UNIVERZA V NOVI GORICI POSLOVNO-TEHNIŠKA FAKULTETA

LABORATORIJSKA SINTEZA Z ŽELEZOM MODIFICIRANIH ZEOLITOV ZA KATALITSKE APLIKACIJE

DIPLOMSKO DELO

Matej Mercina

Mentorica: Doc. Dr. Nataša Novak Tušar

Nova Gorica, 2011

ZAHVALA

Zahvaljujem se univerzitetni mentorici doc. dr. Nataši Novak Tušar, ki mi je predlagala in omogočila opravljanje diplomske naloge v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo L-09 na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, in delovni mentorici dr. Alenki Ristić, ki mi je pomagala s strokovnimi napotki pri delu. Rad bi se zahvalil tudi ostalim sodelavcem iz laboratorija L-09, Darji Maučec, Tadeji Birsa Čelič, Ediju Kranjcu, ter vsem ostalim, ki so mi bili v pomoč pri delu.

NASLOV

Laboratorijska sinteza z železom modificiranih zeolitov za katalitske aplikacije

IZVLEČEK

Porozni materiali so eno izmed zelo aktivnih področij raziskovanja materialov predvsem zaradi njihove izredne uporabnosti kot adsorbentov, katalizatorjev in ionskih izmenjevalcev ter shranjevalnikov toplote in plinov. Zeoliti so mikroporozni silikati z velikimi specifičnimi površinami in velikim številom strukturnih tipov. S kovinami modificirane zeolite uporabljamo kot katalizatorje pri postopkih razgradnje organskih polutantov v odpadnih vodah.

V diplomski nalogi sem se osredotočil na iskanje optimalnih pogojev sinteze z železom modificiranih mikroporoznih silikatov FeS-1 (strukturni tip MFI) in FeBeta (strukturni tip *BEA) ter aluminosilikatov FeZSM-5 (strukturni tip MFI) in FeAlBeta (strukturni tip *BEA). Spreminjal sem različne parametre sinteze, ki imajo vpliv na nastanek produktov ter proučeval njihovo fazno čistost in kristaliničnost, morfologijo in velikost delcev ter vsebnost železa in aluminija. Določil sem optimalno temperaturo ter čas kristalizacije za pridobitev najbolj kristaliničnih in najbolj fazno čistih produktov z največjim izkoristkom sinteze. Produkte smo karakterizirali z rentgensko praškovno difrakcijo, elektronsko mikroskopijo ter elementno analizo.

Celotno eksperimentalno delo sem opravil na Kemijskem inštutu v Ljubljani, v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo L-09. Pripravljene materiale bodo v omenjenem laboratoriju uporabili kot katalizatorje za razgradnjo organskih polutantov v odpadni vodi.

KLJUČNE BESEDE

Anorganska sinteza, porozni materiali, železovi slikati, železovi aluminosilikati

TITLE

Laboratory synthesis of iron-modified zeolites for catalytic applications

ABSTRACT

In materials science, porous materials are one of the very active areas of research, because of their applications as adsorbents, catalysts, ion exchangers and materials for heat and gas storage. Zeolites are microporous silicates with high specific areas and huge number of structure types. Metal-modified zeolites are used as catalysts in degradation processes of organic pollutants in the waste water treatment.

In my bachelor thesis, I focused on finding the best conditions for the synthesis of iron-modified microporous silicates FeS-1 (structure type MFI) and FeBeta (structure type *BEA), and aluminosilicates FeZSM-5 (structure type MFI) and FeAlBeta (structure type *BEA). After modifying various synthesis parameters, which could influence the formation of the products, I studied their phase purity, crystallinity, morphology, particle size as well as aluminum and iron content. I determined the optimal temperature and crystallization time in order to obtain the highest crystallinity and phase purity of products, together with maximum synthesis yield. The products were characterized by using X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The experimental work was performed entirely in the Laboratory for Inorganic Chemistry and Technology at the National Institute of Chemistry in Ljubljana. The materials synthesized for the purpose of my bachelor thesis will be used by the aforementioned laboratory as catalysts for the degradation of organic pollutants in industrial waste water.

KEYWORDS

Inorganic synthesis, porous materials, iron silicates, iron aluminosilicates

KAZALO

1 UVOE	D1
1.1 Sp	lošno o zeolitih1
1.2 M	odifikacija silikatov s prehodnimi kovinami4
1.3 Str	rukturni tip BEA5
1.4 Str	rukturni tip MFI6
1.5 Si	nteza zeolitov7
1.5.1	Na splošno o hidrotermalni sintezi zeolitov7
1.5.2	Klasična hidrotermalna sinteza8
1.5.3	Vplivi na sintezo zeolitov9
1.6 Ka	arakterizacija zeolitov10
1.6.1	Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)11
1.6.2	Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)12
1.6.3	Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija (EDS)13
2 Namer	n dela15
3 Eksper	rimentalni del
3.1 Sin	nteza16
3.1.1	Sinteza FeS-1 in FeZSM-516
3.1.2	Sinteza FeBeta ter FeAlBeta20
3.2 Ka	arakterizacija sintetiziranih produktov28
3.2.1	Rentgenska praškovna difrakcija (XRPD)28

	3.2.2	Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)	. 28
	3.2.3	Elementna analiza (EDS)	. 28
4	Rezulta	ati in diskusija	. 29
Z	4.1 Sin	iteza	. 29
	4.1.1	Sinteza produktov strukturnega tipa MFI	. 29
	4.1.2	Sinteza produktov strukturnega tipa BEA	. 29
Z	4.2 An	aliza XRD posnetkov	. 30
	4.2.1	Železov silikat FeS-1	. 31
	4.2.2	Železov aluminosilikat FeZSM-5	. 33
	4.2.3	Železov silikat FeBeta	. 34
	4.2.4	Železov aluminosilikat FeAlBeta	. 34
2	4.3 An	aliza SEM posnetkov	. 35
	4.3.1	Železov silikat FeS-1	. 35
	4.3.2	Železov aluminijev silikat Fe-ZSM-5	. 37
	4.3.3	Železov silikat FeBeta	. 38
	4.3.4	Železov aluminosilikat FeAlBeta	. 38
Ζ	1.4 Ele	ementna analiza	. 39
5	Zaključ	ček	. 40
6	Literatu	ıra	. 42

KAZALO SLIK

Slika 1: Delitev molekulskih sit 1
Slika 2: SiO ₄ tetraeder, osnovna gradbena enota zeolitnih struktur2
Slika 3: Primer sekundarnih gradbenih enot (Sekundarne gradbene enote, 2010) 2
Slika 4: Nemodificiran silikat4
Slika 5: Brønstedov kisli center
Slika 6: Lewisov kisli center
Slika 7: Redoks mesto
Slika 8: Strukturni tip BEA (Čejka in van Bekkum, 2005)6
Slika 9: Strukturni tip MFI (Čejka in van Bekkum, 2005)7
Slika 10: Shematski prikaz hidrotermalne sinteze zeolitov (Cundy in Cox, 2005) 8
Slika 11: Slikovna predstavitev Braggovega zakona11
Slika 12: Shema elektronskega mikroskopa (SEM) (Elektronski mikroskop, 2010) 13
Slika 13: Mešanje reakcijske mešanice na magnetnem mešalu 17
Slika 14: Razstavljen avtoklav prostornine 50ml18
Slika 15: Sušilnik Binder 19
Slika 16: Zdrobljen produkt v ahatni terilnici19
Slika 17: Referenčna rentgenska praškovna posnetka za silikalit-1 (MFI strukturni
tip) in zeolit Beta (BEA strukturni tip)
Slika 18: Rentgenski praškovni posnetek produkta pete sinteze pri 150°C in 6 dni
(Eksperimentalni del, Tabela 2)

Slika 19: Rentgenski praškovni posnetek produkta sedme sinteze pri 150°C in 6 dni
(Eksperimentalni del, Tabela 3)
Slika 20: Rentgenski praškovni posnetek produkta osme sinteze pri 150°C in 9 dni
(Eksperimentalni del, Tabela 3)
Slika 21: Rentgenski praškovni posnetek produkta šeste sinteze pri 150°C in 7 dni
(Eksperimentalni del, Tabela 3)
Slika 22: Rentgenski praškovni posnetek produkta devete sinteze pri 150°C in 7 dni
(Eksperimentalni del, Tabela 4)
Slika 23: Rentgenski praškovni posnetek produkta šeste sinteze pri 135°C in 12 dni
(Eksperimentalni del, Tabela 6)
Slika 24: Rentgenski praškovni posnetek produkta osme sinteze pri 135°C in 13 dni
(Eksperimentalni del, Tabela 8)
Slika 25: SEM posnetek produkta pete sinteze pri 150°C in 6 dni (Eksperimentalni
del, Tabela 2)
Slika 26: SEM posnetek produkta sedme sinteze pri 150°C in 6 dni (Eksperimentalni
del, Tabela 3)
Slika 27: SEM posnetek produkta osme sinteze pri 150°C in 9 dni (Eksperimentalni
del, Tabela 4)
Slika 28: SEM posnetek produkta šeste sinteze pri 150°C in 7 dni (Eksperimentalni
del, Tabela 3)
Slika 29: SEM posnetek produkta devete sinteze pri 150°C in 7 dni (Eksperimentalni
del, Tabela 4)
Slika 30: SEM posnetek produkta šeste sinteze pri 135°C in 12 dni
Slika 31: SEM posnetek produkta osme sinteze pri 135°C in 13 dni

