

Nanopórusos szilikátok

Szegedi Ágnes

Természettudományi Kutatóközpont

Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Zöldkémia kutatócsoport

Mit nevezünk nanopórusos anyagoknak?

- Háromdimenziós határfelületű szilárd anyagok, pórusméret a nanométeres tartományban

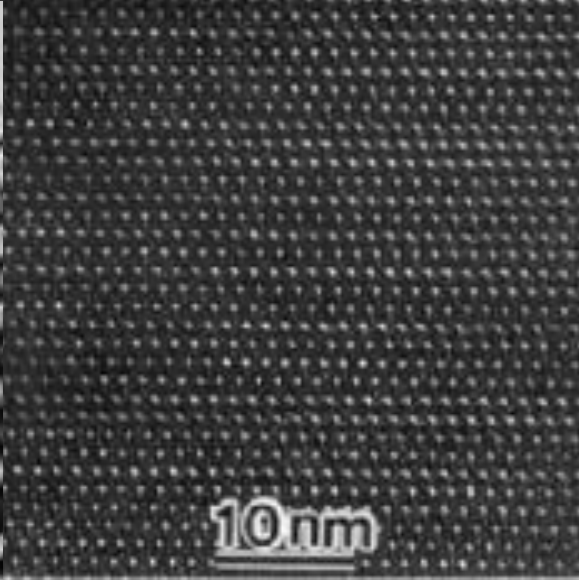
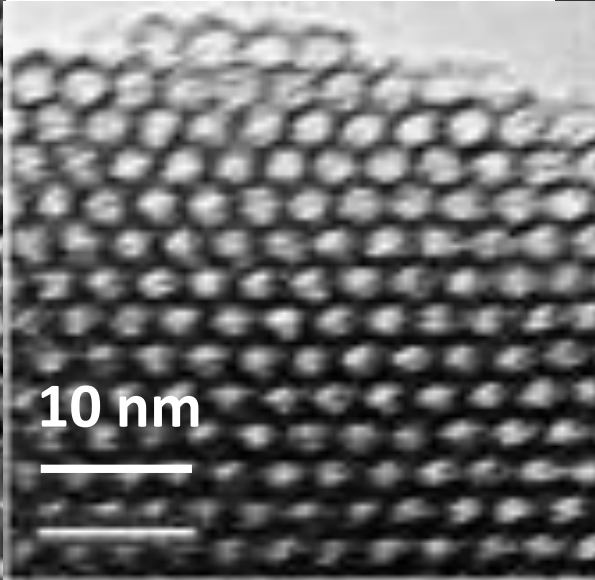
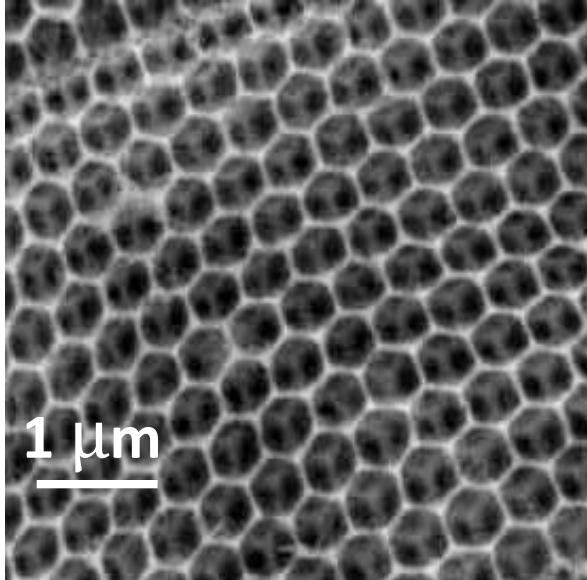
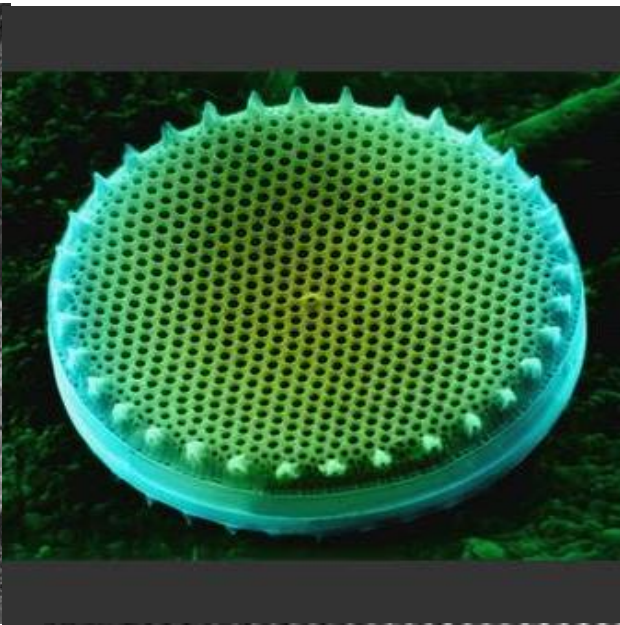
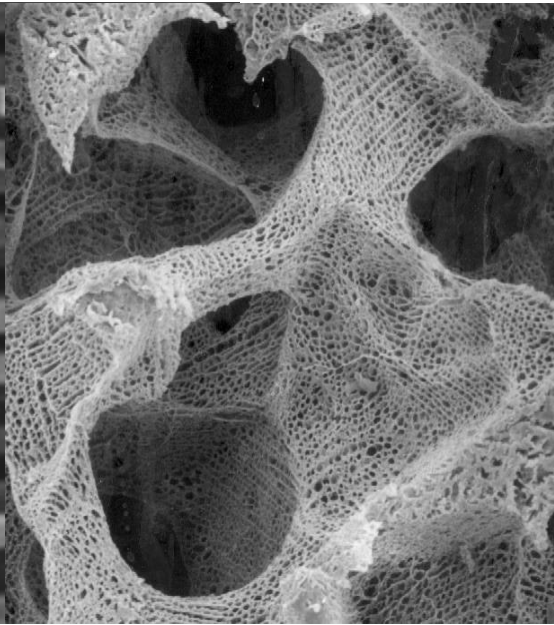
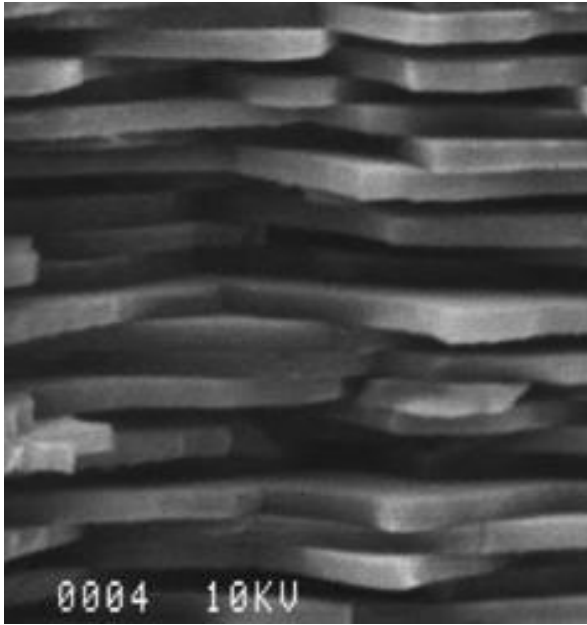
Csoportosításuk:

Pórusméret, pórusszerkezet szerint:

- Mikropórusos anyagok
- Mezopórusos anyagok
- Hierarchikus pórusszerkezetű anyagok
- Rendezetlen vagy szabályos elrendeződésű pórusok (egységes méretű és alakú)

Anyagi minőség szerint:

- **Természetes** szerves-szervetlen hibrid anyagok (kovamoszat, csontváz, fotonikus kristályok (lepke szárny), tüdő)
- **Mesterségesen előállított** pórusos anyagok
 - Szervetlen oxidalapú mikro- és mezopórusos anyagok
 - Nanopórusos szenek
 - Egyéb biner vegyületek (szulfidok, nitridek, AlPO_4 vegyületek)
 - Polimerek



- **Pórusméret osztályozása az IUPAC**
(*International Union of Pure and Applied Chemistry*)
ajánlása szerint:

- **Mikropórusok: 0-2 nm**
- **Mezopórusok: 2-50 nm**
- **Makropórusok: > 50 nm**

- Nanopórusok: 1-100 nm

Szervetlen oxidalapú mikro- és mezopórusos anyagok

1. Zeolitok és zeolitszerkezetű anyagok

- Mikropórusos alumino-szilikátok

2. Hierarchikus pórusrendszerű zeolitok

- Mikro- és mezopórusok összefüggő rendszere

3. Mezopórusos szilikátok

- MCM-41, SBA-15

4. Porózus agyagásványok

- Pillérezett agyagásványok, PCH-k

1. Zeolitok/Történelmi visszatekintés

- 1756: A. F. Cronstedt, a Stilbit felfedezése

Cronstedt A.F. Om en Obekant bergart, som Kallas zeolite. Kongl.Vetenskaps Akad. Handl. Stockholm 1756; 17: 120-123

- Hevítéskor az ásvány úgy viselkedik, mintha forna
- **(zeos = forr + lithos = kő) = ZEOLIT**
- Magas víztartalmú kőzet dehidratálódása
- Manapság 65 féle vázszerkezetű, természetben előforduló ásvány
- Az egyik legelterjedtebb ásvány a földön
- Nagy tömegű, nagy tisztaságú lelőhelyek USA, Oroszország, Japán, Kuba, Dél-Afrika, Mexikó, Magyarország (Balatonfelvidék, Tokaji hegység, Mátra)

1. Zeolitok/Történelmi visszatekintés

Képződése:

