Úloha 2. Příprava zeolitu X

Autoři: Doc. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D., RNDr. Markéta Chromá
Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

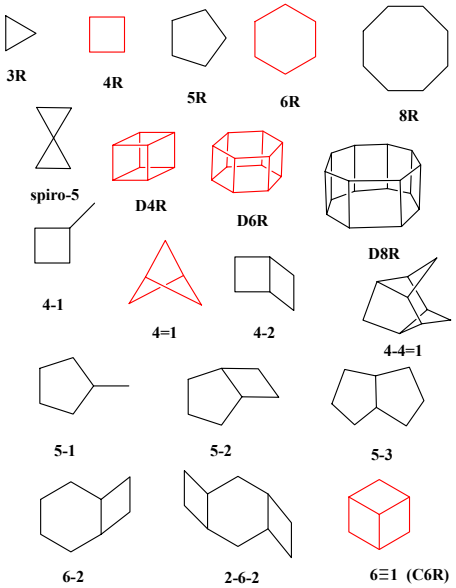
2.1 Úvod

Studium zeolitických materiálů zaujímá důležité místo v akademickém výzkumu i ve vývoji průmyslových aplikací. Zeolity jsou krystalické mikroporézní anorganické materiály. V jejich třírozměrné struktuře tvořené tetraedry SiO_4 a AlO_4, které jsou vzájemně propojené všemi čtyřmi vrcholy, se nachází dutiny, póry a kanálky s přesně definovanými rozměry a tvary. Průměry otvorů u známých typů zeolitů odpovídají velikostem malých molekul (3 – 14 Å), z čehož vyplývají i možnosti jejich použití. To sahá od klasických oblastí jako je změkčování vody, sušení plynů, přes katalýzu širokého spektra chemických reakcí, až k nejnovějším oblastem kvantové elektroniky, nelineární optiky a selektivním senzorům. Původní kategorie hlinitokřemičitanových zeolitů byla rozšířena o isoelektronové hlinitofosforečnany, gallitofosforečnany a mnohé další typy. Do struktury zeolitů je možno zabudovat mnoho různých prvků jako např. Si, Mg, Fe, Ti, Co, Zn, Mn, Ga, Ge, Be, As a B.

2.2 Mikroporézní anorganické materiály

Mezi mikroporézní anorganické materiály zařazujeme kromě aktivního uhlí, které může být považováno též za organický materiál, především zeolity a podobné pevné látky, ve kterých je porozita dána pravidelnou krystalickou sítí, a dále pak amorfní materiály jako anorganické gely, připravené sol–gel výrobní technikou.

Zeolity jsou mikroporézní krystalické anorganické materiály se zesíťovanou otevřenou strukturou, která vzniká propojením jednotlivých vrcholů tetraedrů TO_4 (T = Si, Al). Tyto tetraedry vytvářejí tzv. sekundární stavební jednotky, což jsou cykly nebo polyedry, ze kterých se dá celá struktura daného zeolitu vystavět (Obr. 1).



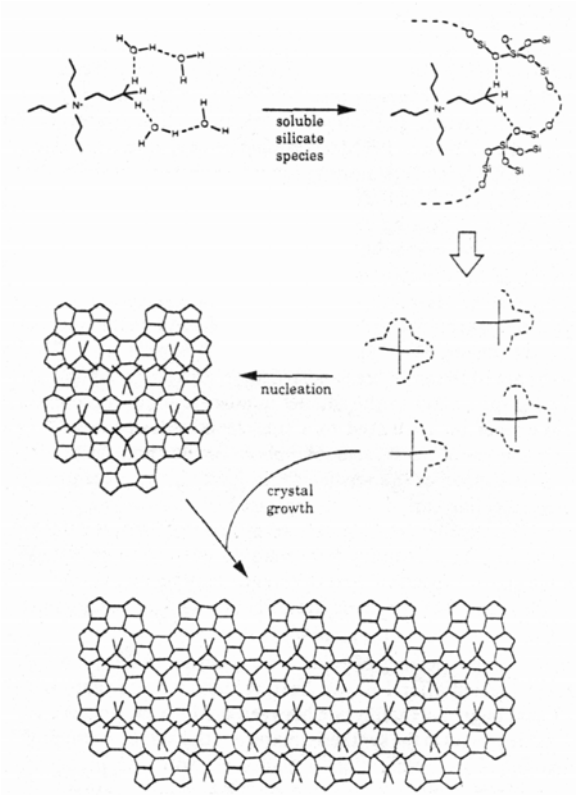
Obr. 1 *Sekundární stavební jednotky zeolitů*

Název vytvořil mineralog A. F. Cronstedt v roce 1756 (řecky *zein* – vřít, *lithos* – kámen), protože minerál zdánlivě vřel, když byl zahříván v plameni dmuchavky. Pro strukturu zeolitů je charakteristická přítomnost kanálků nebo systémů propojených dutin, ve kterých může být volně vázaná voda nebo jiné malé molekuly.