KAZALO TABEL

Tabela 1: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis
produktov strukturnega tipa MFI
Tabela 2: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis
produktov strukturnega tipa MFI
Tabela 3: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis
produktov strukturnega tipa MFI
Tabela 4: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa MFI
r
Tabela 5: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opisproduktov strukturnega tipa BEA.25
Tabela 6: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opisproduktov strukturnega tipa BEA.26
Tabela 7: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis
Tabela 8: Molska razmerja Si/Fe v izbranih produktih z MFI strukturnim tipom 39
Tabela 9: Molska razmerja Si/Fe v izbranih produktih z BEA strukturnim tipom 39
Tabela 10: Optimalni pogoji za sintezo železovih silikatov in aluminosilikatov z MFI
topologijo
Tabela 11: Optimalni pogoji za sintezo železovih silikatov in aluminosilikatov z
BEA topologijo

1 UVOD

1.1 Splošno o zeolitih

Zeoliti so mikroporozni aluminosilikati, ki jih uvrščamo med molekulska sita. To so materiali, ki vsebujejo pore, običajno natančnih in enotnih oblik in se velikokrat uporabljajo kot adsorbenti za pline in tekočine.

Molekule, ki so dovolj majhne, da gredo skozi, se adsorbirajo, večje molekule pa ne. Na primer, molekule vode potujejo skozi odprtine, tako ostane voda ujeta v porah. Zaradi omenjene lastnosti molekulska sita velikokrat uporabljamo kot sušilno sredstvo. Od navadnega filtra se razlikujejo po tem, da delujejo na molekularnem nivoju. (Zeolit, 2010)

Delimo jih lahko na več načinov, eden izmed njih je razvrstitev glede na velikost por, in sicer na:

- mikroporozna (velikost por od 0,25 do 2 nm)
- mezoporozna (velikost por od 2 do 50 nm)
- makroporozna (nad 50nm)

Delimo pa jih lahko tudi glede na elementno sestavo, kot je prikazano na sliki 1.



Slika 1: Delitev molekulskih sit

Osnovne gradbene enote zeolitnih ogrodij so SiO_4 in AlO_4 tetraedri (slika 2), ki so povezani preko oglišč s skupnimi kisikovimi atomi v neskončne tridimenzionalne strukture. (Baerlocher in drugi, 2001)



Slika 2: SiO₄ tetraeder, osnovna gradbena enota zeolitnih struktur

 SiO_4 in AlO₄ tetraedre imenujemo tudi primarne gradbene enote. Te se povezujejo v sekundarne gradbene enote (slika 3), ki so lahko preproste ali bolj kompleksne. Končno ogrodje zeolita se tvori z združevanjem sekundarnih enot. (Lipovšek, 2007)



Slika 3: Primer sekundarnih gradbenih enot (Sekundarne gradbene enote, 2010)

Tako nastala ogrodna struktura vsebuje kanale in/ali votline. Tvorijo se lahko eno, dvo ali tridimenzionalni sistemi kanalov, pri čemer se lahko dvo in tridimenzinalni sistemi povezujejo med sabo. V njih se nahajajo anorganski kationi ter organski kationi strukturnih usmerjevalcev. Topologijo ogrodja določa način povezovanja SiO₄ oziroma AlO₄ tetraedrov, na katerem temelji strukturna razvrstitev zeolitov. Si in Al atome v teh tetraedrih imenujemo tudi T atomi.

Strukturna formula temelji na osnovni celici in je predstavljena z naslednjo formulo:

$R_x[(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$

Vsak strukturni tip je označen s strukturno kodo sestavljeno iz treh velikih tiskanih črk, ki jo dodeli strukturna komisija Mednarodne zeolitne zveze (IZA – International Zeolite Association). Trenutno je poznanih 176 različnih zeolitnih strukturnih tipov oziroma topologij, od katerih jih je samo 17 komercialno zanimivih in se v ta namen pridobivajo tudi sintezno. Med najpomembnejše predstavnike zeolitov štejemo zeolit A, zeolit Beta, ZSM-5 in pa zeolita X in Y.

Ogrodje mikroporoznih molekulskih sit, ki vsebujejo le silicij (silikati) imajo nevtralen naboj, v primeru, da je prisoten tudi aluminij ali kak drugi trivalentni element (aluminosilikati), pa ima ogrodje negativen naboj. Ta negativen naboj se nevtralizira s pomočjo zunajogrodnih kationov alkalijskih ali zemeljoalkalijskih kovin. Prav ti kationi dajo zeolitom uporabnost kot ionski izmenjevalci, saj se lahko selektivno izmenjujejo z drugimi kationi iz raztopin.

T-atome lahko delno ali v celoti zamenjamo z atomi prehodnih kovin (npr. Fe, Co, Mn, Ti, Mn), pri čemer dobimo nove materiale z enakomerno razporejenimi katalitskmi mesti na ogrodju.

Značilnost zeolitov je nizka gostota ogrodja, in sicer 12 do 21 TO₄ tetraedrov/nm³. Materiale, ki imajo gostoto ogrodja višjo od 21 TO₄ tetraedrov/nm³, imenujemo goste faze. Nadalje imajo zeoliti veliko specifično površino, do 1000 m²/g ter temperaturno obstojnost do 1100°C. (Karge in Weitkamp, 1999)

Uporabnost zeolitov je izredno raznovrstna. Že prej omenjene adsorbcijske lastnosti se izkoriščajo za proizvodnjo sušilnih sredstev, industrijsko separacijo pri proizvodnji čistih raztopin, mešanic in plinov. Ionsko izmenjavo se izkorišča pri odstranjevanju škodljivih snovi iz vode (npr. amoniaka in težkih kovin), poleg tega pa že več kot desetletje nadomeščajo okolju škodljive tripolifosfate v pralnih praških. Katalitske lastnosti s prehodnimi kovinami modificiranih zeolitov pa se izkoriščajo v petrokemični industriji, npr. katalitskem krekingu. (Auerbach in drugi, 2003)

1.2 Modifikacija silikatov s prehodnimi kovinami

V silikate lahko vgrajujemo tudi katione prehodnih kovin, s čimer spremenimo njihove fizikalno-kemijske lastnosti in omogočimo nastanek katalitsko aktivnih mest na ogrodju. Poznamo dve vrsti modifikacij, in sicer ionsko izmenjavo ter izomorfno substitucijo. Pri ionski izmenjavi se kationi omenjenih kovin le šibko vežejo na ogrodje ali so ujeti v prazninah v obliki oksidov. O izomorfni substituciji pa govorimo, ko se atomi prehodnih kovin vgradijo na mesto silicija v ogrodju. Verjetnost izomorfne substitucije je večja pri atomih z atomskim radijem podobnim siliciju, ter z zmožnostjo tetraedrične koordinacije s kisikom. (Perego in drugi, 1998)

Trivalentni kationi (npr. kroma, aluminija, bora) v ogrodju povzročijo negativen naboj in posledično nastanek Brønstedovih in Lewisovih kislih centrov. Kationi elementov prehodnih kovin pa lahko v redoks pogojih spreminjajo svoje oksidacijsko število, s čimer povzročajo nastanek redoks centrov na ogrodju (shematski prikaz na slikah 4-7).



Slika 4: Nemodificiran silikat



Slika 5: Brønstedov kisli center



Slika 6: Lewisov kisli center

$$\sum_{i} \sum_{i} \sum_{i$$

Slika 7: Redoks mesto

1.3 Strukturni tip BEA

Strukturni tip BEA je bil popolnoma raziskan šele leta 1988, kjub temu da so njegovega predstavnika odkrili že leta 1967. Strukturna formula zeolita Beta je naslednja:

|Na7⁺| [Al₇Si₅₇O₁₂₈]

Strukturni tip BEA je neurejen v c-smeri. To pomeni, da se dobro opredeljene plasti nalagajo ena na drugo bolj ali manj naključno. Sosednje plasti so med sabo povezane z rotacijo 90°. Neurejenost nastane zaradi tega, ker se lahko ta rotacija zgodi v smeri urinega kazalca, ali v nasprotni smeri. Če bi se ena vrsta rotacije ponavljala skozi celoten kristal, bi bila struktura urejena. Vendar pa ne glede na vrstni red rotacij nastane tridimenzionalni sistem kanalov iz 12-členskih obročev. Neurejenost nima vpliva na katalitske aplikacije. Gostota ogrodja znaša 15.3 T/nm³. (Strukturni tip *BEA, 2010)

Ker do sedaj še niso pripravili urejene strukture, tričrkovni kratici dodajamo zvezdico spredaj, s čimer nakazujemo, da gre za idealiziranega predstavnika strukture.