- vízben gazdag és alacsony hőmérsékletű környezetben hidrotermális, geotermális úton
- vulkáni hamu, felszíni piroklaszt zeolitosodása édesvízi tóban, sekélytengeri területen, sós tavakban és mélytengeri üledékekben



1. Zeolitok/Történelmi visszatekintés

- A XIX. században már felfigyeltek a különleges tulajdonságaikra: reverzibilis vízvesztés, ioncsere tulajdonság, adszorpciós képesség, molekulaszita
- XX. sz. első fele: szintetikus aluminoszilikátok vízlágyításra: Permutit, Persil
- 1948 - szintetikus zeolitok, Richard M. Barrer (kabazit, mordenit molekulaszita gázok elválasztására)
- 1950 Union Carbide Co. – Linde Division (R.M Milton, D.W Breck) A, X, Y zeolit (jobb adszorpciós tulajdonságok)
- Jelenleg 248 féle ismert mesterséges zeolit szerkezet

Zeolite Framework Types

Search for a Framework Type Code

Enter one character to search for a code or two or more to search for a code or material name

or select one from the tables below:

Fully ordered
Type Materials *

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL	AWO
AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF
CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	EUO	EWS	EZT	FAR	FAU	FER	FRA
GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	IMF	IRN
IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW
JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA
LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ
MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO
NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS
PSI	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF
SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO
SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SSF	SSY	STF	STI	STT	STW
-SVR	SVV	SWY	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ
USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON			

Partially disordered
Type Materials

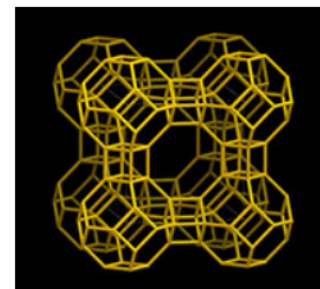
*BEA
*CTH
*-EWT
*-ITN
*MRE
*PCS
*SfV
*-SSO
*STO
*-SVY
*UOE

Framework Type LTA

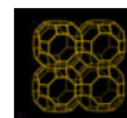
Framework

Cell Parameters:	cubic	P m -3 m (# 221)	
	$a = 11.9190 \text{ \AA}$	$b = 11.9190 \text{ \AA}$	$c = 11.9190 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ$	$\beta = 90.000^\circ$	$\gamma = 90.000^\circ$
	Volume =	1693.2 \AA^3	
	$R_{DLS} =$	0.0026	
Framework density (FD_{Si}):	14.2 T/1000 \AA^3		
Topological density:	$TD_{10} = 641$	$TD = 0.533333$	
Ring sizes (# T-atoms):	8 6 4		
Channel dimensionality:	Topological (pore opening > 6-ring): 3-dimensional		
Maximum diameter of a sphere:			
that can be included	11.05 \AA		
that can diffuse along	$a: 4.21 \text{ \AA}$	$b: 4.21 \text{ \AA}$	$c: 4.21 \text{ \AA}$
Accessible volume:	21.43 %		
Secondary Building Units:	8 or 4-4 or 6-2 or 6 or 1-4-1 or 4		
Composite Building Units:			

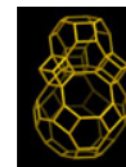
Framework images (click on icon for larger image)



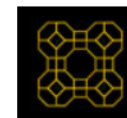
Viewed along [100]



framework, showing the alpha cages



alpha-cage, sodalite cage and 4MR

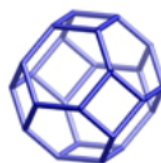


projection along [100]



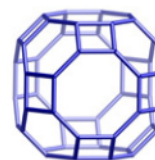
d4r (t-cub)

Natural Tiling



sod (t-toc)

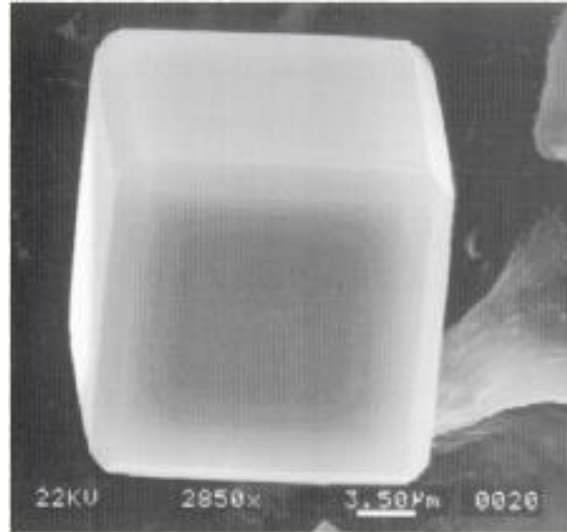
t-cub t-grc t-toc



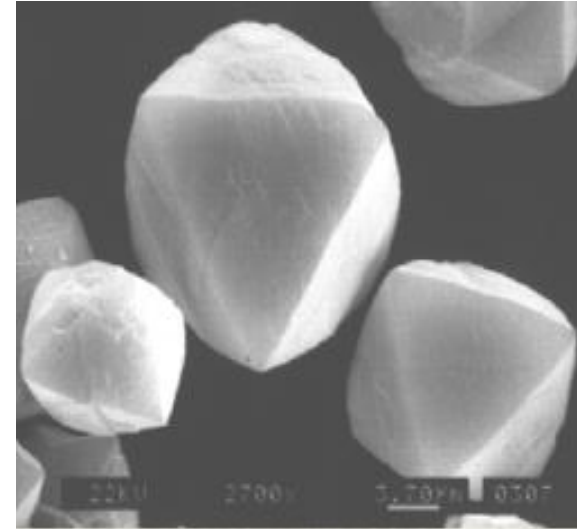
lta (t-grc)