Při syntéze zeolitů může být využito jednoduchých molekul jako templátu. Vzájemný vztah mezi použitým templátem a konečnou strukturou zeolitu s vysokým obsahem křemíku lze shrnout následujícím způsobem:

- v nepřítomnosti templátu vzniká hydrotermálním procesem hustý krystalický nebo lamelární materiál
- použitím malých molekul aminů dochází k uspořádání polyedrů za vzniku zeolitů s uzavřenými dutinami
- lineární molekuly obvykle pomáhají vytvářet molekulární síta s jednorozměrnými póry ve tvaru desetičlenných kruhů
- rozvětvené molekuly podporují vznik zeolitů s vícerozměrnými póry střední velikosti
- polycyklické molekuly vedou ke vzniku zeolitů s jednorozměrnými širokými póry

Hlavním rysem takových templátů je jejich mírná hydrofobicita a schopnost vytvářet silné anorganicko-organické komplexy pomocí nekovalentních interakcí (van der Waalsovskými silami). Mírná hydrofobicita podporuje vytvoření hydratační sféry, která vyhovuje templátu a je udržována pomocí molekul vody propojených vodíkovými vazbami. Odstraněním vody z hydratační sféry anorganickou látkou (křemičitanem) vznikají anorganicko-organická seskupení, pomocí kterých je převáděna původní geometrie templátu do tvaru pórů zeolitu (Obr.2).



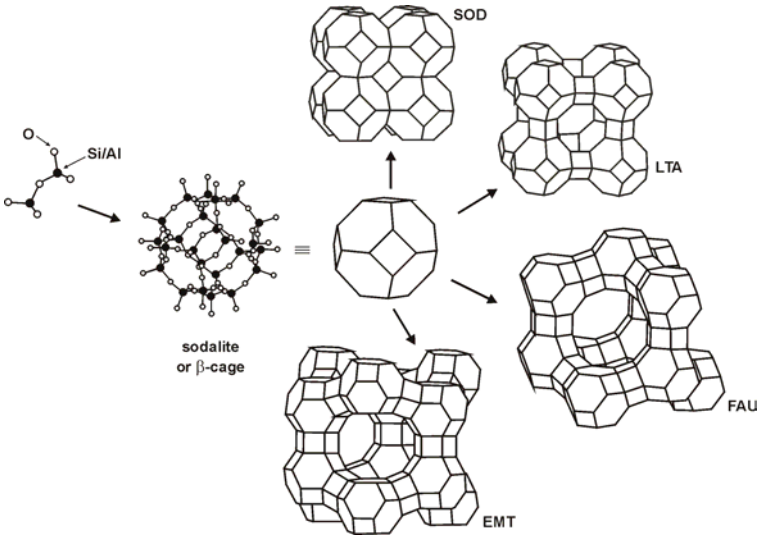
Obr.2 *Mechanismus templátovacího účinku*

Oblasti templátů je věnován trvalý zájem, neboť nabízí možnost reprodukovatelné přípravy struktur s dutinami, kanálky a póry s přesně definovanými rozměry. Při vhodném provedení lze taková molekulová síta použít k adsorpci, selektivnímu odstranění vody nebo malých molekul, oddělení nerozvětvených alkanů od rozvětvených, přípravě vysoce dispergovaných kovových katalyzátorů a k podpoře chemických reakcí závislých na velikosti reagujících částic.

Ačkoliv amorfní mikroporézní materiály, vznikající sol-gel procesem, nemají póry jednotné velikosti, nacházíme u nich několik výhod, které umožňují jejich použití k výrobě membrán, senzorů a katalyzátorů. První a hlavní výhodou je, v porovnání se zeolity, snadná příprava ultratenkých filmů vysoké kvality. Další výhodou je mimořádná pružnost siloxanových bloků, což umožňuje snadnější utváření struktury pomocí molekul templátu.