Slika 8: Strukturni tip BEA (Čejka in van Bekkum, 2005)

Slika 8 nam prikazuje idealiziranega predstavnika ogrodja, z vsemi plastmi med sabo povezanimi prek leve rotacije (povezave med plasti so označene z črtasto črto – slika 8). Na desni strani lahko vidimo ločeno plast in njeno gradbeno enoto. (Čejka in van Bekkum, 2005)

1.4 Strukturni tip MFI

Strukturni tip MFI je bil v celoti raziskan leta 1978. Najpomembnejša predstavnika tega tipa sta silikalit-1 in zeolit ZSM-5.

Primarne gradbene enote strukturnega tipa MFI so t.i. pentasili, osem 5-členskih med seboj povezanih obročev ($[5^8]$), ki se med seboj povezujejo v verigo. Zrcalne slike teh verig so povezane s kisikovimi mostovi, s čimer tvorijo valovite plasti z odprtinami iz 10-členskih obročev. Vsaka plast je s kisikovim mostom povezana z naslednjo, s čimer se tvori tridimenzionalna struktura. Sosednje plasti so med seboj povezane preko inverznega centra. To povzroča nastanek 10-členskih kanalov vzporedno z »grbinami« (v smeri y – slika 9) ter 10-členskih sinusoidnih kanalov pravokotnih na plasti (v smeri x). Slednji se povezujejo z ravnimi kanali, s čimer tvorijo tridimenzionalno mrežo 10-členskih kanalov. Gostota ogrodja znaša 18.4 T/nm³. (Čejka in van Bekkum, 2005; Strukturni tip MFI, 2010)



Slika 9: Strukturni tip MFI (Čejka in van Bekkum, 2005)

1.5 Sinteza zeolitov

1.5.1 Na splošno o hidrotermalni sintezi zeolitov

Zgodovina sintetiziranih zeolitov sega v leto 1862, ko naj bi St. Claire Deville pripravil levinit v laboratoriju. A sinteza zeolitov, kot jo poznamo danes, izvira iz dela Richarda Barrerja in Roberta Miltona, iz konca 1940-ih. (Cundy in Cox, 2005)

Hidrotermalna sinteza je proces, ki uporablja eno ali večfazne reakcije v vodnem mediju pri povišani temperaturi (T>20 °C) in pritisku (P>100 kPa). (Suchanek in Riman, 2006)

Poznamo enostopenjsko in dvostopenjsko klasično hidrotermalno sintezo, ter mikrovalovno hidrotermalno sintezo. Pri klasični hidrotermalni sintezi segrevanje poteka v klasični peči, v jeklenih avtoklavih s teflonskimi vložki, pri mikrovalovni sintezi pa v teflonskih avtoklavih. (Serrano in drugi, 2004)

Mikrovalovna hidrotermalna sinteza je relativno nova metoda, saj so bili prvi članki na to temo izdani šele leta 1986. Mikrovalovi so oblika elektromagnetne energije in kot vse elektromagnetno valovanje imajo tako električno kot magnetno komponento. Mikrovalovni del elektromagnetnega spektra je okarakteriziran z valovno dolžino med 1mm do 1m in ustreza frekvencam med 100 in 5000 Mhz. (Mikrovalovna sinteza, 2010) Prednosti mikrovalovne hidrotermalne sinteze so številne. Hitrost reakcij je večja (v skrajnih primerih je reakcijski čas lahko skrajšan tudi iz 9 dni na 3 minute (večji je izkoristek, izboljšana je nukleacija in homogenost reakcij, reakcijske poti pa lahko selektivno aktiviramo ali končamo)). Razlika med klasično in mikrovalovno hidrotermalno sintezo je v načinu segrevanja. Mikrovalovi, za razliko od klasičnega prenosa toplote, snov segrevajo po celotni prostornini. (Cundy in Cox, 2003)

1.5.2 Klasična hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna (klasična) sinteza zeolitov poteka tako:

Amorfne reaktante, ki vsebujejo silicij in aluminij, zmešamo skupaj s templatom, bazično organsko bazo. Reakcijsko mešanico se postavi v avtoklave in segreje do temperatur višjih od 100 °C. Pritiski v avtoklavih so višji od 1 bar. Reaktanti ostanejo amorfni še nekaj časa po dosegu sintezne temperature, po določenem indukcijskem obdobju pa lahko zaznamo kristaliničen zeolitni produkt. Postopoma zeolitni kristali zamenjajo skoraj vso maso amorfnega materiala. Te kristale se nato izloči s filtriranjem, spiranjem in sušenjem.

Zgoraj opisan postopek je shematsko prikazan na sliki 10. Vir silicija in aluminija, ki sestavljata mikropozno ogrodje, so oksidi. Ti oksidni in običajno amorfni prekurzorji vsebujejo Si-O in Al-O vezi. Med hidrotermalno reakcijo nastane, v prisotnosti mineralizatorja (ki je običajno hidroksid alkalijskih kovin), kristaliničen zeolitni produkt, ki vsebuje Si-O-Al vezi.



Slika 10: Shematski prikaz hidrotermalne sinteze zeolitov (Cundy in Cox, 2005)

Ker je tip vezi v produktu zelo podoben tistemu v prekuzorskih oksidih, se entalpija bistveno ne spremeni.

Veliko znanja v tej panogi se osredotoča na točne pogoje za optimizacijo produkta, da se lahko želen material zanesljivo reproducira z enakimi lastnostmi. (Cundy in Cox, 2005; Tosheva L, 1999)

1.5.3 Vplivi na sintezo zeolitov

Standardna metoda za izboljševanje zeolitne sinteze je testiranje občutljivosti reakcije na spremenljivke v sinteznih parametrih, s čimer se optimizira postopek. Veliko število znanstvenih člankov se osredotoča prav na to temo.

Na kristalizacijo produkta vplivajo naslednji dejavniki:

• Vir silicija

Na kristalizacijo mikroporoznih silikatov ima velik vpliv tako kemična, kot tudi fizikalna narava reaktantov. Viri silicija se razlikujejo v reaktivnosti in topnosti, njihova izbira pa vpliva na morfologijo in velikost kristalov. Med najpogosteje uporabljane silicijeve vire spadajo tetrametil ortosilikat (TMOS), tetraetil ortosilikat (TEOS), amorfni silicijev dioksid (Cab-O-Sil), raztopina vodnega stekla Na₂SiO₃, ter 40% raztopina silicijevega dioksida v vodi (Ludox). Uporabljajo se tudi silicijeva kislina, Aerosil, Ultrasil, itd. (Reagenti za sintezo zeolitov, 2010) (Lai, S. M. in drugi, 2002)

• Vir aluminija

Tako kot izbira silicijevega vira, ima izbira aluminijevega vira velik vpliv na potek sinteze. Za sintezo zeolitov lahko kot vir aluminija uporabimo aluminijev nitrat (Al(NO₃)₃), aluminijev sulfat (Al₂(SO₄)₃, aluminijev fosfat (AlPO₄), aluminijev hidroksid (Al(OH)₃), natrijev aluminat (NaAlO₂) ter aluminijev klorid (AlCl₃). (Salou in drugi, 2001)

• Organske molekule (templati)

Templati imajo odločilno vlogo pri kristalizaciji mikroporoznih aluminosilikatov, saj silikatna struktura zraste okoli templata, ki skupaj z vodo zapolnjuje pore in tako stabilizira strukturo v procesu kristalizacije. Nekateri templati so specifični za določeno strukturo, drugi pa so nekoliko bolj univerzalni in lahko omogočajo nastanek več različnih strukturnih tipov, glede na sintezne pogoje. Po kristalizaciji ostane templat v porah, kjer nevtralizira naboj ogrodja ter zapolnjuje praznine. Templat lahko odstranimo s kalcinacijo v pretočni atmosferi, s čimer dobimo porozen produkt. Najpogosteje se kot templat uporabljajo različni amini in kvarterne amonijeve soli.

• Priprava reakcijskega gela

Način prirave reakcijskega gela lahko bistveno vpliva na nastanek končnega produkta. Glavna dejavnika pri tem sta pH vrednost ter hitrost raztapljanja reaktantov. Na to vplivajo hitrost in temperatura mešanja ter hitrost, vrstni red in način dodajanja reaktantov.