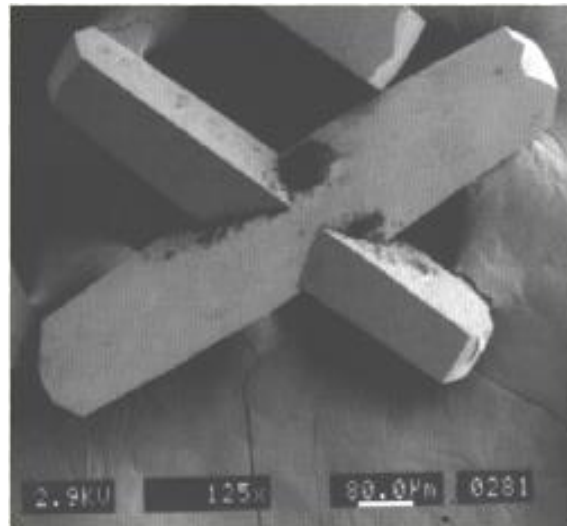
Linde Type A



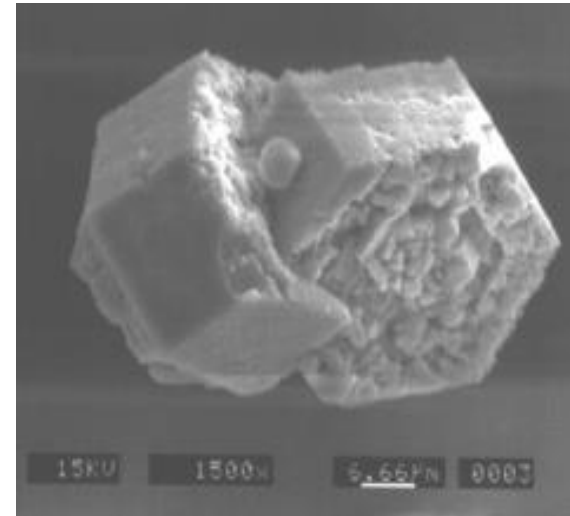
Linde X

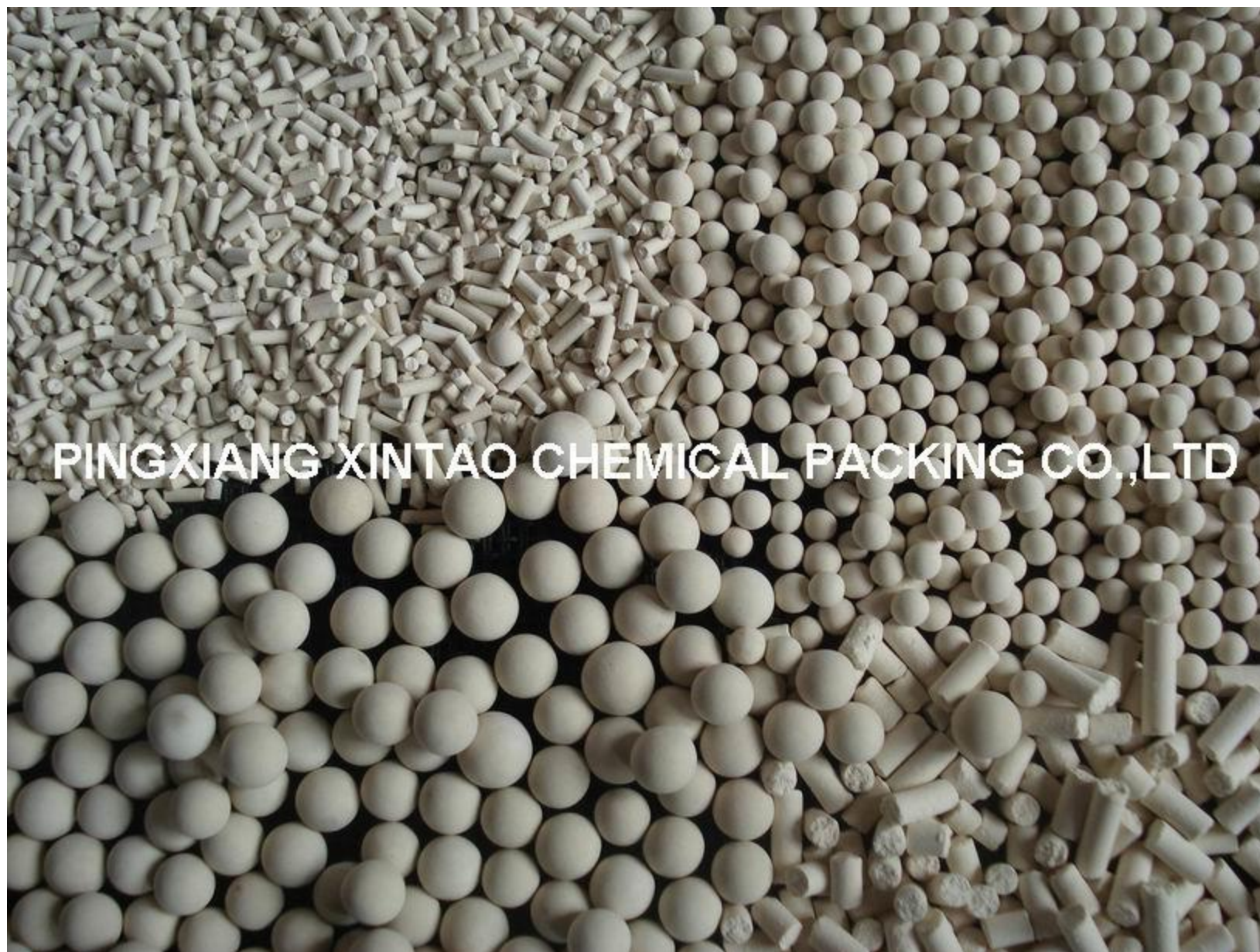


Silicalite



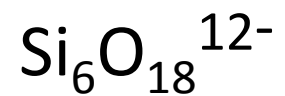
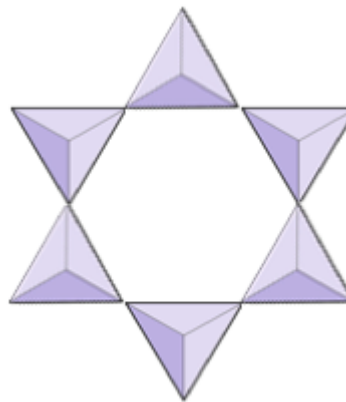
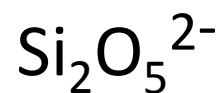
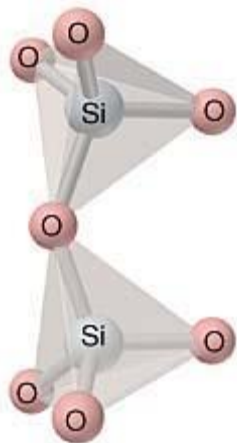
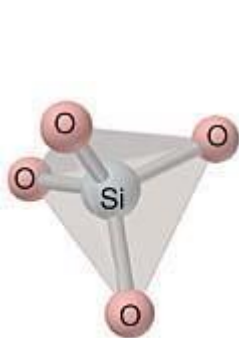
AIPO-5



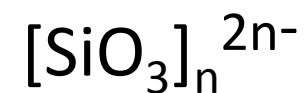
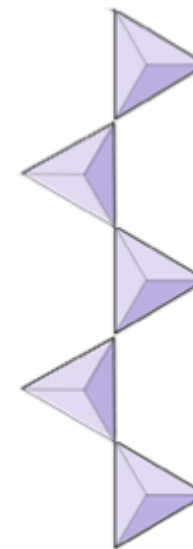


PINGXIANG XINTAO CHEMICAL PACKING CO.,LTD

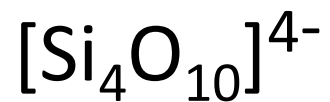
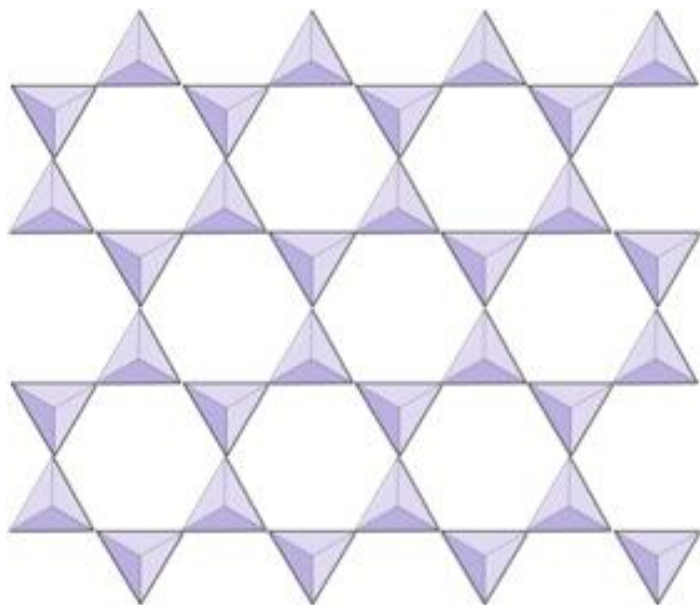
Szilikát szerkezetek



Gyűrűs szilikátok

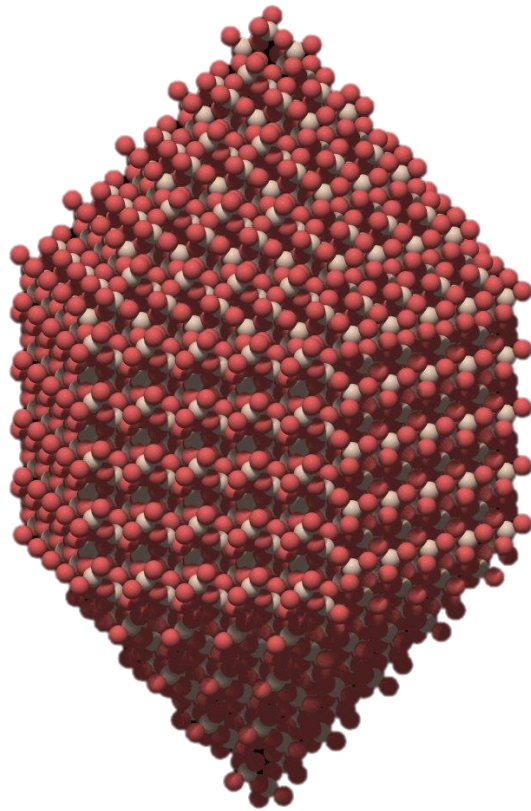


Lánc szilikátok



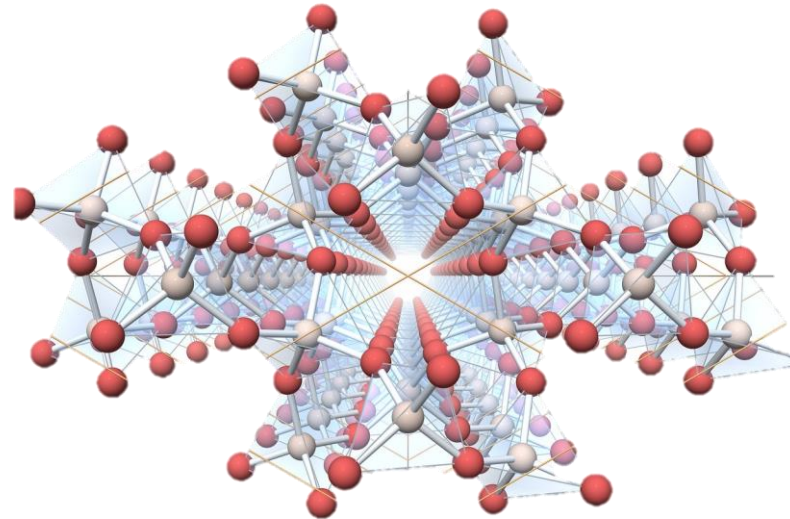
Réteg szilikátok vagy filloszilikátok
→ Agyagásványok AlO_4 rétegekkel

Tekto- vagy térhálós szilikátok



Kvarc, SiO_2

- Az SiO_4 -tetraéderek a tér mindhárom irányában végtelen hálózattá kapcsolódnak össze
- A Si^{4+} -t gyakran Al^{3+} helyettesíti
- Kationok szükségesek a rács semlegesítéséhez (pl. Na^+ , K^+ , Ca^{2+})
- A földpátok a leggyakoribb tektoszilikátok
- Víz tartalmú tektoszilikátok → zeolitok



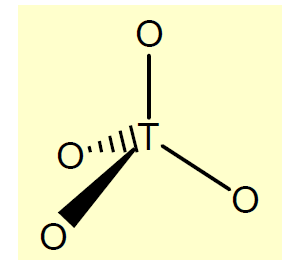
Tektoszilikátok zeolitos vízzel - a zeolit-csoport:

- Az SiO_4 és AlO_4 tetraéderek összekapcsolódása úgy, hogy a rácsban csatornák és nyitott üregek találhatóak.
- A csatornában különböző kationok találhatóak, illetve kisméretű molekulák is elférnek
- A csatornában, üregekben lévő adszorbeált zeolitos víz már enyhe hevítéssel eltávolítható anélkül, hogy a rács összeomlana.
- A dehidratált ásvány, vízben vagy páradús közegben az elvesztett vizet újra felveheti
- A rács üregeiben lévő kationok eltávolíthatók és más fémmel kicserélhetők

A zeolitok definíciója

- **Összetétel:** $M_{x/n} \cdot [x(\text{AlO}_2) \cdot y(\text{SiO}_2)] \cdot w\text{H}_2\text{O}$
- **Klasszikus:**
- $[\text{SiO}_4]^{4+}$ és $[\text{AlO}_4]^-$ tetraéderekből felépülő nyílt pórusszerkezetű, kristályos alumino-szilikátok
- a tetraéderek közös oxigén atomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz
- a váz töltését egy ill. kétértékű kationok vagy protonok (H^+) semlegesítik
- a kationok cserélhetőek és az üregrendszeret adszorbeált vízmolekulák töltik ki
- **Általános:**
- Háromdimenziós, tetraéderesen koordinált rácsalkotó T-atomok vázrendszere olyan átjárható üreg ill. csatornarendszerrel, amelyben a legkisebb bejárati nyílások nagyobbak mint 6 T-atom.

