

Literatura

[1] Beach E.S., Weeks B.R., Stern R., & Anastas P.T., 2013, Plastics additives and green chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1611-1624.

[2] Cote I., Anastas P.T., Birnbaum L.S., Clark R.M., Dix D.J., Edwards S.W., & Preuss P.W., 2012, Advancing the Next Generation of Health Risk Assessment. *Environmental Health Perspectives* 120, 1499-1502.

[3] www.organiclifestylemagazine.com; <http://homeguides.sfgate.com>; www.dailyfinance.com; www.wodr.poznan.pl; <https://euobserver.com/economic/117901>

[4] www.ec.gc.ca

[5] Iwańska J., Martin M., Romkowska E., Siemiński B., *Leksykon naukowo-techniczny*, WNT, Warszawa 2001.

[6] Cynar Plastics to Diesel (ang.). Ricardo-AEA Ltd, 2013-07-02.

[7] Themelis N.J., Castaldi M.J., 2011, Energy and economic value of nonrecycled plastics (NRP) and municipal solid wastes (MSW) that are currently landfilled in the fifty states (ang.) EEC Study of non-recycled plastics. Columbia University.

[8] biofuels.che.wisc.edu

[9] Śprajcar M., Horvat P., Kržan A.; Biopolimery i biotworzywa tworzywa zgodne z naturą, PLASTICE Projekt Innowacyjny Łańcuch Wartości dla Rozwoju Zrównoważonych Tworzyw w Europie Środkowej 2012. ●

Renata Sadek¹, Karolina Chałupka*¹, Stanisław Dźwigaj²

* karolina.chalupka@p.lodz.pl;

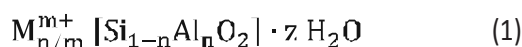
¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

² Laboratoire de Reactivite de Surface, University of Pierre and Marie Curie, CNRS

Zastosowanie i synteza materiałów zeolitowych

Wstęp

Zeolity zostały odkryte w 1756 roku przez szwedzkiego naukowca Axela Frederika Cronstedta. Ich nazwa stanowi połączenie dwóch greckich słów: zein – gotować i lithos – kamień, dające się przetłumaczyć jako „wrzący kamień” [1]. Zeolitami nazywamy krystaliczne glikokrzemiany należące do tektokrzemianów. Są one zbudowane z tetraedrów TO₄ (T= Si, Al) tworzących trójwymiarowe kanały, wewnątrz których może znajdować się m.in. tzw. woda zeolitowa. Zastąpienie Si⁴⁺ przez Al³⁺ powoduje powstanie ładunku ujemnego, który jest niwelowany poprzez wprowadzenie dodatnio naładowanych kationów, takich jak: Na⁺, K⁺, NH₄⁺, H⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ i Mg²⁺ [1-3]. Według zasady Lowensteina niemożliwe jest powstanie połączenia Al-O-Al, a jedynie wiązań Si-O-Al oraz Si-O-Si. Wynika stąd, że w zeolicie stosunek molowy krzemu do glinu (Si/Al) musi być równy lub większy od jedności. Skład zeolitów można opisać za pomocą wzoru (Równanie 1) [4,5]:



gdzie: M – kation metalu znajdujący się w pozycji pozasieciowej, n – liczba atomów metalu, m – wartościowość kationu metalu, z – liczba moli wody.

Poszczególne typy struktur tych materiałów są oznaczane za pomocą trzyliterowego kodu np. zeolit A to LTA.

Obecnie możemy wyróżnić ponad 150 zeolitów syntetycznych i 48 naturalnych. Naturalne zeolity w porównaniu do syntetycznych są wykorzystywane na znacznie mniejszą skalę. Wynika to z faktu, że materiały te często zawierają różnego rodzaju zanieczyszczenia np. inne minerały lub metale [1].

Ze względu na ich dobrze zdefiniowaną strukturę krystaliczną, ściśle określony rozmiar porów, dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą, jak również stabilność termiczną i hydrotermiczną zeolity znalazły zastosowanie w procesach przemysłowych jako: absorbenty, wymiennicze jonowe, nośniki metali i tlenków metali oraz heterogeniczne katalizatory [2]. Materiały te zostały także zbadane pod kątem ich wykorzystania w medycynie. Zeolity mogą być stosowane do usuwania z organizmu wielu toksycznych substancji takich jak: sole metali ciężkich, azotanów, azotynów, mykotoksyn. Nie mogą zastąpić pożywienia, ale są źródłem wielu makro- i mikroelementów niezbędnych do prawidłowego działania organizmu. Zeolity są również wykorzystywane do odkażania terenów z odpadów radioaktywnych [6,7].