• pH reakcijskega gela

Značilnost zeolitov je visoka pH vrednost reakcijskega gela. Uravnavamo jo lahko z dodajanjem templatov, kislin ali baz, prav tako pa je odvisna od vrstnega reda dodajanja reakcijskih komponent.

• Čas in temperatura kristalizacije

Temperatura in čas kristalizacije imata velik vpliv na potek sinteze. Čas kristalizacije je odvisen od strukturnega tipa (npr. zeolit Beta ima daljši čas kristalizacije kot ZSM-5), poleg tega pa nanj vplivata še sestava reakcijskega gela in temperatura kristalizacije (ki je običajno v območju med 100 in 200 °C). Na splošno lahko sinteza zeolitov traja od nekaj ur do par do nekaj mesecev. (Maučec, 2008)

1.6 Karakterizacija zeolitov

Določitev strukturnih značilnosti zeolitov je pomemba za razumevanje nastanka teh materialov ter njihove uporabe. Z rentgensko praškovno difrakcijo (XRD – X-Ray

powder diffraction) lahko v večini primerov natančno določimo strukturo materiala. Z opazovanjem delcev na vrstičnem elektronskem mikroskopu dobimo informacije o morfologiji delcev in fazni čistosti (SEM—Scanning Electrone Microscope). V kombinaciji z elementno analizo na elektronskem mikroskopu (EDS – Energy dispersive X-ray spectroscopy) pa dobimo informacije o kvantitativni elementni sestavi materiala.

1.6.1 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Rentgenska praškovna difrakcija je pomembna metoda za karakterizacijo materialov. Metoda temelji na periodični urejenosti kristalov ter sipanju in interferenci rentgenskih žarkov na taki periodični strukturi. Rentgenski žarki, ki jih uporabljamo v kristalografskih preiskavah, so elektromagnetno valovanje z valovno dolžino običajno med 0,5 in 2,5 Å. Ko rentgenski žarek pade na kristal, fotoni teh žarkov na različne načine interagirajo z elektroni. Žarek se siplje, zaradi periodičnosti kristala pride do interference, ki je značilna za valovanje. Ker se žarki na atomih sipljejo v vse smeri, prihaja v določenih smereh do močnih (ojačenih) sipanih žarkov, v drugih smereh pa žarkov sploh ni (popolna oslabitev). Nastanek uklona na kristalnih ravninah podaja Braggova enačba:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta$$
,

kjer je n celo stevilo, λ valovna dolžina vpadnega rentgenskega žarka, d_{hkl} razdalja med dvema sosednjima ravninama iz družine ravnin h k 1, θ pa je polovica uklonskega kota. Grafična predstavitev enačbe je prikazana na sliki 11.



Slika 11: Slikovna predstavitev Braggovega zakona

Iz ene družine kristalnih ravnin pri dani valovni dolžini dobimo natanko en uklon pri kotu 2 theta, ta kot pa je enolično določen z valovno dolžino in d_{hkl} . Da nek uklon z dane družine kristalnih ravnin sploh opazimo, mora biti kristal, ki ga snemamo, zasukan tako, da primarni žarek vpada na to družino ravnin natanko pod kotom theta (ta kot je določen z d_{hkl} te družine ravnin). Tej zahtevi pravimo Braggov pogoj.

Z merjenjem in obdelavo rentgenskih praškovnih difraktogramov lahko dobimo odgovore na številna vprašanja o lastnostih materiala, ki ga analiziramo. Najprej lahko vidimo, ali je material kristaliničen ali amorfen, dobro ali slabo kristaliziran. Če je material kristaliničen, lahko ugotovimo, katere kristalne faze so v njem prisotne (kvalitativna fazna analiza) in kakšno je njihovo razmerje (kvantitativna fazna analiza). Iz točno izmerjenih kotov je mogoče natančno določiti velikost osnovne celice. Z natančno analizo difraktograma in ustreznimi računalniškimi postopki lahko določimo kristalno strukturo materiala. (Meden, 2003)

1.6.2 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Pri elektronski mikroskopiji kot vir valovanja uporabljamo elektrone, ki zaradi kratke valovne dolžine teoretično omogočajo do 100.000-krat boljšo ločljivost od vidne svetlobe. Zaradi njihove majhne mase je pot elektronov v zraku omejena, zato je potrebno v notranjosti elektronskega mikroskopa zagotavljati vakuum. Vir elektronov (elektronska puška) je nameščena v zgornjem delu mikroskopa. Slika 12 prikazuje shematski prikaz elektronskega vrstičnega mikroskopa. Elektromagnetne leče v kondenzatorju izsevane elektrone zberejo v ozek snop, ki ga nato deflektor v vrsticah vodi po površini vzorca. Ob stiku snopa elektronov s površino vzorca prihaja do vrste reakcij, med drugim tudi do izbijanja sekundarnih elektronov iz površine vzorca, ki jih zazna detektor. Ojačan signal sekundarnih elektronov potuje v katodno cev, kjer ga z deflektorjem v mikroskopu usklajen sistem vodi na površino ekrana. Slika na ekranu tako nastaja sočasno s pomikanjem snopa elektronov po površini preparata, povečava mikroskopa pa je razmerje med površino ekrana in površino skeniranega vzorca. Vrstični elektronski mikroskop je namenjen opazovanju površine vzorca pri tem pa debelina vzorca ni pomembna. Pospeševalne napetosti na katodi elektronske puške se gibljejo med 2 in 40 keV, kar omogoča loč1jivost v rangu enega nanometra. Uporabne povečave vrstičnega elektronskega mikroskopa se

gibljejo med 5 in 500.000-krat. Poleg opazovanja površin z detekcijo sekundarnih elektronov pa vrstični elektronski mikroskop ob uporabi ustreznih detektorjev omogoča tudi analizo vzorcev na podlagi katodoluminescence in sekundarnih elastično sipanih elektronov, ter kemijsko analizo na podlagi izsevanih rentgenskih žarkov. (Marinšek, 1999)



Slika 12: Shema elektronskega mikroskopa (SEM) (Elektronski mikroskop, 2010)

1.6.3 Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija (EDS)

Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija, ki ji pravimo tudi elementna analiza, omogoča kvalitativno in semikvantitativno elementno analizo trdnih snovi. Z obsevanjem atomov elementa s pospešenimi elektroni, vzbudimo elektrone v notranjih elektronskih orbitalah. Praznina, ki nastane na teh orbitalah, se takoj zapolni s prehodom elektronov iz energetsko višjih nivojev. Posledica teh prehodov je emisija rentgenske svetlobe, ki je karakteristična za posamezen element. Energija rentgenske svetlobe ustreza energetskim razlikam posameznih elektronskih stanj. Detektor, katerega glavni del je polprevodniški kristal iz silicija, dopiran z majhnimi količinami litija in bora, preseže emitirani rentgenski žarek. Ko rentgenski žarek pade na ploskev kristala, se ustvari majhen pulz toka velikostnega reda, 10⁻¹² Å. Signali se ojačijo in pretvorijo v obliko rentgenskega (EDS) spektra na zaslonu. Analiziramo lahko vse elemente z atomskim številom večjim od 11 (natrij). Občutljivost za detekcijo elementov je okrog 0,2 masna %. Možna je preiskava kovinskih, keramičnih ali steklenih vzorcev, geološkega materiala, prahov, plasti, itd. (Mazaj, 2003).

2 NAMEN DELA

Z železom modificirane zeolite uporabljamo kot katalizatorje pri postopkih razgradnje organskih polutantov v odpadnih vodah.

Namen diplomske naloge je bil določitev optimalne in ponovljive laboratorijske sinteze z železom modificiranih zeolitnih strukturnih tipov MFI in BEA na osnovi že objavljenega sinteznega postopka za oba zeolitna strukturna tipa (Ristić in drugi, 2011; Robson in Lillerud, 2001). Potek proučevanja je bil razdeljen v dva sklopa, ki sta se med seboj prepletala:

1) Proučevanje vpliva temperature in časa kristalizacije na :

- kristaliničnost produkta,
- fazno čistost produkta,
- izkoristek sinteze.

2) Karakterizacija produktov z uporabo rentgenske praškovne difrakcije (preverimo strukturo), vrstične elektronske mikroskopije (preverimo fazno čistost produkta in morfologijo delcev) in elementne analize (preverimo vsebnost železa, silicija in aluminija).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Sinteza

Sinteza mikroporoznih železovih silikatov, FeS-1 ter FeBeta, je v laboratoriju na Kemijskem inštitutu potekala po naslednjih korakih:

- 1. Priprava reakcijske mešanice (»gela«)
- 2. Hidrotermalna kristalizacija v avtoklavih
- 3. Spiranje produkta
- 4. Sušenje produkta
- 5. Kalcinacija

3.1.1 Sinteza FeS-1 in FeZSM-5

Priprava reakcijske mešanice

Iz molskega razmerja (Tabele 1-4) sem izračunal potrebno količino reagentov za želeno količino reakcijske mešanice.