Byly připraveny také mikroporézní křemičité membrány pomocí templátu, kterým je kovalentně vázaný organický ligand zabudovaný v husté křemičité matrici a později odstraněný pyrolýzou. Dále bylo zjištěno, že při teplotě pyrolýzy dochází ke vzrůstu stupně kondenzace křemičité matrice, což znamená, že pyrolýza je doprovázena značným smrštěním, tedy snížením objemu a velikosti pórů.

K vytvoření amorfních mikroporézních membrán vede také použití nekovalentně vázaného templátu, přičemž velikost pórů v membráně je dána velikostí molekul rozpouštědla (voda, methanol, ethanol, propanol atd.).



Obr. 3 *Základní typy zeolitů odvozené od sodalitové strukturní jednotky*

2.3 Pracovní postup

Všechny přípravy budou uskutečňovány v polypropylenových kelímcích a polypropylenových uzavíratelných lahvích, které odolávají oproti sklu silně alkalickým látkám. (Polyethylenové nádoby nejsou vhodné, jelikož špatně těsní a jsou lehce prorazitelné). Míchání provádíme s poteflonovanými ohebnými tyčinkami.

Část A

Směs 1, Tetrahydroxohlinitan sodný

Do 200 cm^3 polypropylenového kelímku nasypeme 6,9 g (4,9 mmol) isopropoxidu hlinitého, 2,4 g (60 mmol) hydroxidu sodného a 9 cm^3 deionizované vody. Na kelímek

položíme hodinové sklíčko proti ztrátě vlhkosti a zahříváme směs na asi 70 °C ve vodní lázni dokud se pevná fáze nezmění na gelovitou (Nezahřívat nad 80°C!). Během zahřívání, si připravíme směs 2.

Po rozpuštění pevné fáze, směs 1 reaguje na tetrahydroxohlinitan sodný podle následující rovnice:

$$Al(OC_3H_7)_3 + NaOH + 3\ H_2O \rightarrow NaAl(OH)_4 + 3\ HOC_3H_7$$

Isopropanol se během hydrolýzy isopropoxidu vypařuje nebo se objevují na povrchu kapičky. Není tedy třeba separovat z gelu alkohol.

Směs 2, Křemičitan sodný

Do 200 cm^3 polypropylenového kelímku nasypeme 3,0 g (45 mmol) silikagelu, 2,4 g (60 mmol) hydroxidu sodného a 6 cm^3 deionizované vody. Mícháme do dokonalého rozpuštění pevné fáze. Tato směs slouží jako zdroj křemičitanu ke tvorbě struktury zeolitu.

Zeolit-X, $Na_nSi_{24-n}Al_nO_{36}$

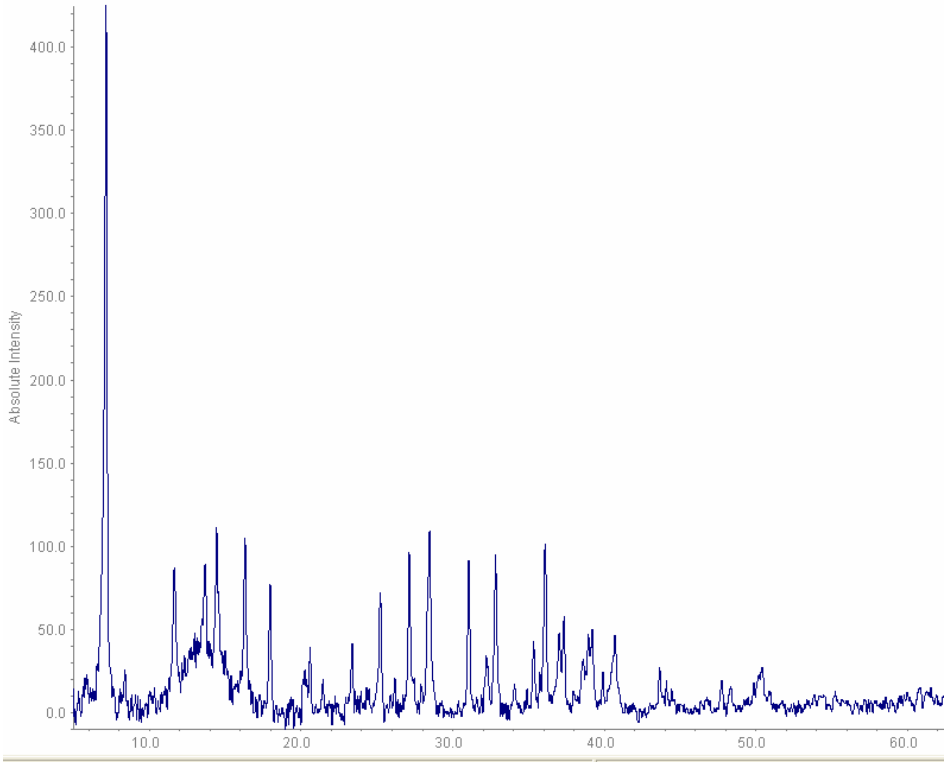
Po vychladnutí směsi 1 na laboratorní teplotu k ní přilijeme směs 2. Přidáme 27 cm^3 vody a promícháme do vytvoření homogenní směsi. Obvykle se gelová směs rychle změní na bílou pevnou hmotu. (Nemusíš čekat, až se to stane; pokračuj dále.) Přemístíme směs do polypropylenové šroubovací láhve, zašroubujeme a položit do sušárny temperované na 90 °C. Všichni studenti vloží do sušárny láhve najednou, aby se zabránilo zbytečným tepelným ztrátám. Reakční čas: Nejlepší výsledky jsou dosaženy po 3–4 hodinách, ale už po 2 hodinách lze isolovat zeolit-X.