Preparatyka układów zeolitowych Metody syntezy zeolitów

Pierwsze próby syntezy zeolitów odbyły się w 1848 roku, kiedy to Wöhler przeprowadził rekryształizację apofyllitu, jednakże technologia produkcji tych materiałów na dużą skalę zaczęła się dopiero rozwijać w latach 40. XX wieku.

W tym okresie grupy Barrer'a i Milton'a jako pierwsze opracowały hydrotermalną syntezę zeolitów (ang. hydrothermal synthesis). Obejmuje ona kilka etapów, w wyniku których hydrożel glinokrzemianowy, cząsteczki organiczne i kationy metali ulegają przekształceniu do krystalicznego glinokrzemianu (Rysunek 1) [8,9].



Rys. 1. Etapy hydrotermalnej syntezy zeolitów

Synteza ta przeprowadzana jest w środowisku zasadowym w zakresie temperatury 50-200°C pod ciśnieniem 1-20 bar w szczelnie zamkniętym układzie. Hydrożel glinokrzemianowy jest najczęściej otrzymywany z mieszaniny związków zawierających glin (glinian, azotan (V) glinu, siarczan (VI) glinu) i krzem (szkło wodne, kaolinit, koloid SO_2). Podczas trwania całego procesu krystalizacji powstają zarodki krystalizacji, jednakże największą szybkość ich tworzenia obserwuje się w początkowej fazie. Hydrotermalna synteza zeolitów prowadzona w temperaturze około 100°C z reguły prowadzi do powstania kryształów o wielkości od 0,1 do 10 μm . Ich rozmiar przede wszystkim zależy od [8,10-12]:

- rozpuszczalności zarówno substratów jak i produktów w rozpuszczalniku
- szybkości tworzenia się centrów krystalizacji.

Dużym zainteresowaniem cieszy się również synteza zeolitów z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego (ang. microwave synthesis). Została ona wykorzystana do otrzymania np.: zeolitu A, ZSM-5, faujazytu, analcymu, AlPO_4 -5 i VPI-5. Do zalet syntezy z użyciem promieniowania mikrofalowego należą [13-15]:

- znacznie szybsze ogrzanie mieszaniny reakcyjnej w porównaniu do konwencjonalnych metod
- duża wydajność reakcji
- możliwość kontroli morfologii, czystości fazy i rozmiaru porów
- szybkie powstawanie zarodków krystalizacji

- równomierne ogrzanie całej objętości mieszaniny reakcyjnej

Bonaccorsi i Proverbio zaobserwowali, że na wydajność syntezy z użyciem promieniowania mikrofalowego wpływa wielkość naczynia, w którym jest wykonywana oraz objętość mieszaniny reakcyjnej [16].

Zeolity można również otrzymać za pomocą syntezy wewnątrz obojętnego materiału mezoporowatego (ang. confined space synthesis), którym najczęściej jest węgiel. Powstałe w ten sposób kryształy oddzielane są od matrycy poprzez jej pirolizę w 550°C. Niewątpliwymi zaletami tej syntezy są [17,18]:

- warunki syntezy można dobrać tak, aby uzyskać wysokokrystaliczne zeolity
- duża powtarzalność
- możliwość kontroli maksymalnego rozmiaru kryształów przez wielkość mezoporów matrycy
- duża czystość otrzymanych próbek

Otrzymane za pomocą tej metody zeolity charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, jak również posiadają taką samą liczbę miejsc kwasowych jak w odpowiednich dużych kryształach zeolitu [19].

Park i współ. rozwinęli metodę syntezy zeolitów z zastosowaniem stopionej soli (ang. molten – salt method). Polega ona na reakcji mieszaniny NaOH-NaNO_3 lub NaOH-KNO_3 z popiołem lotnym w warunkach bezwodnych. Powstały produkt charakteryzuje się nieregularną budową morfologiczną. Metoda ta pozwala na syntezę zeolitów z różnego rodzaju odpadów mineralnych [20,21].