Pri sintezah sem uporabljal naslednje reagente:

- tetraetil ortosilikat (TEOS), 98%, proizvajalca Acros Organics,
- železov(III) klorid heksahidrat, 98%, proizvajalca Aldrich,
- tetra-n-propilamonijev hidroksid, 40%, proizvajalca Alfa Aesar,
- aluminijev(III) klorid heksahidrat, 99%, proizvajalca Sigma-Aldrich,
- deionizirano vodo.

Mešanje reakcijske mešanice je potekalo v erlenmajerici. Vanjo sem zatehtal izračunano maso železovega(III) klorida (FeCl₃), ga raztopil v destilirani vodi, nato pa dodajal po kapljicah tetraetil ortosilikat (TEOS), med mešanjem na magnetnem mešalu IKAwerke RCT basic (slika 13).



Slika 13: Mešanje reakcijske mešanice na magnetnem mešalu

Po dodanem TEOS-u se je reakcijska mešanica mešala še natanko eno uro. Po pretekli uri sem hitro dodal še tetra-n-propilamonijev hidroksid (TPAOH) in pustil nadalje mešati še točno eno uro. Opisano mešanje poteka pri sobni temperaturi. Pri sintezi FeZSM-5 sem po dodanem TEOS-u in pretekli uri mešanja, dodal še raztopino aluminijevega(III) klorida (AlCl₃) ter mešal dodatno uro pred dodanjanem TPAOH.

Vsi dosedaj našteti koraki so morali biti izvedeni natančno, kajti zaporedje in čas mešanja reagentov lahko vpliva na nastanek končnega produkta. V primeru da se, na primer, TPAOH dodaja po kapljicah, lahko reakcijska mešanica zelo hitro zgelira in ustavi hidrotermalno kristalizacijo.

Hidrotermalna kristalizacija

Po končanem mešanju sem izmeril pH, vlil reakcijsko mešanico v teflonske avtoklave prostornine 50 ml (primer na sliki 14) ter jih postavil v sušilnik pri določeni temperaturi za določen čas. Določitev časa in temperature, pri kateri poteka hidrotermalna kristalizacija, ima prav tako velik pomen za nastanek določenega produkta. Običajno je potreben čas in večje število poskusov za ugotovitev optimalnih pogojev.



Slika 14: Razstavljen avtoklav prostornine 50ml

Po preteklem času, ki sem ga določil, sem odstranil avtoklav iz sušilnika ter počakal, da se ohladi na sobno temperaturo. Pri hlajenju nisem smel uporabljati hladne vode. Ohlajene avtoklave sem nato odprl, znova izmeril pH raztopine in vzel ven ves produkt.

Spiranje produkta

Produkt sem dal v centrifugirke, namenjene za centrifugiranje. Centrifugiranje je bilo potrebno, da se je trdna faza ločila od tekoče faze. Pri tem sem uporabil program centrifuge, ki posodo zavrti z ~9500 obrati na minuto, dokler ni bil pH enak 7, za kar je bilo običajno potrebnih več ciklov (3-5). Centrifugiranje je potekalo v centrifugi Hettich Rotanta 460 R.

Sušenje

Po končanem spiranju produkta sem le-tega prestavil v izparilnico in ga sušil (slika 15) pri temperaturi 50 °C tri ure v sušilniku. Posušen produkt sem nato zdrobil v

ahatni terilnici (slika 16) in ga prestavil v plastično posodico za nadaljnje karakterizacije.



Slika 15: Sušilnik Binder



Slika 16: Zdrobljen produkt v ahatni terilnici

Kalcinacija

Na koncu je bilo potrebno produkt še kalcinirati, s čimer se odstrani (izžge) templat iz por, da postane produkt porozen. Kalcinacija poteka pri temperaturi 500°C v pretočni atmosferi (zrak). Pri kalcinaciji je včasih možno porušenje strukture produkta.

3.1.2 Sinteza FeBeta ter FeAlBeta

Pri teh sintezah sem uporabljal naslednje reagente:

- silicijeva kislina, 100%, proizvajalca Merck
- železov(III) klorid heksahidrat, 98%, proizvajalca Aldrich
- tetra etilamonijev hidroksid, 40%, proizvajalca Alfa Aesar
- aluminijev(III) klorid heksahidrat, 99%, proizvajalca Sigma-Aldrich
- deionizirano vodo

V erlenmajerico sem zatehtal želeno maso tetraetilamonijevega hidroksida, v ločeni čaši pa zatehtal silicijevo kislino ter jo nato dodajal tetraetilamonijevemu hidroksidu med mešanjem na magnetnem mešalu. Mešanje traja okoli 45 minut, viskoznost reakcijske mešanice se proti koncu dodajanja kisline zelo poveča.

Po dodani silicijevi kislini sem pustil mešati še natanko eno uro. Po pretekli uri, sem dodal v destilirani vodi raztopljen železov(III) klorid (FeCl₃) in pustil nadalje mešati, tako kot prej, še točno eno uro. Pri sintezi FeAlBeta sem nato dodal še raztopino aluminijevega(III) klorida (AlCl₃) ter mešal še dodatno uro.

Preostali koraki so enaki kot pri sintezi FeS-1. Molska razmerja in dobljeni produkti so podani v tabelah 5-7.

Št. sinteze	Oznaka vzorca	TEOS	FeCl ₃	ТРАОН	H ₂ O	pH		t [dni]	T	Masa produkta	Strukturni tip	
			C			Z	k		[°C]	[g]		
1	PUFS1-150-2	10	0,2	3	245	12	12	2	150	1,45	MFI	
1	PUFS1-150-3	10	0,2	3	245	12	12	3	150	1,37	MFI	
1	PUFS1-150-7	10	0,2	3	245	12	11,5	7	150	1,58	MFI	
1	PUFS1-175-2	10	0,2	3	245	12	9	2	175	1,13	MFI	
1	PUFS1-175-4	10	0,2	3	245	12	9,5	4	175	1,53	MFI	
2	PUFS2-150-2	10	0,2	3	245	12	12	2	150	2,27	MFI	
2	PUFS2-150-5	10	0,2	3	245	12	10,5	5	150	1,9	MFI	
2	PUFS2-150-7	10	0,2	3	245	12	11	7	150	1,38	MFI	
2	PUFS2-175-2	10	0,2	3	245	12	10	2	175	2,02	MFI	

Tabela 1: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa MFI.

Št. sinteze	Oznaka vzorca	TEOS	FeCl ₃	ТРАОН	H ₂ O	þ		t [dni]	T	Masa produkta	Strukturni tip	
						Z	k		[°C]	[g]		
3	PUFS3-150-5	10	0,2	3	245	12	10	5	150	2,76	MFI	
3	PUFS3-150-7	10	0,2	3	245	12	10,5	7	150	2,98	MFI	
3	PUFS3-175-4	10	0,2	3	245	12	11	4	175	2,34	MFI	
4	PUFS4-150-5a	10	0,2	3	245	12	12	5	150	1,7	MFI	
4	PUFS4-150-5b	10	0,2	3	245	12	12	5	150	1,64	MFI	
4	PUFS4-150-5c	10	0,2	3	245	12	12	5	150	2,04	MFI	
4	PUFS4-190-1	10	0,2	3	245	12	10	1	190	1,66	MFI	
5	PUFS5-150-6a	10	0,2	3	245	12	10,5	6	150	2,13	MFI	
5	PUFS5-150-6b	10	0,2	3	245	12	10,5	6	150	2,09	MFI	

Tabela 2: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa MFI.

Št.	Oznaka vzorca	TEOS	FeCl ₃	AlCl ₃	ТРАОН	H ₂ O	p	Η	t [dni]	T [°C]	Masa produkta [g]	Strukturni tip
sinteze							Z	k				
5	PUFS5-150-6c	10	0,2	/	3	245	12	11	6	150	1,99	MFI
5	PUFS5-150-6d	10	0,2	/	3	245	12	11	6	150	2,05	MFI
6	PUFeZSM5-150-4	10	0,2	0,1	3	245	12	11	4	150	0,83	MFI
6	PUFeZSM5-150-7a	10	0,2	0,1	3	245	12	11	7	150	1,07	MFI
6	PUFeZSM5-150-7b	10	0,2	0,1	3	245	12	11	7	150	1,04	MFI
6	PUFeZSM5-150-7c	10	0,2	0,1	3	245	12	11	7	150	0,58	MFI
7	PUFeS100-150-6a	10	0,1	/	3	245	12,5	11,5	6	150	2,08	MFI
7	PUFeS100-150-6b	10	0,1	/	3	245	12,5	11,5	6	150	2,11	MFI
7	PUFeS100-150-6c	10	0,1	/	3	245	12,5	11,5	6	150	1,79	MFI

Tabela 3: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa MFI.