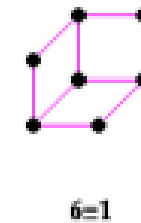
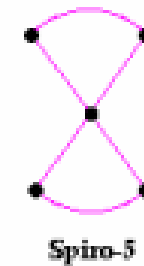
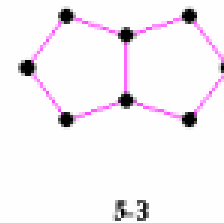
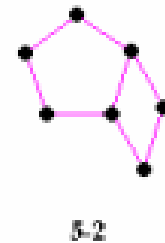
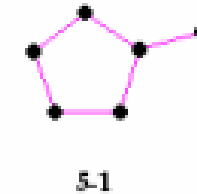
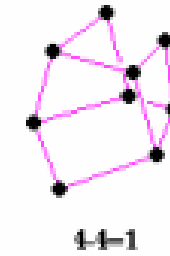
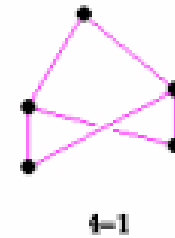
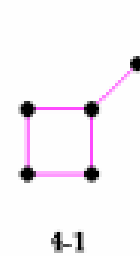
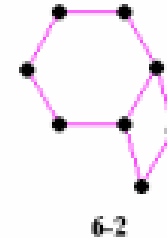
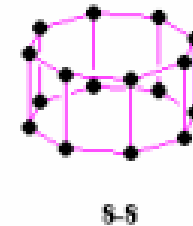
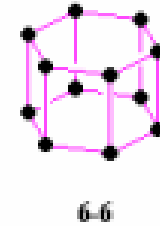
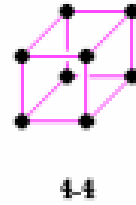
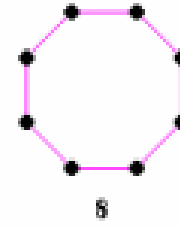
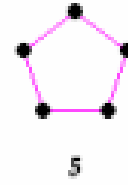
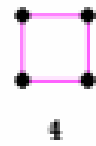
T-atomok lehetnek: Si, Al, P, As, Ga, Ge, B, Be, Fe etc.



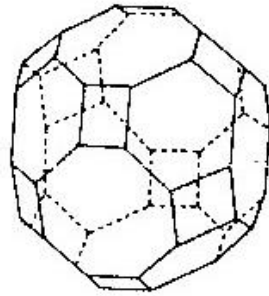
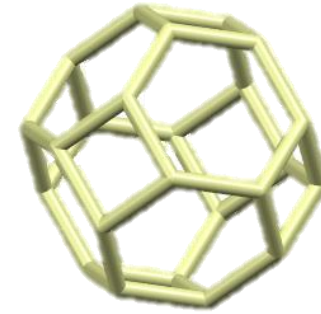
A zeolitok szerkezete:

az elsődleges építőelemek a T-atomokból felépülő tetraéderek

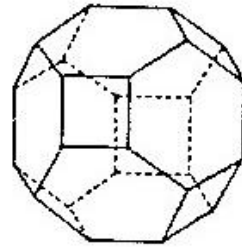
- a tetraéderek összekapcsolódása: másodlagos építőelemek (SBU)



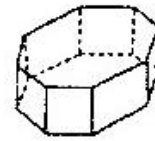
- Vannak nagyobb közös alkotóelemek is
- α csonka köboktaéder
- β csonka oktaéder (küboktaéder, szodalit egység)
- D6R (Double 6–ring), hexagonális prizma



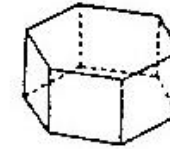
α



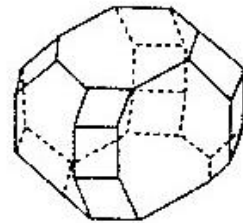
β



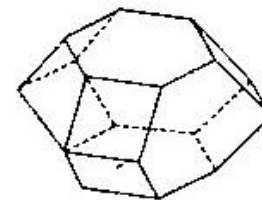
D8R



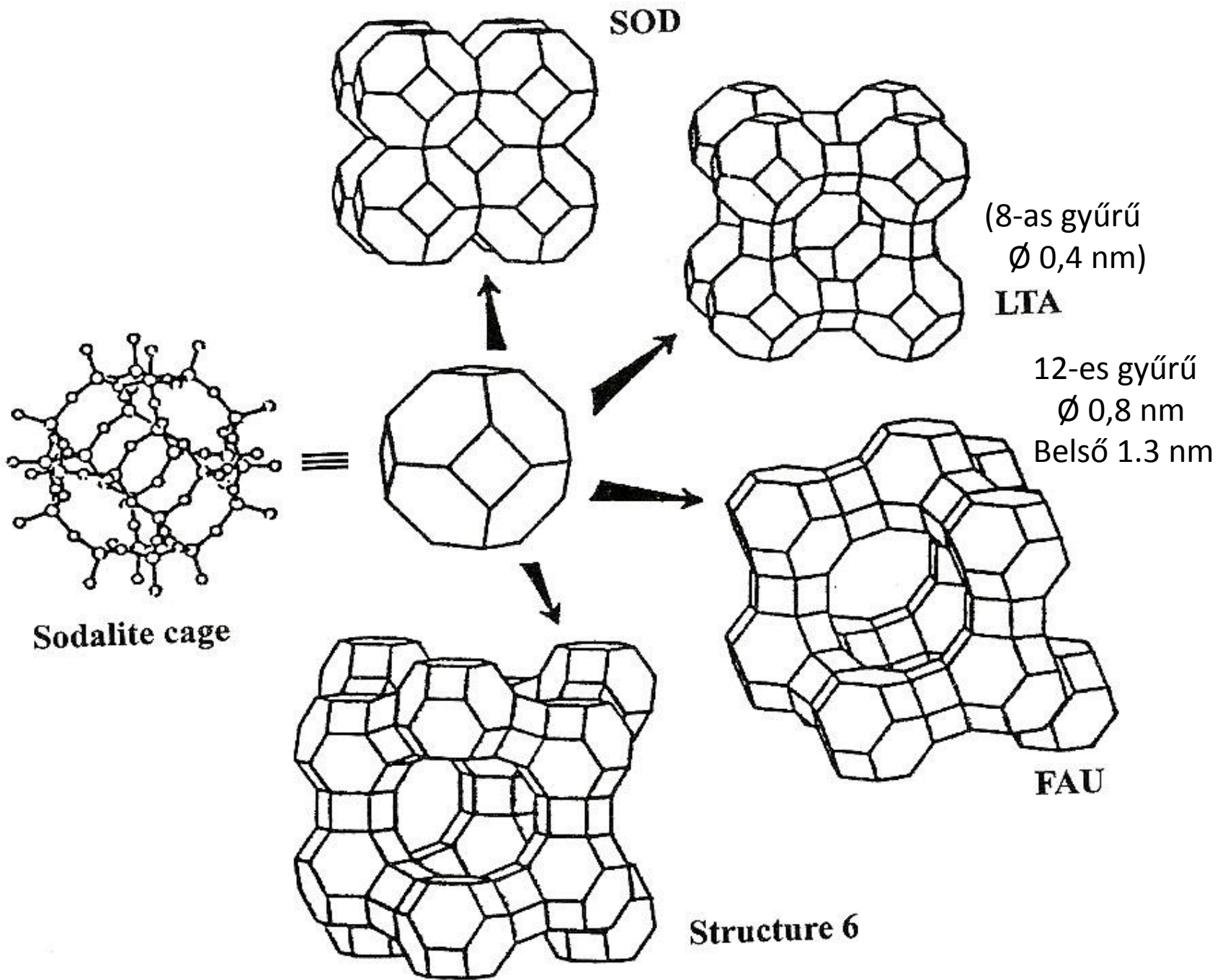
D6R



γ



ϵ



Zeolit szerkezetek osztályozása

- T-atomok rácssűrűsége szerint 1000 \AA^3 -ben:
 - 20-21 alatt a nyitott zeolitok (pl. FAU 12.7; Koesit /quarz/ 29!)
- Közös másodlagos építőelemek alapján (7 féle: S4R, S6R, D4R, D6R, 4-1 T_5O_{10} , 5-1 T_8O_{16} , 4-4-1 $T_{10}O_{20}$)
- Pórusméretek alapján:
 - szűkpórusúak (6, 8, 9 tagú gyűrűkből álló pórusnyílásokkal, pl. LTA, CHA, ERI, HEU, SSZ13)
 - közepes pórusúak (10 tagú gyűrűk, pl. MFI, FER)
 - tágpórusúak (12 tagú gyűrűk, FAU, MOR, 0,74 nm)
 - ultra nagypórusúak (14, 18, 20 tagú gyűrűk, pl. AET, VFI, CLO, 1,32 nm)
- + hierarchikus zeolitok, mezopórusos szilikátok (pl. MCM-41, SBA-15, 1.5-20 nm)

Oszályozás a váz kémiai összetétele alapján

- **Vázalkotó elemek szerint:**

- Zeolitok: Si, Al, O

- Zeolitszerű anyagok :

- csak Si és O

- Metallo-szilikátok (B, Be, Ge, Ti, V, Fe, etc.)