Niezmiernie interesująca jest również metoda otrzymywania zeolitów z wykorzystaniem suchego żelu glinokrzemianowego oraz będących w fazie gazowej amin i wody (ang. vapor phase transport synthesis) [22,23]. W pierwszym jej etapie para wodna skrapla się na mikroporach prekursora, w wyniku czego po pewnym czasie ustala się równowaga ciecz – para. Następnie obecna w żelu krzemionka reaguje z organicznymi kationami. Tworzenie się zarodków krystalizacji oraz wzrost powstałych kryształów zachodzi na zewnętrznej powierzchni prekursora. Budowa morfologiczna otrzymanych produktów zależy od [23]:

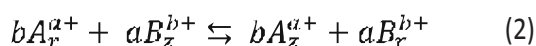
- czasu
- temperatury
- ilości sodu, glinu, krzemu i czwartorzędowej aminy w żelu prekursora
- rodzaju oraz ilości cząsteczek organicznych i wody będących w fazie gazowej
- homogeniczności zastosowanego prekursora

Kim i współ. syntezowali za pomocą tej metody m.in. analcym (ANA) i mordenit (MOR) [24].



Metody modyfikacji układów zeolitowych

Zastąpienie Si^{4+} przez Al^{3+} , jak już zostało to wspomniane we wstępie, powoduje powstanie ładunku ujemnego, kompensowanego przez znajdujące się w porach zeolitu kationy, które mogą ulegać wymianie. Z tego względu do najczęściej wykorzystywanych metod modyfikacji zeolitów należy wymiana jonowa (ang. ion exchange). Proces ten można przedstawić następująco (Równanie 2) [25]:



gdzie: – a i b wartościowość jonów A^{a+} i B^{b+} , r i z – roztwór soli oraz zeolit.

Szybkość oraz ilość kationów wprowadzonych do sieci zeolitu zależy między innymi od następujących czynników:

- rodzaju rozpuszczalnika
- temperatury
- stężenia kationów
- rodzaju zeolitu
- rozmiaru oraz ładunku kationów

Ze względu na obecność w sieci zeolitu cząstkowego ładunku ujemnego aniony znajdujące się w roztworze nie są zazwyczaj wprowadzane w otwarte pory zeolitu. Wyjątek stanowi przypadek, gdy stężenie użytej soli przekracza $0,5 \text{ mol/dm}^3$ [25].

Kolejną metodą jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. chemical vapor deposition). Polega ono na reakcji zeolitu z prekursorem metalu będącym w fazie gazowej. Metoda ta obejmuje kilka etapów [26]:

- wprowadzenie prekursora
- transport prekursora do powierzchni nośnika
- reakcja nośnika z prekursorem

Prekursorami stosowanymi w chemicznym osadzeniu z fazy gazowej są m.in. halogenki oraz karbonylki metali oraz związki krzemooorganiczne [27-29].

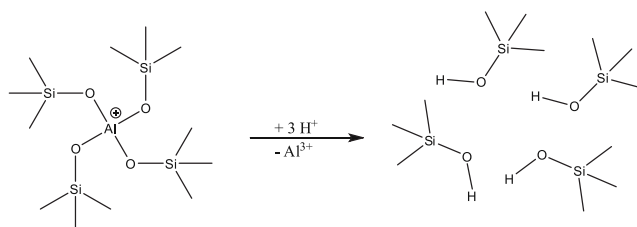
Układy zeolitowe mogą być również otrzymywane metodą mokrej impregnacji (ang. wet impregnation), która opiera się na zachodzącej w środowisku wodnym reakcji pomiędzy nośnikiem a solą metalu. Najczęściej stosowanymi w tej technice prekursorami są azotany (V) metali. Dużą zaletą mokrej impregnacji jest jej [30]:

- szybkość
- prostota
- efektywność

Ciekawym również sposobem wprowadzania metali w sieć zeolitu jest dwuetapowa metoda posyntezowa. Obejmuje ona następujące etapy:

- dealuminację zeolitu za pomocą kwasu np. azotowego(V), w wyniku której powstają tzw. „vacant T – sites”
 - wprowadzenie jonów metalu do sieci zeolitu
- Dzwigaj i współ. za pomocą tej metody wprowadził do zeolitu BEA takie metale przejściowe, jak np.: wanad oraz żelazo [31,32].