Št.	Oznaka vzorca	TEOS	FeCl ₃	AlCl ₃	ТРАОН	H ₂ O	рН		t [dni]	T [°C]	Masa	Strukturni tip
sinteze							Z	k			produkta [g]	tip
7	PUFeS100-150-6d	10	0,1	/	3	245	12,5	11,5	6	150	2,17	MFI
8	PUFeS20-150-9a	10	0,5	/	3	245	12	11,5	9	150	2,01	MFI
8	PUFeS20-150-9b	10	0,5	/	3	245	12	11,5	9	150	2,14	MFI
8	PUFeS20-150-9c	10	0,5	/	3	245	12	11,5	9	150	2,3	MFI
8	PUFeS20-150-9d	10	0,5	/	3	245	12	11,5	9	150	2,11	MFI
9	PUFeZSM5100-150-7a	10	0,1	0,1	3	245	12	11,5	7	150	2,12	MFI
9	PUFeZSM5100-150-7b	10	0,1	0,1	3	245	12	11,5	7	150	2,19	MFI
9	PUFeZSM5100-150-7c	10	0,1	0,1	3	245	12	11,5	7	150	2,09	MFI
9	PUFeZSM5100-150-7d	10	0,1	0,1	3	245	12	11,5	7	150	2,13	MFI

Tabela 4: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa MFI.

Št.	Oznaka vzorca	SiO ₂	FeCl ₃	AlCl ₃	ТеАОН	H ₂ O	I	Н	t [dni]	T [°C]	Masa	Strukturni tip	
sinteze							Z	k			produkta [g]		
1	PUFeB-135-3	1	0,02	/	0,55	10	12	12,5	3	135	-	-	
1	PUFeB-135-6	1	0,02	/	0,55	10	12	10	6	135	-	-	
1	PUFeB-135-9	1	0,02	/	0,55	10	12	11	9	135	1,32	BEA	
2	PUFeB2-135-8	1	0,02	/	0,55	10	12	/	8	135	1,21	BEA	
2	PUFeB2-135-11	1	0,02	/	0,55	10	12	11,5	11	135	3,85	BEA	
2	PUFeB2-135-14	1	0,02	/	0,55	10	12	11	14	135	4,16	BEA	
3	PUFeB3-135-12a	1	0,02	/	0,55	10	12	12	12	135	3,19	BEA	
3	PUFeB3-135-12b	1	0,02	/	0,55	10	12	12	12	135	3,28	BEA	
3	PUFeB3-135-12c	1	0,02	/	0,55	10	12	12	12	135	3,76	BEA	

Tabela 5: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa BEA.

Št.	Oznaka vzorca	SiO ₂	FeCl ₃	AlCl ₃	ТеАОН	H ₂ O	Į	H	t [dni]	T	Masa produkta	Strukturni
sinteze							Z	k		႞ၓႄ႞	[g]	uр
4	PUFeAlBeta-135-11	1	0,02	0,01	0,55	10	12	12	11	135	0,56	BEA
4	PUFeAlBeta-135-13a	1	0,02	0,01	0,55	10	12	11	13	135	0,43	BEA
4	PUFeAlBeta-135-13b	1	0,02	0,01	0,55	10	12	11	13	135	0,96	BEA
5	PUFeBeta100-135-12a	1	0,01	/	0,55	10	12	11,5	12	135	2,23	BEA
5	PUFeBeta100-135-12b	1	0,01	/	0,55	10	12	11,5	12	135	2,25	BEA
5	PUFeBeta100-135-12c	1	0,01	/	0,55	10	12	11,5	12	135	1,97	BEA
6	PUFeBeta20-135-12a	1	0,05	/	0,55	10	12	11,5	12	135	4,41	BEA
6	PUFeBeta20-135-12b	1	0,05		0,55	10	12	11,5	12	135	4,07	BEA
6	PUFeBeta20-135-12c	1	0,05	/	0,55	10	12	11,5	12	135	4,12	BEA

Tabela 6: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa BEA.

Št.	Oznaka vzorca	SiO ₂	FeCl ₃	AlCl ₃	ТеАОН	H ₂ O	pH		t [dni]	T [°C]	Masa	Strukturni tip
sinteze							Z	k			produkta [g]	пр
7	PUFeAlBeta100-135-13a	1	0,01	0,01	0,55	10	12	11,5	13	135	0,79	BEA
7	PUFeAlBeta100-135-13b	1	0,01	0,01	0,55	10	12	11,5	13	135	0,62	BEA
7	PUFeAlBeta100-135-13c	1	0,01	0,01	0,55	10	12	11,5	13	135	0,67	BEA
8	PUFeAlBeta20-135-13a	1	0,05	0,01	0,55	10	12	11,5	13	135	0,45	BEA
8	PUFeAlBeta20-135-13b	1	0,05	0,01	0,55	10	12	11,5	13	135	0,46	BEA
8	PUFeAlBeta20-135-13c	1	0,05	0,01	0,55	10	12	11,5	13	135	0,36	BEA

Tabela 7: Molska razmerja reaktantov za pripravo gela, pogoji sinteze in opis produktov strukturnega tipa BEA.

3.2 Karakterizacija sintetiziranih produktov

3.2.1 Rentgenska praškovna difrakcija (XRPD)

Rentgenski praškovni posnetki so bili posneti na rentgenskem praškovnem difraktometru Siemens D5000 (CuK α sevanje, $\lambda = 1.54178$ Å, refleksijska tehnika) v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu. Difraktogrami so bili posneti pri sobni temperaturi s korakom 0.04° in integracijskim časom 1s na korak v območju od 5° do 35°. Najpomembnejša informacija, ki sem jo dobil pri vrednotenju praškovnih posnetkov, je bila identifikacija faz.

3.2.2 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Fazno čistost izbranih produktov, velikost in obliko kristalov sem opazoval na vrstičnem elektronskem mikroskopu Zeiss Supra TM 3VP na Kemijskem inštitutu, kjer so bile posnete tudi SEM fotografije.

3.2.3 Elementna analiza (EDS)

Elementna analiza izbranih kalciniranih produktov je bila narejena na vrstičnem elektronskem mikroskopu Zeiss Supra s pripadajočim mikroanalizatorjem rentgenskih žarkov Oxford Instruments 7659 na Kemijskem inštitutu.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Sinteza

Kristalizacija z železom modificiranega silikalita-1 z MFI topologijo ogrodja ter zeolita Beta z BEA strukturnim tipom je potekala na osnovi modificiranih postopkov opisanih v literaturi za MFI (Ristić in drugi, 2011) in BEA strukturni tip (Robson in Lillerud, 2001). Pri sintezi sem uporabil različne temperature kristalizacije (135 °C, 150 °C, 175 °C ter 190 °C), spreminjal sem čas kristalizacije (1 – 8 dni za sinteze produktov s strukturnim tipom MFI ter 3 - 14 dni za produkte s strukturnim tipom BEA), ter spreminjal molsko razmerje Si/Fe (50, 100 ter 20)

Produkte smo okarakterizirali z uporabo rentgentske praškovne difrakcije (XRPD), vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in elementne analize (EDS).

4.1.1 Sinteza produktov strukturnega tipa MFI

Pri sintezi produktov s strukturnim tipom MFI sem z železom modificiral dva osnovna tipa, silikata silikalit-1 ter aluminosilikat ZSM-5, ki sem jima nato nadalje spreminjal molsko razmerje železa v ogrodju (Si/Fe=50, Si/Fe=20, Si/Fe=100). Osnovno molsko razmerje za železov silikalit-1 (Si/Fe=50) je naslednje: 10 TEOS : 0,2 FeCl₃ : 3 TPAOH : 245 H₂O, za železov aluminosilikat Fe-ZSM-5 pa 10 TEOS : 0,2 FeCl₃ : 0,1 AlCl₃ : 3 TPAOH : 245 H₂O. Prva sinteza silikalita-1 je potekala v avtoklavih prostornine 30 ml, vse nadaljne pa so potekale v avtoklavih volumna 50 ml (primer na sliki 14). Spreminjal sem temperature kristalizacije od 150°C do 190°C. Čas kristalizacije silikata sem spreminjal od 1 do 9 dni, aluminosilikata pa od 4 do 7 dni.

V diplomskem delu bodo prikazani produkti MFI strukturnega tipa PUFS5-150-6a, PUFS100-150-6a, PUFS20-150-9b, PUFeZSM5-150-7a in PUFeZSM5100-150-7c, ki so osenčeni v tabelah v eksperimentalnem delu.