- Alumino-foszfátok (AlPO_4 : ALPO, SAPO, MeAPO, MeAPSO)

Izomorf szubsztitúció: egy atom helyettesítése egy másik, hasonló méretű atommal egy kristály rácsszerkezetében, anélkül, hogy a kristályszerkezet megváltozna

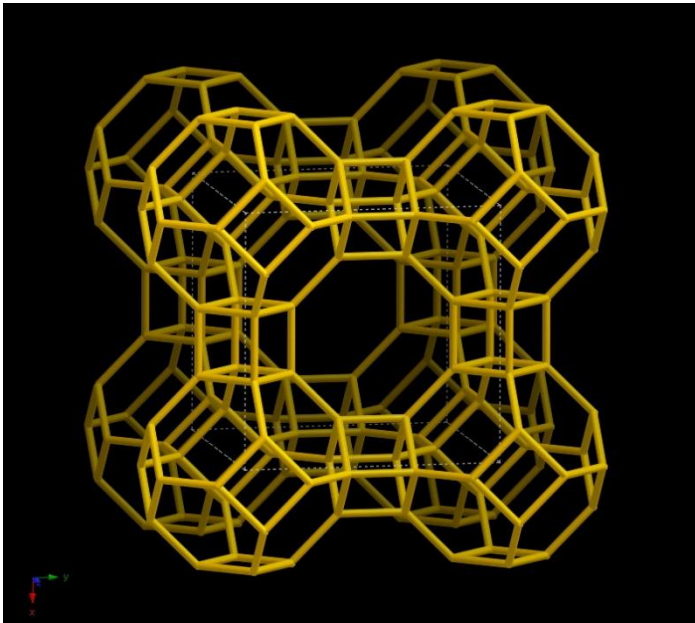
- **Si/Al arány szerint**

(Löwenstein szabály: két AlO_4 tetraéder nem kapcsolódhat össze, Si/Al max. 1)

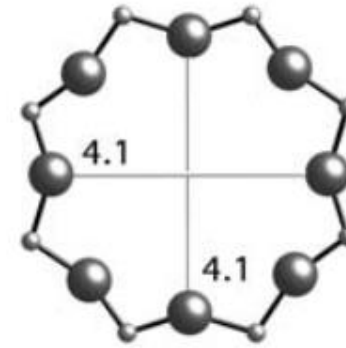
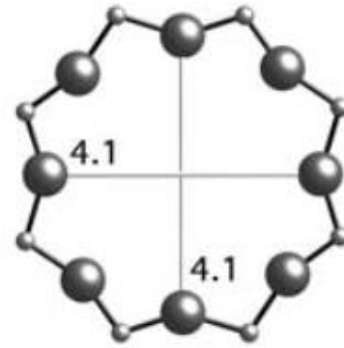
- alacsony, közel 1 (pl. A, X, P), hidrofil (poláros adszorbeátumok)

- közepes, 2-5, (Y, természetes zeolitok) nagy stabilitás

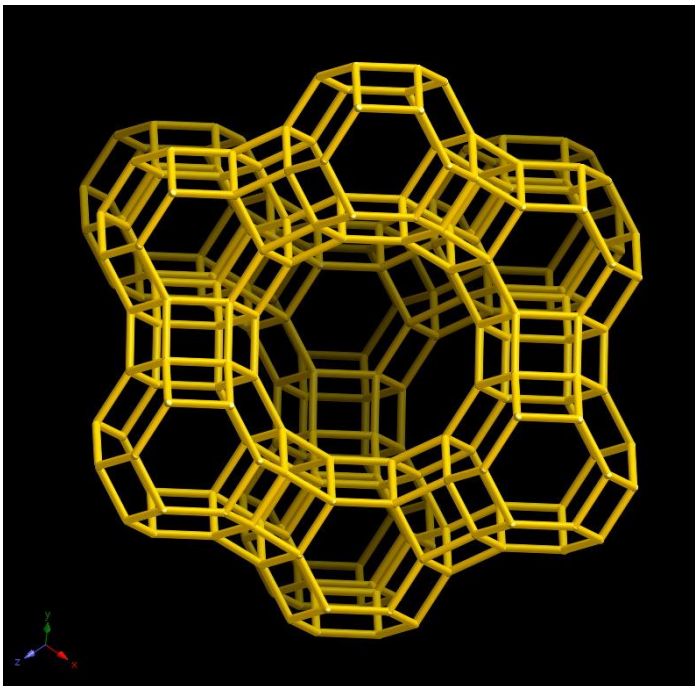
- magas, >10, organofil (apoláros adszorbeátumok)



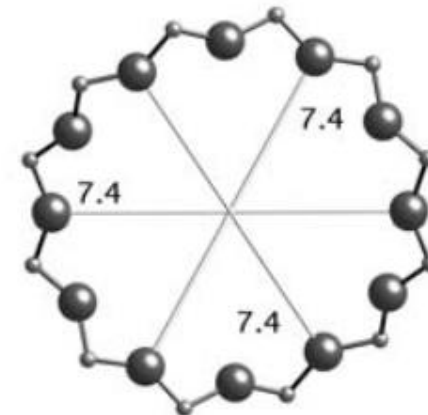
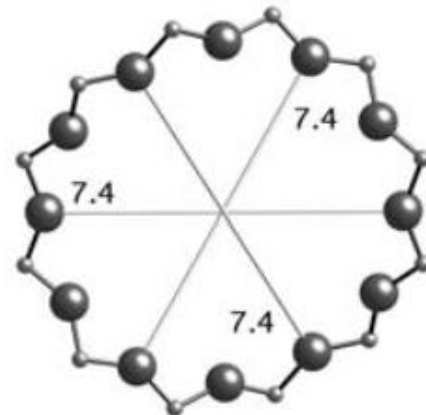
LTA –A zeolit



8-ring viewed along $\langle 100 \rangle$

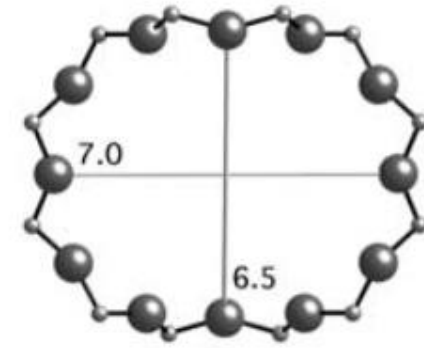
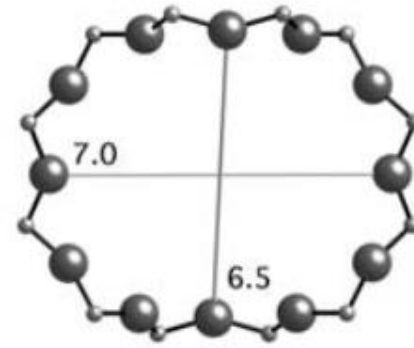
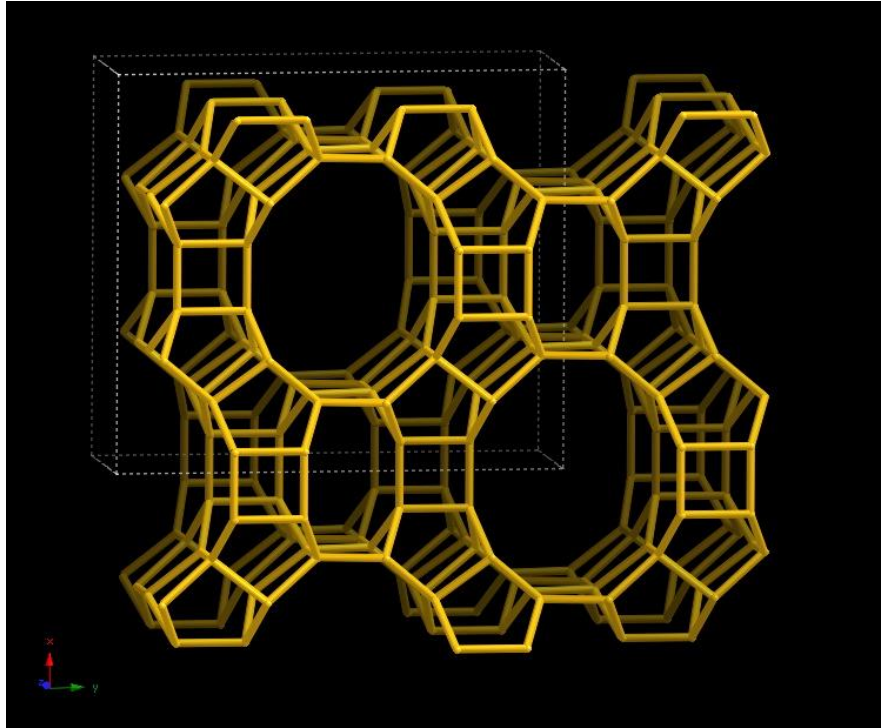


FAU-Faujazit, zeolit X, Y

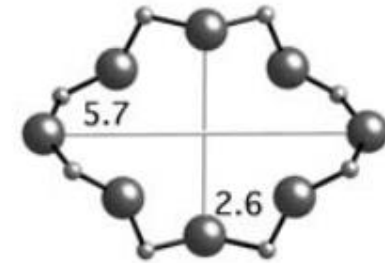
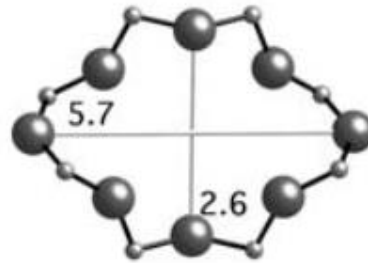


12-ring viewed along $\langle 111 \rangle$

MOR-Mordenit



12-ring viewed along [001]

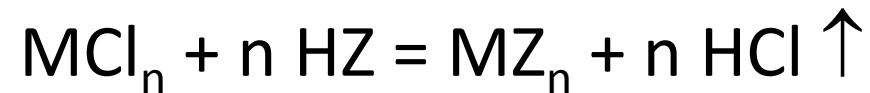


*limiting 8 ring along [001]
between 12-ring channels*

Ioncserélő tulajdonságok /szilárd elektrolit/



- Egyensúlyi reakció: a szelektivitás függ a rácsszerkezettől (pórusméret és a hidrofil (A, X, Y) vagy hidrofób karakter (dezal. Y, ZSM-5), Si/Al arány, liotróp sor, oldatkoncentráció)
- A kation lehetséges pozíciói a rácsban is fontosak
- Az ionok hidratáltsága is szerepet játszhat
- Ioncsere ammónium ionnal: NH_4^+Z^- ammónium forma
- NH_4^+Z^- hőkezelése: $\text{NH}_4^+\text{Z}^- \xrightarrow{\text{H}^+\text{Z}^- + \text{NH}_3}$ hidrogén forma
- Sztöchiometrikus szilárd fázisú ioncsere is lehetséges (Dr. Beyer Hermann, visszamaradó só nélkül !)