Interesujące właściwości zeolitów można uzyskać dzięki poddaniu ich procesowi dealuminacji. Usunięcie atomów glinu z sieci zeolitu można osiągnąć za pomocą pary wodnej, jak również kwasu np. HCl lub HNO_3 . Proces dealuminacji został przedstawiony na rysunku 2. Usunięcie atomów glinu z sieci zeolitu powoduje powstanie gniazd hydroksylowych [33].



Rys. 2. Proces dealuminacji zeolitu za pomocą kwasu

Dealuminacja zeolitów niskokrzemowych prowadzi do zmniejszenia ich stabilności na skutek powstawania dużej ilości defektów strukturalnych. Przykładem może być faujazyt, którego struktura ulega całkowitemu załamaniu w wyniku podziałania na niego mocnymi kwasami mineralnymi. Z kolei Lee i Rees zaobserwowali, że struktura zeolitu Y nie ulega uszkodzeniu, jeśli ilość HCl nie przekracza 10 mmol/g zeolitu [34].

Wnioski

W XXI wieku naukowcy poszukują katalizatorów łączących zarówno wysoką aktywność katalityczną i selektywność, jak również łatwość w recyklingu. Do materiałów mogących sprostać tym wymaganiom należą m.in. zeolity. Istnieje wiele metod ich syntezy, które są w dalszym ciągu udoskonalane. Możliwość modyfikacji centrów aktywnych zeolitów pozwala na otrzymanie katalizatorów o właściwościach pożądanых w określonej reakcji. Z tego powodu materiały te budzą duże zainteresowanie wśród naukowców. W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej prowadzone są badania nad właściwościami fizykochemicznymi oraz katalitycznymi zeolitów modyfikowanych różnymi metalami [35-37].

Wyjątkowe właściwości fizykochemiczne zeolitów powodują, że znalazły one zastosowanie w różnych dziedzinach nauki, nawet czasem ze sobą niezwiązanych na przykład: w medycynie, ochronie środowiska, a także przemyśle chemicznym.