4.1.2 Sinteza produktov strukturnega tipa BEA

V okviru sinteze produktov strukturnega tipa BEA sem z železom modificiral silikat Beta ter aluminosilikat Beta. Spreminjal sem molsko razmerje Si/Fe iz osnovnega Si/Fe=50 na Si/Fe=100 ter Si/Fe=20. Osnovno molsko razmerje (Si/Fe=50) za silikat Beta je 1 SiO₂ : 0,02 FeCl₃ : 0,55 TeAOH : 10 H₂O, za aluminosilikat pa 1 SiO₂ : 0,01 AlCl₃ : 0,55 TeAOH : 10 H₂O. Vse sinteze produktov strukturnega tipa BEA so potekale v 50 ml avtoklavih, pri temperaturi 135 °C. Temperature nisem spreminjal, ker je znano iz preliminarnih poskusov (Ristić in drugi 2010) , da železovi silikati strukturnega tipa BEA ne kristalizirajo dobro pri drugih temperaturah. Čas kristalizacije sem spreminjal v okviru 3-14 dni za silikat, ter 11-13 dni za aluminosilikat.

V diplomskem delu bosta prikazana naslednja produkta BEA strukturnega tipa: PUFeB20-135-12a in PUFeAlBeta20-135-13a. Produkta sta osenčena v tabelah v poglavju Eksperimentalno delo.

4.2 Analiza XRD posnetkov

Z rentgensko praškovno difrakcijo smo preverili strukturo produktov. S primerjavo položajev uklonov na rentgenskih praškovnih posnetkih z referenčnima posnetkoma (slika 17, PDF kartica 01-079-1181 in PDF kartica 00-047-0183) smo potrdili nastanek produktov z MFI ali BEA topologijo.



Slika 17: Referenčna rentgenska praškovna posnetka za silikalit-1 (MFI strukturni tip) in zeolit Beta (BEA strukturni tip)

4.2.1 Železov silikat FeS-1

Rentgenski praškovni posnetki (Slike 18, 19 in 20) nam kažejo nastanek produktov z MFI topologijo. Produkt pete sinteze je nastal iz reakcijskega gela z razmerjem Si/Fe = 50 pri 150°C po šestih dnevih kristalizacije (Slika 18). Produkt sedme sinteze je pri enaki temperaturi in času nastal iz reakcijskega gela z razmerjem Si/Fe = 100 (Slika 19). Opazili smo izrazite vrhove, ozadje je zanemarljivo, torej produkta ne vsebujeta amorfne faze. Na rentgenskem praškovnem posnetku (Slika 20) produkta osme sinteze FeS-1 z razmerjem Si/Fe=20 in s časom kristalizacije 9 dni pri temperaturi 150°C je opazna razlika v primerjavi s produktoma na slikah 18 in 19. Predvsem je opazno višje ozadje rentgenskega praškovnega posnetka, kar pomeni, da je produkt slabše kristaliničen in vsebuje več amorfne faze.



Slika 18: Rentgenski praškovni posnetek produkta pete sinteze pri 150°C in 6 dni (Eksperimentalni del, Tabela 2)



Slika 19: Rentgenski praškovni posnetek produkta sedme sinteze pri 150°C in 6 dni (Eksperimentalni del, Tabela 3)



Slika 20: Rentgenski praškovni posnetek produkta osme sinteze pri 150°C in 9 dni (Eksperimentalni del, Tabela 3)





Slika 21: Rentgenski praškovni posnetek produkta šeste sinteze pri 150°C in 7 dni (Eksperimentalni del, Tabela 3)



Slika 22: Rentgenski praškovni posnetek produkta devete sinteze pri 150°C in 7 dni (Eksperimentalni del, Tabela 4)

Zgoraj sta prikazana rentgenska praškovna posnetka produktov sintez Fe-ZSM-5 z razmerjem Si/Fe=50 (slika 21) ter Si/Fe=100 (slika 22). Rentgenska praškovna posnetka sta podobna. Dodatek aluminijeve komponente (glede na FeS-1) podaljša čas sinteze za en dan.

4.2.3 Železov silikat FeBeta

FeBeta je nastal iz molskega razmerja 1 SiO₂ : 0,02 FeCl₃ : 0,55 TeAOH : 10 H₂O, pri temperaturi 135°C in času kristalizacije 12 dni. Z rentgensko praškovno difrakcijo smo preverili strukturo produktov. S primerjavo položajev uklonov produktov z referenčnim rentgenskim praškovnim posnetkom (slika 17, PDF kartica 00-047-0183) smo potrdili nastanek produktov z BEA topologijo.



Slika 23: Rentgenski praškovni posnetek produkta šeste sinteze pri 135°C in 12 dni (Eksperimentalni del, Tabela 6)

4.2.4 Železov aluminosilikat FeAlBeta

Slika 24 prikazuje rentgenski praškovni posnetek produkta osme sinteze, ki je nastal pri 135°C in 13 dnevih (Tabela 8). Produkt ima BEA topologijo, kar smo ugotovili s primerjavo položajev uklonov z referenčnim rentgenskim praškovnim posnetkom (slika 17, PDF kartica 00-047-0183).



Slika 24: Rentgenski praškovni posnetek produkta osme sinteze pri 135°C in 13 dni (Eksperimentalni del, Tabela 8)

4.3 Analiza SEM posnetkov

4.3.1 Železov silikat FeS-1



Slika 25: SEM posnetek produkta pete sinteze pri 150°C in 6 dni (Eksperimentalni del, Tabela 2)

SEM slika 25 prikazuje produkt pete sinteze s šestdnevno kristalizacijo pri temperaturi 150 °C. Opazimo aglomerate, ki so zelo raznoliki, brez enotne oblike, velikosti 130 - 420 nm.





Produkt sedme sinteze z razmerjem Si/Fe=100 (slika 26) prikazuje aglomerate in delce z značilno obliko za silikalit-1 (šestkotne prizme). Prizme so velikosti 300 - 420 nm, aglomerati pa 280 - 466.



Slika 27: SEM posnetek produkta osme sinteze pri 150°C in 9 dni (Eksperimentalni del, Tabela 4)

Slika 27 prikazuje produkt osme sinteze pri 150°C in 9 dni (Tabela 4) s spremenjenim razmerjem Si/Fe=20. Vidimo aglomerate, ki so drugačni, kot tisti iz slike 25 produkta z razmerjem Si/Fe=50. Aglomerati so sestavljeni iz delcev velikosti 17 - 50 nm.

4.3.2 Železov aluminijev silikat Fe-ZSM-5



Slika 28: SEM posnetek produkta šeste sinteze pri 150°C in 7 dni (Eksperimentalni del, Tabela 3)

Slika 28 vzorca PUFeZSM5-150-7a z molskim razmerjem Si/Fe=50 kaže majhne aglomerate nepravilnih oblik sestavljene iz delcev velikosti 35 - 85 nm.



Slika 29: SEM posnetek produkta devete sinteze pri 150°C in 7 dni (Eksperimentalni del, Tabela 4)

Ko spremenimo molsko razmerje Si/Fe na 100 (slika 29), dobimo podobno sliko kot pri vzorcu FeS-1 z molskim razmerjem Si/Fe=20 (slika 27). Aglomerati so enakih oblik, sestavljeni iz majhnnih delcev velikosti 35 - 65 nm.

4.3.3 Železov silikat FeBeta



Slika 30: SEM posnetek produkta šeste sinteze pri 135°C in 12 dni.

Pri spremenjenem molskem razmerju Si/Fe=20 dobimo aglomerate različnih nepravilnih oblik. Delci imajo velikost 30 - 50 nm (slika 30).

4.3.4 Železov aluminosilikat FeAlBeta



Slika 31: SEM posnetek produkta osme sinteze pri 135°C in 13 dni.

Z dodatkom aluminija pri sintezi železovega silikata FeBeta se tvorijo izredno majhni delci. Natančne velikosti delcev ni bilo mogoče izmeriti, ker ni bilo možno izostriti slike pri višjih povečavah. Velikost aglomeratov znaša 20 - 80 nm

4.4 Elementna analiza

V tabelah 8 in 9 so podana molska razmerja Si/Fe reaktantov in dobljenih produktov sintez, ki so osenčeni v tabelah. Z elementno analizo dobimo informacijo o vgradnji železa v ogrodje silikatov in aluminosilikatov. Največ vgrajenega železa imajo vzorci z molskim razmerjem Si/Fe=20 (PUFS20-150-9b, PUFeAlBeta20-135-13a in PUFeB20-135-12a), najmanj pa vzorci z molskim razmerjem Si/Fe=100 (PUFeZSM5100-150-7c in PUFS100-150-6a).