Jinou možností pro provedení reakce je zahřívání v autoklávu. Jednu reakční směs převedeme do teplonové patrony autoklávu Berghof. HR 200, uzavřeme v kovové reakční nádobě a zahříváme na 110 °C po dobu 4 hodin. Viz návod k obsluze autoklávu.

Po tepelném zpracování necháme směs schladnout na laboratorní teplotu a přesypeme do polypropylenového kelímku. Přidáme 150 cm^3 deionizované vody, promícháme a vodu dekantujeme. (Nepřelévejte tuto směs o vysokém pH přímo do frity nebo Buchnerovy nálevky. Může to mít za následek zničení frity nebo filtračního papíru). Bílý zeolit pak promýváme několikrát 100 cm^3 deionizované vody na fritě do neutrální reakce pH. Pak necháme krystalický zeolit vyschnout do dalšího cvičení. Pro odstranění vody zahřívejte navážku zeolitu v křemenné lodičce v laboratorní horizontální trubková peci na 500 °C po 2 hodiny.

2.4 Úkoly

1. Stanovte obsah vody v zeolitu X pomocí termické analýzy.
2.Změřte adsorpční isotermu dusíku na adsorpčním porosimetru Quantachrome AUTOSORB-1MP. Vyhodnoťte distribuci mikropórů.
3. Změřte rentgenový difraktogram zeolitu X a porovnejte s údaji v databázi a v literatuře (Obr. 4).



Obr. 4 *Práškový rentgenový difraktogram zeolitu X*

4. Charakterizujte připravený zeolit pomocí ^{27}Al a ^{29}Si NMR spektroskopie.
5. Popište roli hydroxidu sodného v syntéze.
6. Hlinitokřemičitanová mříž nese záporný náboj a sodíkové ionty udržují neutrální náboj. Popiš postup nahrazení těchto kationtů kationty H^+ za zniku kyselého zeolitu. Předpovězte, jaký poměr Si/Al vede ke kyselejšímu zeolitu.
7. Vysvětlete, jaké zvláštní rysy struktury zeolitů jsou důležité v katalytických procesech jako například konverze methanolu na benzín.

Literatura:

Girolami, Gregory S. - Rauchfuss, Thomas B. - Angelici, Robert J. *Synthesis and technique in inorganic chemistry : a laboratory manual*. 3rd ed. Sausalito, CA : University Science Books, 1998. ISBN 0-935702-48-2.
Laine, P. - Seifert, R. - Giovanoli, R. - Calzaferri, G. *New. J. Chem. 21*, 453, **1997**.
Smoot, A. L. - Lindquist, D. A. *J. Chem. Educ. 74*, 569, **1997**.
Čejka, J. - Žilková, N. *Chem. Listy 94*, 278, **2000**.
Francis, R. J. - O'Hare, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3133, **1998**.