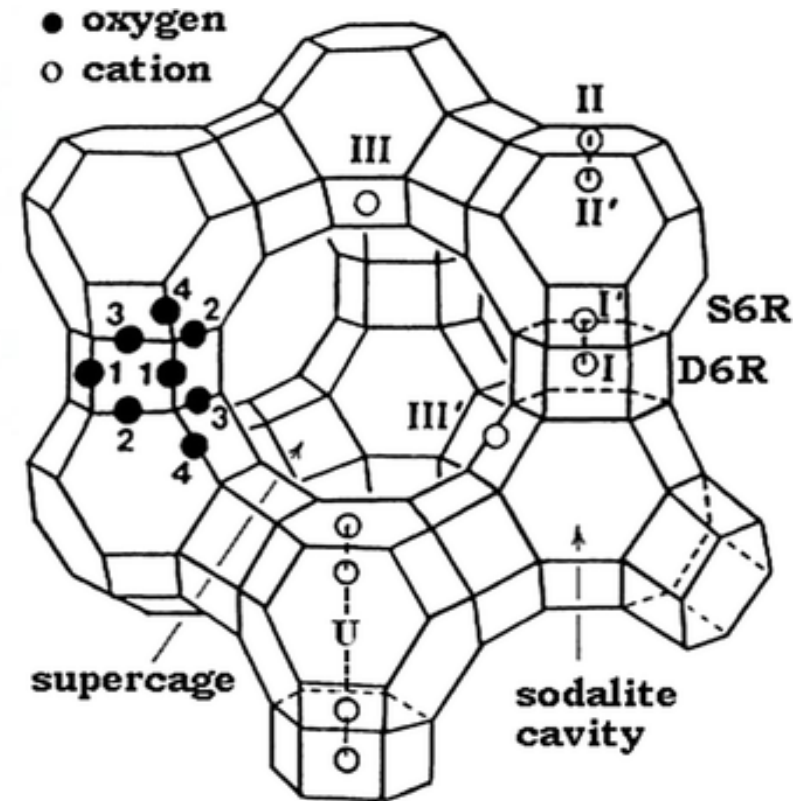
M=Li, Na, K, Rb, Cs, La, Fe, Cu, Mn etc.

Table 5.1.: Ionic radii of some inorganic and organic cations

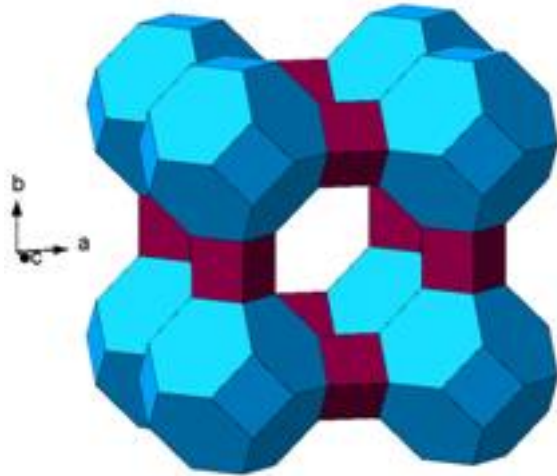
Cations	r(Å)	
	Bare ions	Hydrated ions
Li ⁺	0.60	2.0 ^a
Na ⁺	0.95	2.28 ^a
K ⁺	1.33	2.17 ^a
Rb ⁺	1.48	2.24 ^a
Cs ⁺	1.69	2.07 ^a
Ca ²⁺	0.99	3.0 ^b
Mg ²⁺	0.65	3.4 ^b
La ³⁺	1.05	
N(CH ₃) ₄ ⁺	3.67	
N(CH ₂ CH ₃) ₄ ⁺	4.0	
N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ ⁺	4.5	

Kationpozíciók faujasitban

III, II nagyüregben - hozzáférhető
 I, I' hexagonális prizmában- gátolt
 U, II' szodalit üregben- gátolt

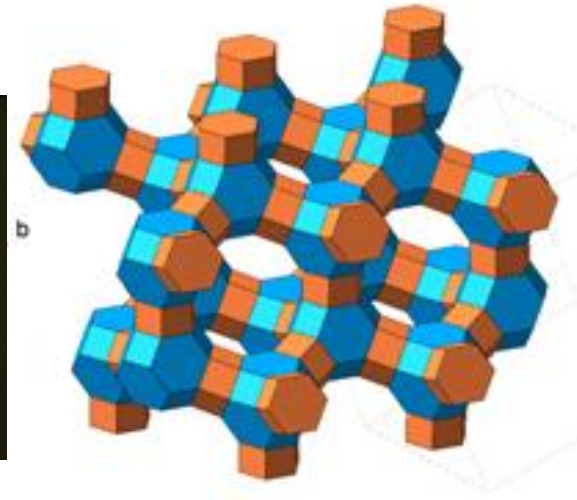
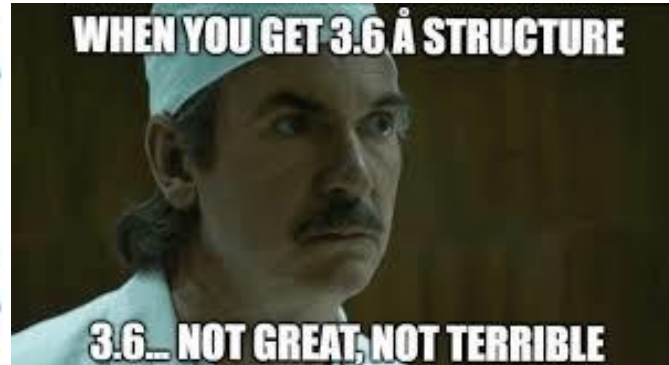


A pórusrendszer finomhangolása



A zeolit (LTA)

8-as gyűrű, 0,41x0,41 nm



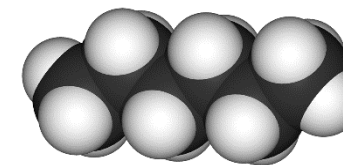
Faujasite (FAU), X vagy Y zeolit

12-es gyűrű, 0,74x0,74 nm

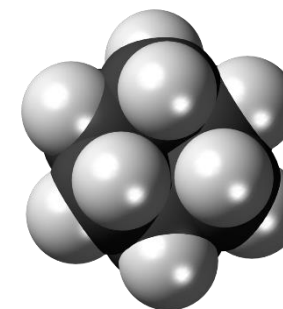
Kereskedelmi név	Zeolit típusa	Ionátmérő, nm	Pórusméret, nm
Linde 3A	K,NaA	0,133	0,3
Linde 4A	NaA	0,97	0,4
Linde5A	Ca,NaA	0,99	0,5
13X	NaX, Si/Al=1-1,2	0,97	0,8-1,0
10X	CaX, Si/Al=1,2-1,4	0,99	0,7

$$R_{CN} = SC(C_6H_{12})/SC(C_6H_{14})$$

Zeolite	Pore Composition			H ₂ O	Sorption Capacity(wt. %)			Vendors
	Size	Si/Al	Cation		nC ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂		
Faujasite								
X	7.4 Å	1-1.5	Na	28	14.5	16.6	GLPTU	
Y	7.4 Å	1.5-3	Na	26	18.1	19.5	GLPTU	
US-Y	7.4	> 3	H	11	15.8	18.3	GLPTU	
A	3	1.0	K,Na	22	0	0	GLPTU	
A	4	1.0	Na	23	0	0	GLPTU	
A	4.5	1.0	Ca,Na	23	12.5	0	GLPTU	
Chabazite	4	4	*N*	15	6.7	1	GU	
Clinoptilolite	4x5	5.5	*N*	10	1.8	0	A	
Erionite	3.8	4	*N*	9	2.4	0	AM	
Ferrierite	5.5x4.8	5-10	H	10	2.1	1.3	T	
L type	6	3-3.5	K	12	8	7.4	LTU	
Mazzite	5.8	3.4	Na,H	11	4.3	4.1	U	
Mordenite	6x7	5.5	*N*	6	2.1	2.1	AU	
Mordenite	6x7	5-6	Na	14	4.0	4.5	PTU	
Mordenite	6x7	5-10	H	12	4.2	7.5	PTU	
Offretite	5.8	4	K,H	13	5.7	2.0	U	
Phillipsite	3	2	*N*	15	1.3	0	A	
Silicalite	5.5	∞	H	1	10.1	0	U	
ZSM-5	5.5	10-500	H	4	12.4	5.9	M	



nC₆H₁₄
(0,39x0,43x0,91)



C₆H₁₂
(0,47x0,62x0,69)

Table 2 Adsorption properties of various zeolites [27]