Št. sinteze	Produkt	Si/Fe	Si/Fe
		reaktantov	produktov
5	PUFS5-150-6a	50	55
7	PUFS100-150-6a	100	110
8	PUFS20-150-9b	20	21
6	PUFeZSM5-150-7a	50	52
9	PUFeZSM5100-150-7c	100	106

Tabela 8: Molska razmerja Si/Fe v izbranih produktih z MFI strukturnim tipom

Tabela 9: Molska razmerja Si/Fe v izbranih produktih z BEA strukturnim tipom

Št. sinteze	Produkt	Si/Fe	Si/Fe
		reaktantov	produktov
6	PUFeB20-135-12a	20	16
8	PUFeAlBeta20-135-13a	20	18

5 ZAKLJUČEK

V okviru diplomske naloge sem proučeval vpliv temperature in časa kristalizacije na kristaliničnost in fazno čistost produktov ter izkoristek sinteze mikroporoznih železovih silikatov in železovih aluminosilikatov s strukturnima tipoma MFI ter BEA. Optimalne pogoje za sintezo le-teh smo določili na osnovi rezultatov karakterizacije produktov.

Fazno čist in kristaliničen železov silikat FeS-1 je nastal iz reakcijskih mešanic z različnimi molskimi razmerji (Si/Fe = 50 in 100) pri temperaturi 150°C in času 6 dni. Slabše kristaliničen produkt (molsko razmerje Si/Fe je 20) je nastal po daljšem kristalizacijskem času. Boljšo kristaliničnost bi dosegli z daljšim kristalizacijskim časom in višjo kristalizacijsko temperaturo. Kristalizacijski čas pri isti temperaturi se podaljša pri sintezi fazno čistega železovega aluminosilikata istega strukturnega tipa.

Izkoristek sinteze železovega silikata FeS-1 je najboljši pri kristalizacijski temperaturi 150°C in šestih do sedmih dnevih kristalizacije.

Pri sintezi železovega silikata FeBeta je bila temperatura kristalizacije 135 °C. Kristalizacijsko temperaturo smo izbrali na osnovi predhodnih poiskusov (glej eksperimentalni del). Kristalizacijski čas za pripravo FeBeta je daljši kot pri produktih strukturnega tipa MFI. Pri času kristalizacije 3 dni ter 6 dni je bila masa dobljenega produkta zelo majhna. Šele po dvanajstih dneh kristalizacije je nastala večja količina produkta. Pri daljšem času kristalizacije od 12 dni se masa pridobljenega produkta ni povečala, zato sem določil čas 12 dni kot najprimernejši. S spremenjenim molskim razmerjem Si/Fe na 20 se je, tako kot pri stukturnem tipu MFI, povečala vsebnost amorfne faze v produktu, velikost delcev pa se je nekoliko zmanjšala. Z daljšim kristalizacijskim časom bi povečali kristaliničnost produkta. Kristalizacijski čas sinteze FeAlBeta je zaradi dodatka aluminija daljši, in sicer 13 dni.

Optimalni pogoji za sintezo železovih silikatov in aluminosilikatov z MFI in BEA topologijo so prikazani v spodnjih tabelah (tabela 11 in 12).

Tabela 10: Optimalni pogoji za sintezo železovih silikatov in aluminosilikatov z MFI topologijo

Molsko	Temperatura	Čas kristalizacije
razmerje Si/Fe	(°C)	(dan)
FeS-1		
50	150	6
100	150	6
20	150	9
Molsko	Temperatura	Čas kristalizacije
razmerje Si/Fe	(°C)	(dan)
Fe-ZSM-5		
100	150	6
20	150	9

Tabela 11: Optimalni pogoji za sintezo železovih silikatov in aluminosilikatov z BEA topologijo

Molsko	Temperatura	Čas kristalizacije
razmerje Si/Fe	(°C)	(dan)
FeBeta		
20	135	12
34.1.1	The second second second	ă 1 · / 1· · ·
Molsko	Temperatura	Cas kristalizacije
Molsko razmerje Si/Fe	(°C)	(dan)
Molsko razmerje Si/Fe FeAlBeta	(°C)	(dan)

6 LITERATURA

Cundy, C. S., Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Microporous Mesoporous Mater., 82 (1-2), str. 1-78

Cundy, C. S., Cox, P. A. (2003). History and Development from the Earliest Days to the Present Time. Chem. Rev., 103 (3), str. 663-701

Lipovšek, A. (2007). Sinteza mikroporoznega vanadijevega silikata. Diplomsko delo. (Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani), Ljubljana: [A. Lipovšek]

Sekundarne gradbene enote. Pridobljeno 15. 8. 2010 s svetovnega spleta. http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/SBUList.htm

Čejka, J., van Bekkum, H. (ur.) (2005). Zeolites and ordered mesoporous materials: Progress and prospects. Amsterdam: Elsevier

Suchanek, W. L., Riman, R. E. (2006). Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. Advances in Science and Technology. Faenza: Techno Group

Mikrovalovna sinteza. Pridobljeno 17. 8. 2010 s svetovnega spleta. <u>http://www.milestonesci.com/synth-fund.php</u>

Reagenti za sintezo zeolitov. Pridobljeno 17. 8. 2010 z svetovnega spleta. <u>http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/SourceMaterials.htm</u>

Maučec, D. (2008). Vgradnja mangana v zeolit silikalit-1. Diplomsko delo. (Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani). Ljubljana: [D. Maučec]

Elektronski mikroskop. Pridobljeno 1. 9. 2010 s svetovnega spleta. http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Instrumentation.html

Strukturni tip *BEA. Pridobljeno s svetovnega spleta 14. 8. 2010. <u>http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-</u> <u>max=25&STC=BEA&-find</u> Strukturni tip MFI. Pridobljeno s svetovnega spleta 14. 8. 2010. http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&max=25&STC=MFI&-find

Tosheva, L. (1999). Zeolite macrostructures. Thesis, Luleå: Luleå University of Technology

Lai, S. M., Au, L.T.Y., Yeung, K.L. (2002). Influence of the synthesis conditions and growth environment on MFI zeolite film orientation. Microporous Mesoporous Mater., 54 (1-2), str. 63–77

Zeolit. Pridobljeno s svetovnega spleta 8. 8. 2010. <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite</u>

Salou, M., Kooli, F., Kiyozumi, Y., Mikamizu, F. (2001). Effect of aluminium source and content on the synthesis of zeolite ZSM-5 from kanemite via solid-state transformation. J. Mater. Chem., 11 (5), str. 1476–1481

Baerlocher, C., Meier, W.M., Olson, D.H. (2001). Atlas of zeolite framework types. Peta izdaja. Amsterdam: Elsevier

Karge, H.G., Weitkamp, J. (1999). Molecular Sieves – Science and Technoloty, Structure and Structure Determination, vol 2. Berlin: Springer.

Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker Inc.

Perego, G., Millini, R., Bellusi, G. (1998). Synthesis and characterization of molecular sieves containing transition metals in the framework, Molecular sieves science and technology, Vol. 2. Berlin: Springer.

Serrano, D.P., Uguina, M.A., Sanz, R., Castillo, E., Rodríguez, A., Sánchez, P. (2004). Synthesis and Crystallization Mechanism of Zeolite TS-2 by Microwave and Conventional Heating. Microporous Mesoporous Mater., 69 (3), str. 197-208

Meden, A. (2003). Rengenski praškovni difraktogram – prstni odtis snovi. Kemija v šoli, 15 (4), str. 2-9 **Marinšek, M.** (1999). Elektronska mikroskopija: uporaba vrstičnega elektronskega mikroskopa za opazovanje in analizo površine trdnih vzorcev. Kemija v šoli, 11 (2), str. 11-22.

Mazaj, M. (2003). Sinteza aluminofosfatnih molekulskih sit v mikrovalovni peči. Diplomsko delo. (Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani). Ljubljana: [M. Mazaj]

Robson, H., Lillerud, K. P. (ur.) (2001). Verified syntheses of zeolitic materials. Druga izdaja. Amsterdam: Elsevier

Ristić, A., Lazar, K., Solt, H., Kaučič, V. (2011) The influence of microwave assisted synthesis on nanocrystalline iron silicalite-1 particles" CrystEngComm. 13(6), str. 1946-1952,

Ristić, A., Lazar, K., Maučec, D., Solt, H., Lónyi, F., Kaučič, V. (2010). Investigations on isomorphously substituted iron in Fe-Beta and Fe-silicalite-1. V: ANTONIĆ JELIĆ, Tatjana (ur.), ZABUKOVEC LOGAR, Nataša (ur.). Proceedings of the 3rd Croatian-Slovenian symposium on zeolites, 3rd Slovenian-Croatian symposium on zeolites : september 16-17, 2010, Trogir, Croatia. Zagreb: Croatian zeolite association.