne kiseline (4 %-tna) tako da hladilo dodiruje površinu tekućine. Zatim je u posudu za destilaciju kroz lijevak dodan talog kojemu je dodana 50 %-tna otopina natrijeva hidroksida (tri puna lijevka). Nakon toga je otvoren dovod hladne vode koja struji kroz hladilo. Zagrijavanjem tikvice počeo je proces destilacije koja je završena nakon prikupljanja 100 mL destilata te ispiranjem srebrene cijevi s malo destilirane vode. 25 mL destilata je preneseno u Erlenmayerovu tikvicu te mu je uz miješanje dodano par kapi indikatora (2 kapi prethodno pripravljenog metilenskog crvenila i 1 kap metilenskog plavila). Bez indikatora otopina je bezbojna. Dodavanjem metilenskog plavila postaje svijetlo plava koja poprima blago zelenu boju dodatkom metilenskog crvenila te se titrira sulfatnom kiselinom (0,005 M) do slabo ljubičastog obojenja.

Otopina indikatora metilensko crvenilo je pripravljena na način da se odvaže 0,1 g krutog metilenskog crvenila kojemu se doda 300 mL etanola (96%-tni) te se otopina razrijedi dodavanjem demineralizirane vode do oznake 500 mL.

2.2.3. Određivanje specifične površine zeolita A pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra

Metoda pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra (slika 15) zasniva se na mjerenju vremena potrebnog da određena količina zraka prođe kroz uzorak u obliku praha. Tekućina u manometru mora biti niske viskoznosti i male gustoće ne smije hlapiti, mora biti nehigroskopna.

Blaine-ov permeabilimetar je sastavljen od slijedećih dijelova:

- stakleni manometar s oznakama od $M_1 do\ M_4$,
- brušeni lijevak,
- staklena slavina,
- gumena cijev,
- gumena pumpica za usisavanje,
- metalna rešetka s 30 do 40 rupica,
- metalna ćelija i
- klip od nehrđajućeg čelika ili plastična masa.



Slika 15. Blane-ov zračni permeabilimetar

Prvo je svim uzorcima određena gustoća prema formuli :

$$\rho = \frac{(m2-m1)\cdot\rho(H_2O)}{(m4+m2)-(m1+m3)} \quad (5)$$

Gdje je:

- m1- masa suhog piknometra,
- m2- masa piknometra + kruti uzorak,
- m3- masa piknometra + kruti uzorak + voda i
- m4- masa piknometra + voda

Nakon određivanja specifične površine uzorci su osušeni do konstantne mase te im je određena specifična površina. Prije početka određivanja manometarska tekućina mora biti na oznaci M_4. Zatim je u metalnu ćeliju, kojoj se na dnu nalazi metalna rešetka, stavljen filtar papir na koji se preko lijevka stavlja potrebna količina uzorka izračunata preko prethodno određene gustoće uzoraka. Na vrh uzorka se također stavi filtar papir i pomoću klipa se zbije. Zatim se klip izvadi, a metalna ćelija se stavi u lijevak aparata. Otvori se pipac i pomoću pumpice se usiše manometarska tekućina do oznake M_1, pipac se zatvori a tekućina se lagano spušta. Kada manometarska tekućina dođe do oznake M_2 uključi se štoperica i mjeri se vrijeme potrebno da manometarska tekućina dođe do oznake M_3. Postupak se ponovi 3 puta za svaki uzorak te se iz njih izračuna srednja vrijednost.

Iz prethodno određenih vrijednosti, specifična površina zeolita A se izračuna prema formuli:

$$S = K \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3}\pm\sqrt{t}}{\rho\cdot(1-\varepsilon)\cdot\sqrt{\eta}} \quad (6)$$

Gdje je:

- S- specifična površina u cm^2g^{-1},
- K- konstanta aparata,
- ε- poroznost sabijenog uzorka i iznosi 0,505,
- t- izmjereno vrijeme, s,
- ρ- gustoća uzorka, g cm^{-3} i
- η- viskoznost zraka kod temperature prostorije, Pa s.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Hidrotermalna sinteza uključuje reakcije sinteze koje se provode pri odgovarajućoj temperaturi (100-1000 ^{o}C) i tlaku (1-100 MPa) u vodenim ili organskim otapalima, u posebnim zatvorenim spremnicima ili visokotlačnim autoklavima. Do sada, hidrotermalna sinteza je najbolji način sintetiziranja velikog broja zeolita i mikroporoznih materijala. Uglavnom, proces hidrotermalne sinteze zeolita sastoji se od dvije faze: početnog stvaranja hidratiziranog aluminosilikatnog gela i procesa kristalizacije gela. Zapravo, proces kristalizacije hidratiziranog aluminosilikatnog gela je vrlo složen. Zbog svoje kompleksnosti nije do kraja istražen ni objašnjen.

Uobičajeno je prihvaćeno da se proces kristalizacije sastoji od četiri koraka:

1. kondenzacija polisilikatnih i aluminatnih aniona,
2. stvaranje nukleusa,
3. rast nukleusa i
4. rast kristala zeolita.

Znanstvenici još uvijek slabo poznaju mehanizam stvaranja i kristalizacije zeolita jer se: tijekom kristalizacije odvijaju vrlo složene kemijske reakcije, nukleacija i rast kristala se odvijaju pri heterogenim uvjetima te se cijeli sustav mijenja tijekom vremena.

U eksperimentalnom radu hidrotermalna sinteza je provedena miješanjem natrijeva silikata i natrijeva aluminata u vrlo lužnatom mediju (pH>12) uz intenzivno miješanje kako bi se stvorio homogeni gel. Starenje i kristalizacija hidratiziranog gela provedeni su pri temperaturi od 99 ℃ u zatvorenim staklenim tikvicama (slika 10) u periodima od 4, 5 i 6 sati. Svrha starenja je podešavanje uvjeta tijekom sinteze, kao što su temperatura i vrijeme tijekom kojeg dolazi do transformacije gela u zeolitnu strukturu te ubrzavanje procesa nukleacije. Ovo se može prikazati pomoću studije koju su proveli Angell i Flank.[8] Studija je pokazala da je polazna otopina sastava $1{,}98Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}96SiO_2{\cdot}33H_2O$. Primarni alumosilikatni gel se stvara odmah nakon miješanja silikatne i aluminatne komponente. Tijekom prvog sata starenja sustav je stabilan, a sastav gela i sadržaj krute tvari ostaje gotovo nepromijenjen. Ovaj sastav se mijenja kada sustav postigne temperaturu od 96 ℃. Pri toj temperaturi, gotovo cijela količina $Al(OH)_4^-$ prisutna u tekućoj fazi polimerizira sa silikatnim anionima te formira

vrlo složeni sekundarni gel. Tijekom ove faze dolazi do povećanja udjela krute faze te smanjenja veličine čestica. Promjena sastava tekuće komponente pokazala je da je transformacija primarnog gela u sekundarni gel postignuta ili pomoću ukupnog ili lokalnog procesa ponovnog otapanja i geliranja.

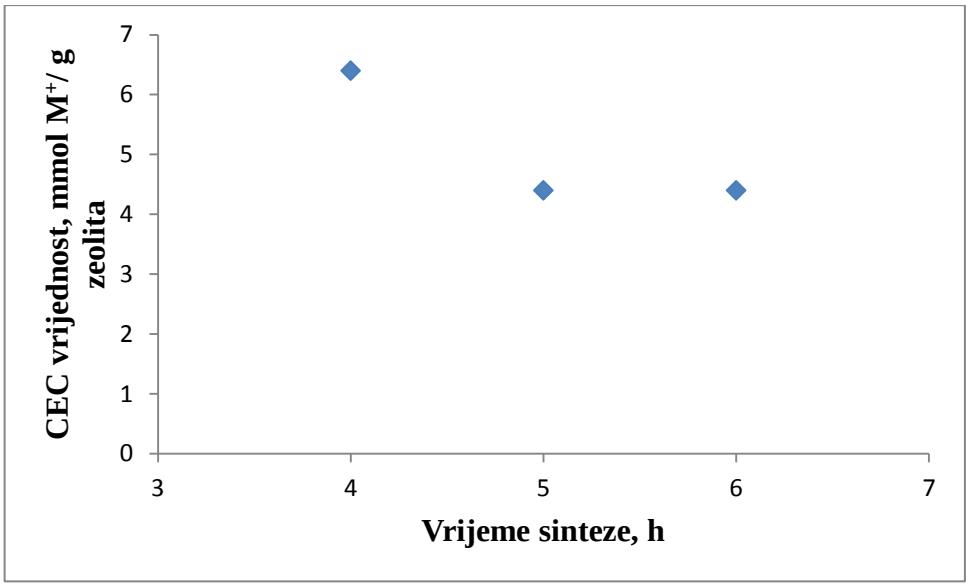
Nakon sinteze, nastali kristali zeolita su ispirani (slika11) i sušeni kako bi se dobio konačni produkt, zeolit A.