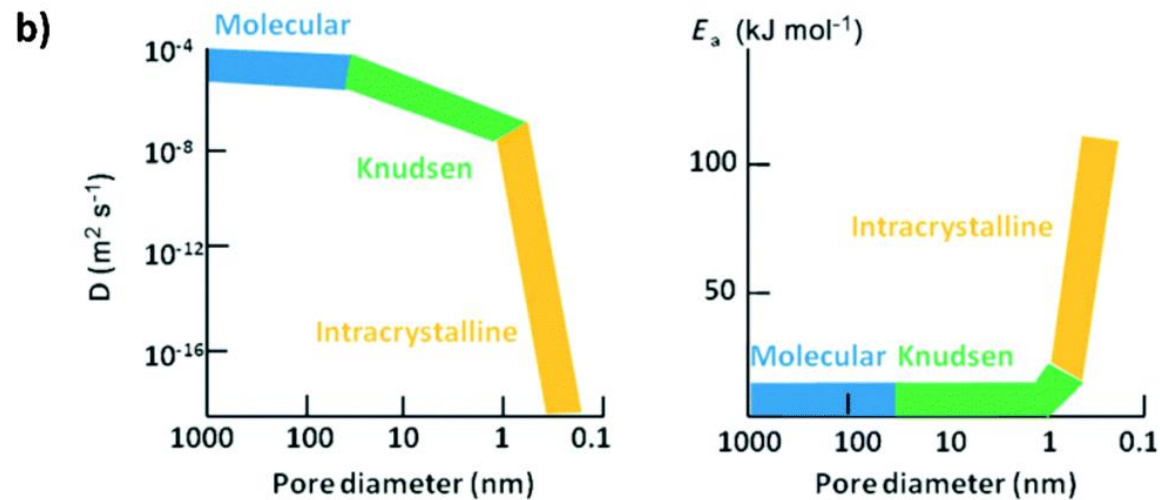
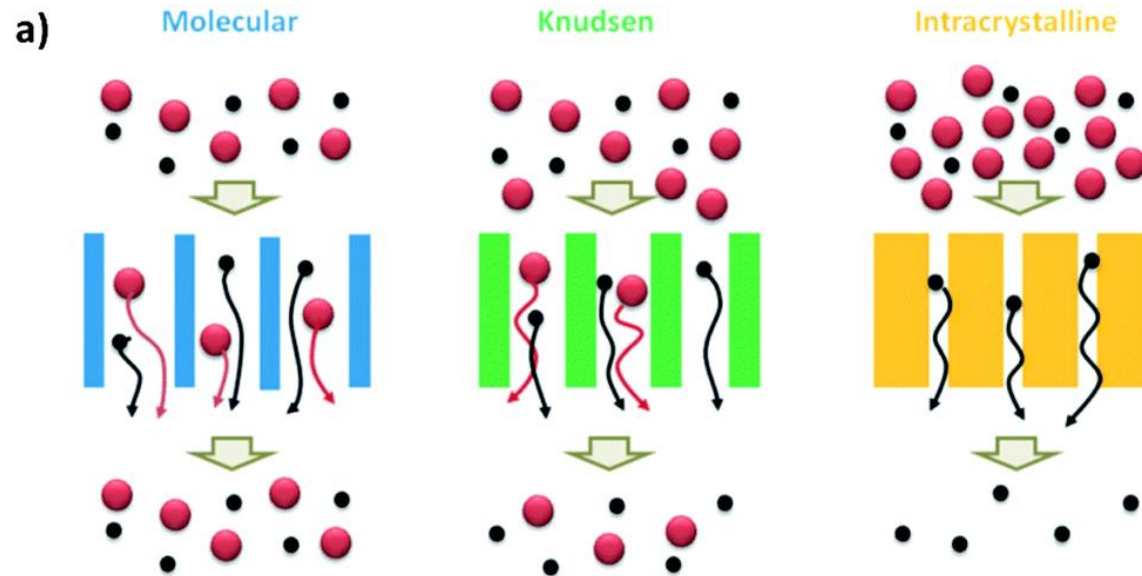
Zeolite	does not adsorb molecules with a kinetic diameter
Na-A (LTA)	> 0.36 nm at 77 K, > 0.40 nm at 300 K
Ca-A (LTA)	> 0.43 nm at 300 K, > 0.44 nm at 420 K
Erionite (ERI) (mineral)	> 0.43 nm at 400 K
Chabazite (CHA) (mineral)	> 0.43 nm at 400 K
Mordenite (MOR) (mineral)	> 0.48 nm at 300 K
Ca-X (FAU)	> 0.78 nm at 300 K
Na-X (FAU)	> 0.80 nm at 298 K
Na,K-L (LTL)	> 0.81 nm at 323 K

Ed.: H.G Karge, J. Weitkamp: Molecular Sieves, Vol. 5, Characterization II. ,
(2007), Springer

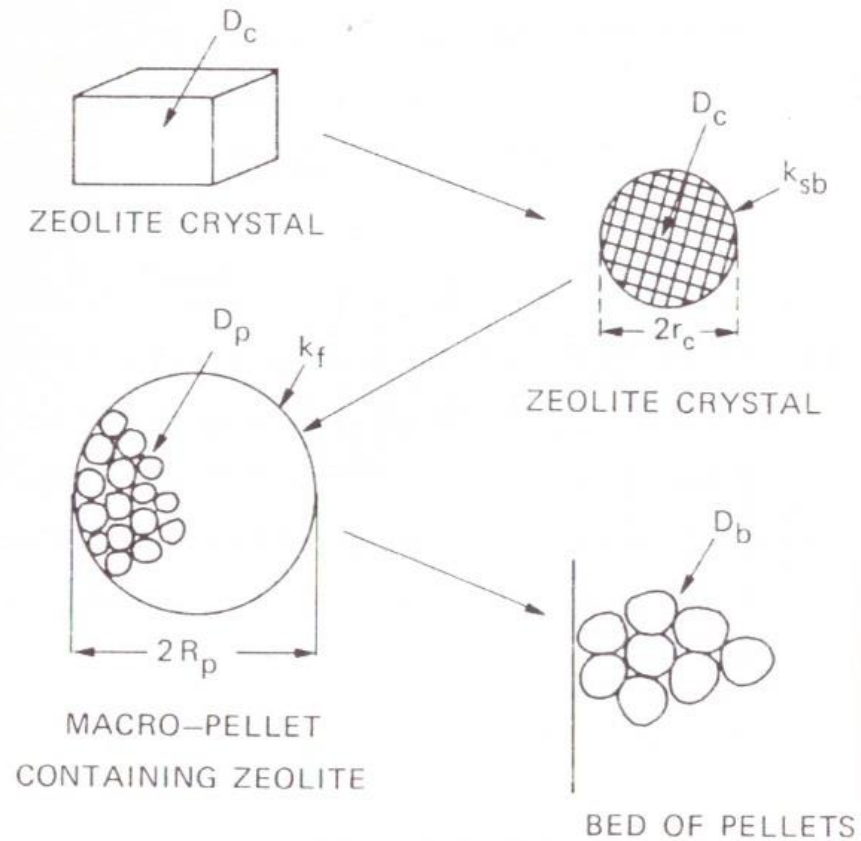
Szerkezet és adszorpciós tulajdonságok

- Zeolitok molekulaszita tulajdonsága
- Szelektív adszorpció/szeparációs eljárások: A molekulák elválaszthatók méret, alak, vagy affinitás szerint
- Az adszorbeált molekulák mozgása, diffúziója a zeolit kristályon belül eltérő lehet: alakszelektivitás (pl. normál és izo-paraffinok szétválasztása)
- Diffúzió: Fick I és II törvény: $J = -D_c \delta c / \delta x$, $\delta c / \delta t = D_c (\delta^2 c / \delta x^2)$
- D_c –pórusméret összefüggése:
 - Molekuláris, 80-1000 nm, $>10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
 - Knudsen, 10-80 nm, $10^{-5}-10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
 - Aktivált, konfigurációs, kristályon belüli diffúzió a mikropórusokban, 0.3-2 nm, $10^{-8} - 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$

Diffuzivitás – Adszorpciós energia-Pórusméret összefüggése



Anyagtranszport a zeolitokban



- Intrakristályos diffúzió a zeolit mikropórusaiban $\sim r_c^2/D_c$
- Diffúzió a felületi határrétegben $\sim r_c/k_{sb}$
- Diffúziós ellenállás a szemcse mezo- és makropórusaiban $\sim R_p^2/D_p$

Zeolitok alkalmazása adszorpciós és ioncserélő folyamatokban

- Adszorpciós képesség: szárítás, adszorpciós tisztítás, elválasztás
- Ioncsere tulajdonság: vízlágyítás, szennyvíz tisztítás, talajjavítás, állattenyésztés
- A világ összes felhasználása kb. 3 millió tonna évente, ebből mosószer adalék kb. 1 millió tonna.