Literatura

- [1] Granda Valdés M., Pérez-Cordoves A.I., Díaz-García M.E., 2006, Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25, 1, 24-30.
- [2] Niwa M., Katada N., Okumura K., 2010, Introduction to Zeolite Science and Catalysis, Characterization and Design of zeolite Catalysts, Chapter 1, 1-8.
- [3] Bhatia S., 1989, Zeolite Composition And Structure, Zeolite Catalysts: Principles and Applications, Chapter 2, 7-19.
- [4] Payra P., 2003, Dutta P.K., Zeolites: A Primer, Handbook of Zeolite Science and Technology, Chapter 1, 1-19.
- [5] Pelmenchikov A.G., Paukshtis E.A., Edisherashvili M.O., Zhidomirov G.M., 1992, On the Loewenstein rule and mechanism of zeolite dealumination, *J. Phys. Chem.*, 96, 17, 7051-7055.
- [6] Tomašević-Čanović M., 2005, Purification of natural zeolite-clinoptilolite for medical application-Extraction of lead, *J. Serb. Chem. Soc.*, 70, 11, 1335-1345.
- [7] Misaelides P., 2011, Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 1-3, 15-18.
- [8] Byrappa K., Yoshimura M., 2001, Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites, Handbook of Hydrothermal Technology, Chapter 6, 315-415.
- [9] Feng S., Li G., 2010, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Chapter 4, 63-96.
- [10] Cundy C., Cox P., 2005, The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-2, 1-78.
- [11] pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/mod2/hydro.htm
- [12] Kešelj D., Lazić D., Škudrić B., Penavin-Škudrić J., Perušić M., 2015, The possibility of hydrothermal synthesis of NaY zeolite using different mineral acids, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 4, , 37-41.
- [13] Li Y., Yang W., 2008, Microwave synthesis of zeolite membranes: A review, *Journal of Membrane Science*, 316, 1-2, 3-17.
- [14] Slangen P.M., Jansen J.C., van Bekkum H., 1997, The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA, *Microporous Materials*, 9, 5-6, 259-265.
- [15] Huang A., Caro J., 2011, Application of Microwave Heating on the Facile Synthesis of Porous Molecular Sieve Membranes, *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, Chapter 28, 641-672.
- [16] Panzarella B., Tompsett G.A., Ynqvesson K.S., Conner W.C., 2007, Microwave synthesis of zeolites. 2. Effect of vessel size, precursor volume, and irradiation method, *J. Phys Chem B.*, 111, 44, 12657-12667.
- [17] Schmidt I., Madsen C., Jacobsen C.J.H., 2000, Confined Space Synthesis. A Novel Route to Nanosized Zeolites, 39, 2279-2283.
- [18] Madsen C., Jacobsen C.J.H., 1999, Nanosized zeolite crystals – convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis, *Chem. Commun.*, 673-674.
- [19] Jacobsen C.J.H., Madsen C., Houzvicka J., Schmidt I., Carlsson A., 2000, Mesoporous Zeolite Single Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7116-7117.
- [20] Chauhan Y.P., Talib M., 2012, A novel and green approach of synthesis and characterization of nano – adsorbents (zeolites) from coal fly ash: a review, *Sci. Revs. Chem. Commun.*, 2, 1, 12-19.
- [21] Park M., Choi C.L., Lim W.T., Kim M.C., Choi J., Heo N.H., 2000, Molten – salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials. 37, 1-2, 91-98.
- [22] Matsukata M., Nishiyama N., Ueyama K., 1996, Crystallization of FER and MFI zeolites by a vapor – phase transport method, *Microporous Materials*, 7, 2-3, 109-117.
- [23] Thoma S.G., Nenoff T.M., 2000, Vapor phase transport synthesis of zeolites from sol – gel precursors, *Microporous and Mesoporous Materials*, 41, 1-3, 295-305.
- [24] Liu X., Li Y., Chen B., Wang Y., 2009, Cleaner process for synthesis of zeolite MCM – 22 by vapor – phase transport method, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4, 607-611.
- [25] Kühl G.H., 1999, Modification of zeolites, *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*, Chapter 3, 81-197.
- [26] Jones A., Hitchman M., 2008, Overview of Chemical Vapor Deposition, *Chemical Vapor Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Chapter 1, 1-37.
- [27] Liu F., Xie L., Shi X., He H., 2015, Emerging Applications of Environmentally Friendly Zeolites In the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, *Zeolites in Sustainable Chemistry. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*, Chapter 12, 393-432.
- [28] Homs N., de la Piscina P.R., 2009, Carbonyl Compounds as Metallic Precursors of Tailored Supported Catalysts, *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Chapter 8, 313-345.
- [29] Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J., 2007, Preparation, Secondary Synthesis, and Modification of Zeolites, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Chapter 6, 345-395.
- [30] Schoeufeldt N.J., 2008, Introduction, Synthesis and characterization of Gamma – alumina supported Manganese Oxides prepared by grafting and impregnation for application in heterogeneous catalysis, Chapter 1, 1-35.
- [31] Dzwigaj S., Stievano L., Wagner F. E., Che M., 2007, Effect of preparation and metal content on the introduction of Fe in BEA zeolite, studied by DR UV-vis, EPR and Mössbauer spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 188-1891.
- [32] Dzwigaj S., Massiani P., Davidson A., Che M., 2000, Role of silanol groups in the incorporation of V in β zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 155, 169-182.
- [33] Hajjar R., Millot Y., Man P.P., Che M., Dzwigaj S., 2008, *J. Phys. Chem. C*, 112, 51, 20167-20175.
- [34] Beyer H.K., 2002, Dealumination Techniques for Zeolites, *Molecular Sieves*, 3, 204-255.
- [35] Chalupka K., Thomas C., Millot Y., Averseng F., Dzwigaj S., 2013, Mononuclear pseudo-tetrahedral V species of VSiBEA zeolite as the active sites of the selective oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of Catalysis* 305, 46-55.
- [36] Trejda M., Ziolek M., Millot Y., Chalupka K., Che M., Dzwigaj S., 2011, Methanol oxidation on VSiBEA zeolites: Influence of V content on the catalytic properties, *Journal of Catalysis* 281, 169-176.
- [37] Chalupka K. A., Jozwiak W. K., Rynkowski J., Maniukiewicz W., Casale S, Dzwigaj S., 2014, Partial oxidation of methane on Ni_xAlBEA and Ni_xSiBEA zeolite catalysts: Remarkable effect of preparation procedure and Ni content, *Applied Catalysis B: Environmental* 146, 227- 236.