Tipični sastav zeolita A je $Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}]\cdot 27H_2O$ s omjerom silicija i aluminija Si/Al=1 što rezultira da ovaj zeolit ima jedan od najvećih kapaciteta izmjene iona. Nakon izmjene s Cs^+, K^+ i Ca^{2+} ionima, promjer pora postaje 2, 3 i 5 Å. Stoga, komercijalno se KA, NaA i CaA zeoliti nazivaju 3A, 4A i 5A zeoliti; i zato što zeolit A posjeduje te ionsko-izmjenjivačke značajke, moguće je u velikoj mjeri prilagoditi veličinu pora ionskom izmjenom. Nakon ionske izmjene, veličina (radijus), naboj, polarizacija, sposobnost deformacije kationa i njihov utjecaj na homogenost strukture određuju adsorpciju i katalitička svojstva zeolita A.

Dobivenim uzorcima zeolita A određena su ionoizmjenjivačka svojstva (CEC vrijednost) primjenom mikrodestilacije po Kjeldahlu. Rezultati su prikazani u tablici 1 i na slici 16.

Tablica 1. Ovisnost CEC vrijednosti o vremenu sinteze zeolita A

Uzorak	**Temperatura sinteze, °C**	**Vrijeme sinteze, h**	**CEC vrijednost, mmol M^+/ g zeolita**
1	99	4	6,4
2	99	5	4,4
3	99	6	4,4



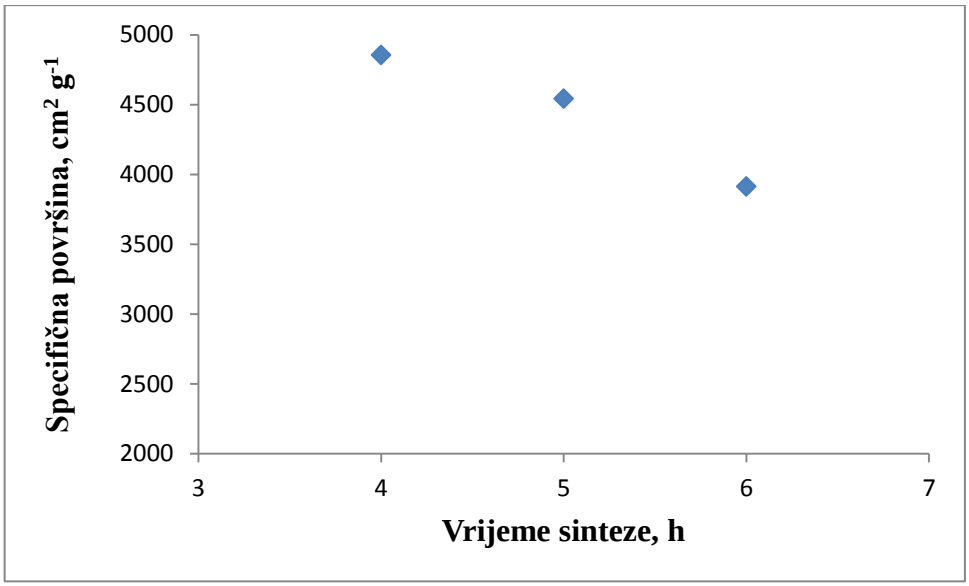
Slika 16. Grafička ovisnost CEC vrijednost o vremenu sinteze