ALKALMAZÁSOK

- Ioncserélőként (kristályalak és savérzékenység)
 - vízlágyító mosópor adalék (4A, X), Ca^{2+} , Mg^{2+} cseréje Na^+ -ra
 - nukleáris erőművi szennyvízből ártalmas kationok megkötése: ^{137}Cs , ^{90}Sr - betonba ágyazás
 - szennyvizekből nehézfém és ammónium ionok eltávolítása
 - mezőgazdaságban savas talajok semlegesítése, nehézfémek megkötése, herbicid, fungicid és inszekticid hordozók
 - állati táp alkotó és istálló szagtalanító
- Adsorbens és szárító anyag
 - gáz és folyadék szárítás (indikátor CoCl_2)- 3A, cseppfolyós propán, halogénezett szénhidrogének, földgáz, termopán ablak
 - földgáz ill. biogáz kéntelenítés (H_2S) 4A, 13X, természetes zeolitok
 - radioaktív gázok megkötése
 - elválasztási eljárások: paraffinok, levegő
 -

- Levegőszétválasztás (N_2, O_2 , nemesgázok), oxigéngenerátor
PSA (Pressure Swing Adsorption) Li-X
- Kromatográfiás töltet
- Molex izoparaffinok normálpárafínoktól 5A
- Parex p-xilol izomerjeitől (o,m-xilol) Ba-X
- Ebex etilbenzol izomerjeitől Na-Y
- Sarexfruktóz a szukróztól Ca-Y
- Sorbutene 1-butén a C4 frakcióból
- Élelmiszeripar (koffein ill. alkoholmentesítés, fogkrém)
- Biokémia (baktericid hatás, borérelés állandó páratartalomnál, enzimhordozó)

Vázon kívüli alkotók az üregrendszerben: kationok és adszorbeált molekulák

Zeolit rács= alumino-szilikát váz + kationok

A mikropórusos zeolitok legfontosabb tulajdonságai és előnyei más adszorbensekkel és oxid katalizátorokkal szemben:

- szabályos, közel homogén póruseloszlás
- a töltéskompensáló kationok cserélhetősége
- szorpció a molekuláris méretű, szabályos üregrendszerben
- a mikropórusos diffúzió, mint jelentős sebességmeghatározó részfolyamat
- **katalitikusan aktív alakulatok**

A vázszerkezet stabilitása

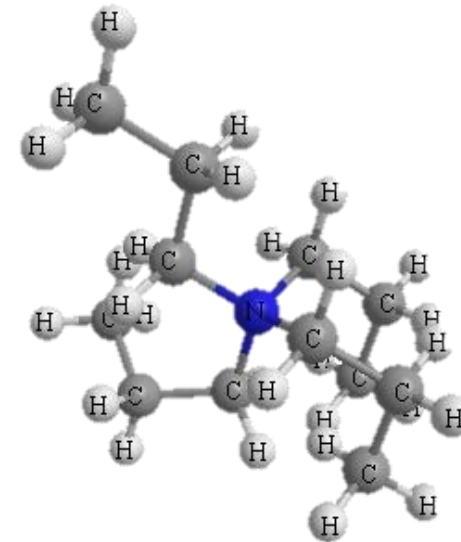
- A zeolitok metastabil anyagok, átalakulhatnak már a dehidratálódás körülményei között is, de sok szerkezet még 600 °C-on is stabilis
- A töltéskompenzáló kation fajtája (H^+ , Me^{2+}) számos esetben a befolyásolja a stabilitást

A vázszerkezet módosítása

- DEZALUMINÁLÁS – Si/Al növelése (saverősség is nő)
 - Al eltávolítás – erős ásványi savakkal (HCl , HNO_3)
 - hidrotermális (vízgőzös) kezeléssel, majd a kilépett Al specierek eltávolítása (savak, kelátképzők, stb.)
 - a legfontosabb így előállított zeolit az ultrastabil Y (USY)
 - másodlagos pórusrendszer, mezopórusok alakulnak ki
- T atomok IZOMORF helyettesítése (Be, B, Cr, Fe, Ga, Ge, stb.) a hidrotermális szintézis alatt vagy utólagos módosítással

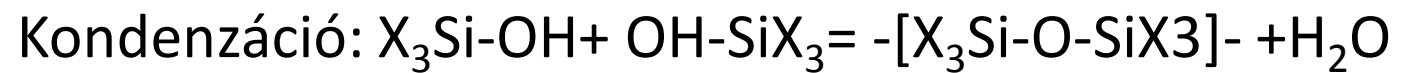
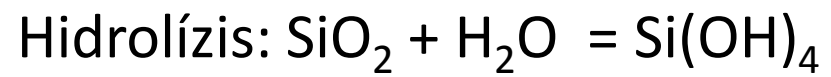
A zeolitok szintézise

- Szolvotermális vagy hidrotermális szintézis: zárt autoklávban, autogén nyomáson víz jelenlétében végzett kristályosítás
- gélképzés a megfelelő Al és Si források és a víz kombinálásával lúgos közegben sók és/vagy ammónium vegyületek hozzáadásával majd a kristályosítás az optimális hőmérsékleten (25-250°C), és ideig (72-164 h)
- Si forrás: vízüveg (Na_2SiO_3), szilikagél
- Al forrás: alumínium-sók (pl.: szulfát)
- Lúg: NaOH, KOH
- Nagy Si/Al arányú zeolitoknál:
szerkezetirányító molekulák, un. templátok alkalmazása (ZSM-5, Béta zeolit)
- Templát: Ionos folyadékok – kvaterner (tetra-alkil) ammónium sók okklúziója a szintéziskor a szilikát vázban



TPAOH

Saválló acél autoklávok zeolitok hidrotermális szintéziséhez

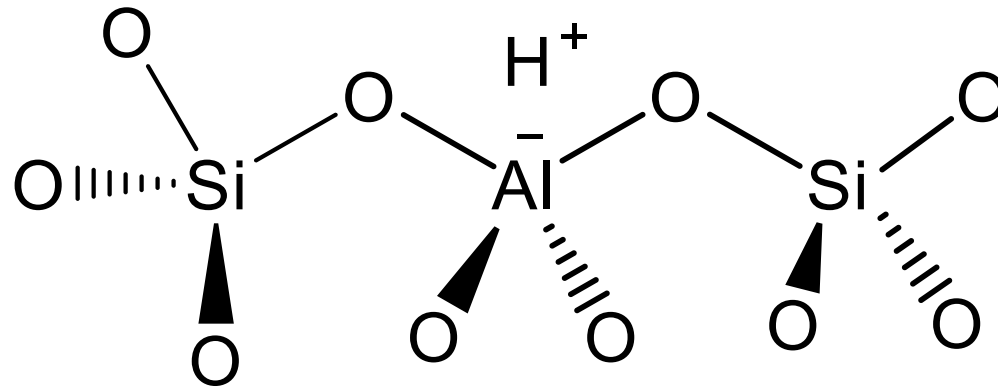


Zeolit szintézis

- A kristályosodást befolyásoló fő tényezők:
 - a reakcióelegy összetétele: Si és Al források minősége, **pH**, kationok (szervetlen vagy szerves), anionok (OH⁻-től eltérőek), oldott gázok ill. szerves molekulák (templátok)
 - időtartam
 - hőmérséklet
 - nyomás
 - történeti faktorok (pl. az összekeverés sorrendje, keverés, öregítés, a keverék állaga, stb.)

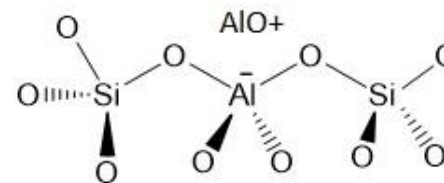
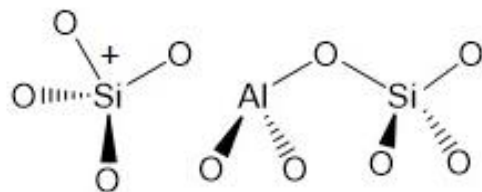
Zeolitok sav-bázis tulajdonságai

- **A zeolitok hidrogén formája: szilárd sav**
- **Brönsted sav:** proton donor/proton átadás az adszorbeált molekulának: mobil protonok (ioncsere savval (nagy Si/Al), ammónium-ion forma termikus bontása, víz heterolitikus disszociációja többértékű kation erőterében, fémionok redukciója hidrogénnel)
- Hídszerkezetű –OH, 'bridging hydroxil'



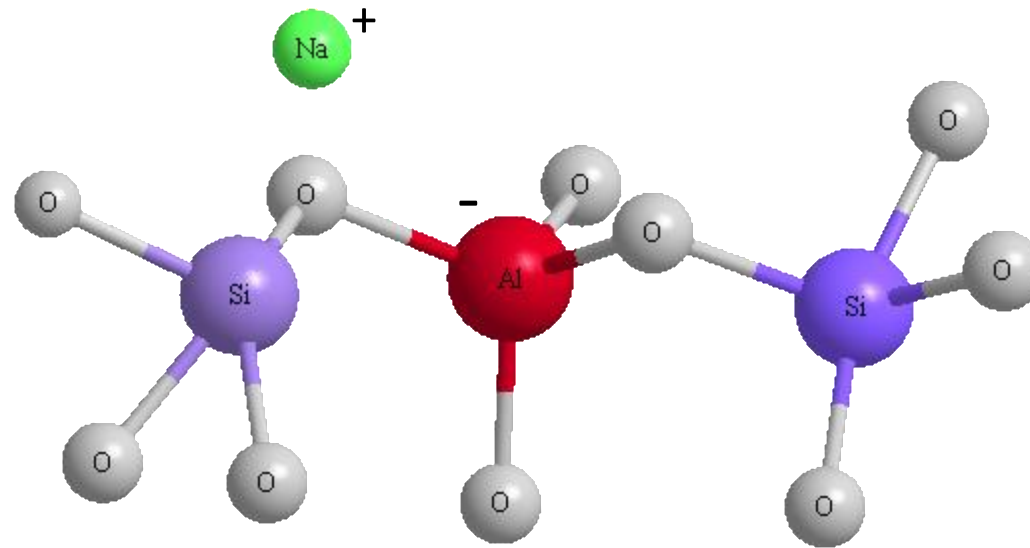
Zeolitok sav-bázis tulajdonságai

- **Lewis sav:** elektronpár akceptor, (dehidratált fémkationok (ritka), két Brönsted sav átalakulása Lewis típusú centrummá vízkilépéssel, rácson kívüli Al alakulatok)



- A zeolit savassága függ a szerkezettől és a kémiai környezettől
- Bázikusság: rácson kívüli Al alakulatok, kationok bázikus hidroxil csoportokkal

Zeolitok savcentrumai



Brønsted savcentrumok