CEC vrijednosti se kreću od 4,4-6,4 mmol M^+/g zeolita ovisno o vremenu sinteze. Eksperimentom je dobiveno da uzorci sintetizirani pri 99 ℃ s vremenima sinteze 5 i 6 sati imaju istu CEC vrijednost (4,4 mmol M^+/ g zeolita) a uzorak sintetiziran 4 sata ima vrijednost 6,4 mmol M^+/ g zeolita. Iz rezultata se vidi da povećanjem vremena sinteze pri 99 ℃ dolazi do smanjenja kapaciteta izmjene iona. Dobivena CEC vrijednost je slična vrijednosti koju su dobili drugi istraživači (5,48 mmol/g zeolita).

Specifična površina zeolita A određena je pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra. Rezultati su prikazani u tablici 2 i na slici 17.

Tablica 2. Ovisnost specifične površine zeolita A o vremenu sinteze

Uzorak	**Temperatura, ℃**	**Vrijeme sinteze, h**	**Specifična površina, $cm^2\ g^{-1}$**
1	99	4	4855,36
2	99	5	4543
3	99	6	3914



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti specifične površine o vremenu sinteze

Određivanje specifične površine zeolita ovom metodom zasniva se na principu ovisnosti otpora kojeg pruža sloj zeolita prolazu zraka kroz njega. Osnovni zahtjev koji se postavlja za mjerenje je izrada sloja praškastog materijala određenih dimenzija čija je poroznost konstantna. Sama poroznost podrazumijeva omjer volumena pora prema volumenu zeolitnog sloja kroz koji se propušta zrak. Otpor prolazu zraka kroz sloj zeolita ovisan je o veličini čestica i što su čestice finije tj. sitnije imaju veću specifičnu površinu i pružaju veći otpor prolazu zraka.

Iz grafa se vidi da povećanjem vremena sinteze pri 99 ℃ specifična površina zeolita A opada. Vrijednosti specifične površine kreću se od 3914-4855,36 cm^2g^{-1}. Vrijednosti određivanja specifične površine u suglasnosti su s CEC vrijednostima odnosno smanjenjem specifične površine zeolita dolazi do smanjenja ionoizmjenjivačkih svojstava.

Inače, ova metoda je samo indikativna kod određivanja specifične površine necementnih materijala. Za neka preciznija mjerenja trebalo bi uzeti neku prikladniju metodu (BET metodu).

4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih iz mjerenja tijekom ovog rada može se zaključiti da povećanjem vremena sinteze dolazi do smanjenja specifične površine zeolita A. Vrijednosti određivanja specifične površine u suglasnosti su s CEC vrijednostima. Najveću CEC vrijednost ima uzorak koji je sintetiziran 4 sata dok uzorci sintetizirani 5 i 6 sati imaju istu CEC vrijednost iako uzorak sintetiziran 6 sati ima najmanju specifičnu površinu. Metoda određivanja specifične površine pomoću Blaine-vog permeabilimetra je samo indikativna kod određivanja specifične površine necementnih materijala.

5. LITERATURA

1. file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf (25.08.2018.)
2. V. V. Panić, Sinteza i svojstva hidrogelova na bazi metakrilne kiseline modifikovanih zeolitima, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2012.
3. I. Petrov, T. Michael, Synthesis of zeolite A: A rewiev, НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ 51 (2012) 30-35.
4. D. Barbir, Sinteza zeolita „A“ hidrotermalnim postupkom, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, srpanj, 2016.
5. S. Flinčec Grgac i sur.: Alumosilikatni spojevi zeolitnog tipa: sinteza, primjena i mogućnost stvaranja kompozita s celuloznim tekstilijama, Tekstil 62 (11-12) (2013.) 437-445.
6. http://slidegur.com/doc/1192574/zeoliti1 (27.08.2018.)
7. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure, Wiley, Singapore, 2007.
8. C. L. Angell, W. H. Flank, Molecular Sieve II. ACS Symp. Ser. 40 (1977) 194–201.