

NUKLEACIJA ZEOLITA – FIKCIJE I STVARNOST

Boris Subotić, Josip Bronić, Tatjana Antonić Jelić
Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, 10000 Zagreb
E-mail: subotic@irb.hr

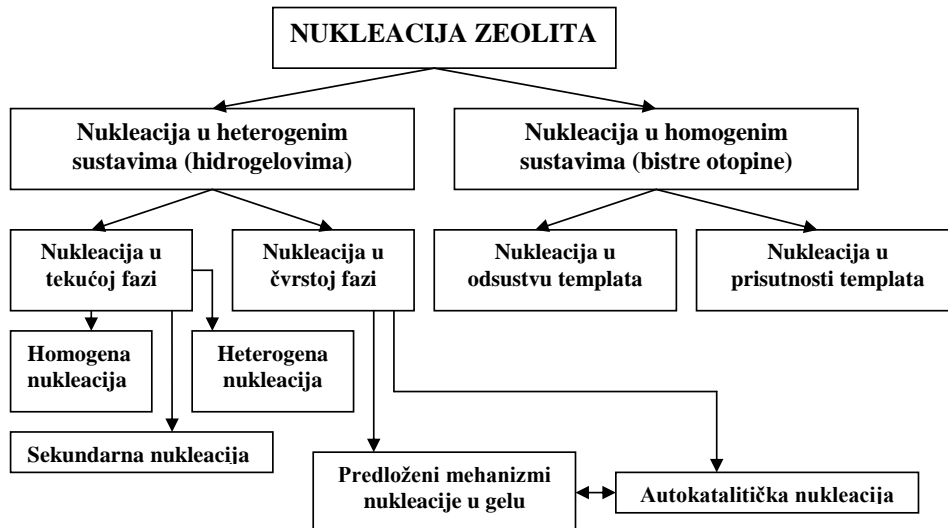
UVOD

Iako je većina uporaba zeolita u uskoj svezi s njihovim strukturnim i kemijskim svojstvima (npr. tip zeolita, modifikacija ionskom zamjenom, izomorfna zamjena, itd.), čestična svojstva (raspodjela veličina kristala, prosječna veličina kristala, oblik) zeolita imaju značajan utjecaj na način i učinak njihove uporabe kao katalizatora, absorbensa i kationskih izmjenjivača [1].

Budući da konačna (raspodjela) veličina kristala zeolita dobivenih u uobičajenom šaržnom postupku kristalizacije strogo ovisi o broju nukleusa nastalih tijekom kristalizacije i o brzini njihovog nastajanja [2], jasno je da saznanja o procesima nukleacije zeolita imaju krucijalan značaj za kontrolu čestičnih svojstava zeolita i odavde za sintezu zeolita sa željenim čestičnim svojstvima potrebnim za specifične uporabe. S tog razloga, u ovom radu će biti prikazani i kritički razmatrani različiti mehanizmi nukleacije koji se u relevantnoj literaturi pojavljuju kao procesi relevantni za nastajanje primarnih čestica zeolita (nukleusa).

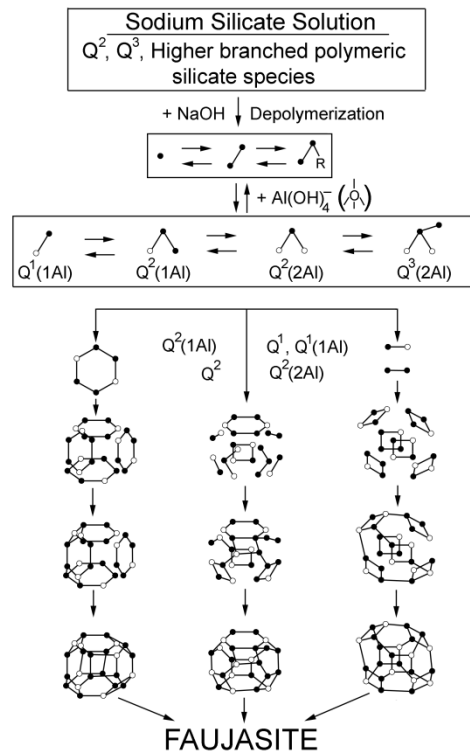
NUKLEACIJA ZEOLITA: PREGLED I KRITIČKO RAZMATRANJE

Zbog vrlo različitih pristupa procesima nukleacije, nukleacija zeolita biti će razmatrana prema slijedećoj shemi:



Homogena nukleacija u tekućoj fazi

U skladu s "klasičnom" teorijom nukleacije [3], homogena nukleacija u tekućoj fazi se odvija sudarima molekula i/ili iona u njihovoj prezasićenoj otopini. Agregati molekula i/ili iona nastali na taj način mogu rasti samo ako dosegnu kritičnu veličinu (t.j. veličinu kritičnog nukleusa); u protivnom se otapaju tijekom daljnjeg procesa kristalizacije. U tom kontekstu, uvažavajući posebnosti (alumo)silikatnih otopina [4], homogena nukleacija nisko-silikatnih zeolita (LTA, FAU) mogla bi se objasniti kondenzacijom monomera i dimera u složenije strukture (ciklički tetrameri, ciklički heksameri; vidi Sl. 1), i nadalje u sodalitne jedinice i zeolitne strukture [5].



Slika 1. Pretpostavljena shema nukleacije i kristalizacije faujasita (u skladu s Ref. [5])

Odavde slijedi da je prisutnost "strukturiranih" alumosilikatnih blokova (sekundarne i tercijarne jedinice građe zeolita) nužna za nastajanje nukleusa u tekućoj fazi. Međutim, pretpostavljene jedinice građe zeolita nisu (u tekućoj fazi) pronađene niti u jednom primjeru realne sinteze zeolita [6]. Uz to, zbog niske prezasićenosti otopina, tipične za većinu sinteza zeolita, brzina homogene nukleacije zeolita u tekućoj fazi je zanemariva [7]. Navedeni argumenti, zajedno s neslaganjem između izmjenjenih podataka (kinetika nukleacije, raspodjela veličina kristala u produktima kristalizacije) i relevantnih podataka izračunatih (simuliranih) na temelju teorijskih postavki homogene nukleacije [8] pokazuju da homogena nukleacija u tekućoj fazi nije mehanizam relevantan za nastajanje primarnih čestica (nukleusa) zeolita.

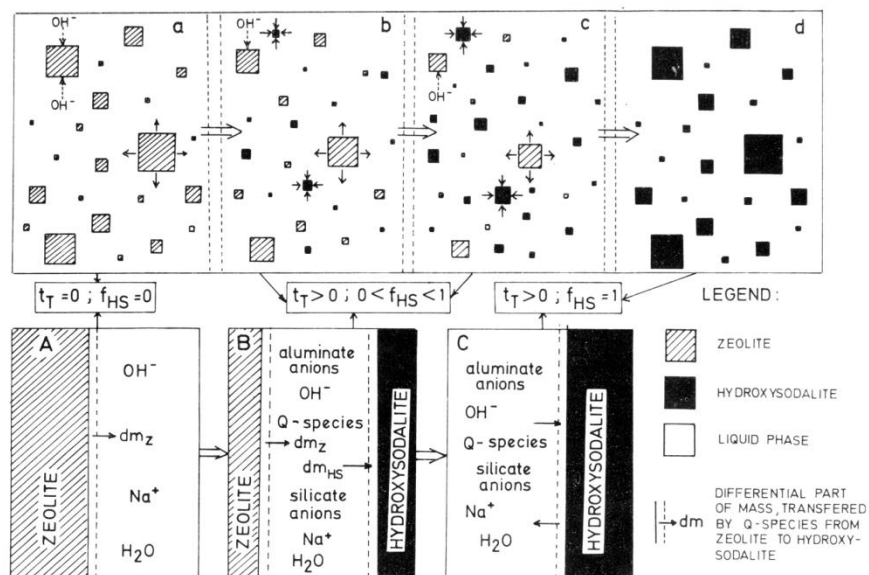
Heterogena nukleacija u tekućoj fazi

Heterogena nukleacija je proces u kojem nukleusi nastaju na aktivnim česticama nečistoća uvijek prisutnih u tekućoj fazi kristalizacijskog sustava [2,9]. Iako je heterogena nukleacija ovisna o koncentraciji molekula i/ili iona u tekućoj fazi na sličan način kao i homogena nukleacija, zbog "katalitičkog" utjecaja aktivnih centara na česticama nečistoća, heterogena nukleacija je brz proces u odnosu na homogenu nukleaciju [9,10]. Iako mnogi istraživači smatraju da je "heterogena" nukleacija dominantan mehanizam nastajanja primarnih čestica zeolita, analize mnogobrojnih kinetika kristalizacije zeolita su pokazale da je "klasična" heterogena nukleacija (nastajanje nukleusa na česticama nečistoća prisutnih u tekućoj fazi) vjerojatno relevantna samo u slučaju transformacije nestabilnijih u stabilnije tipove zeolita [10], prema shemi prikazanoj u Sl.2.

Sekundarna nukleacija

Mnoge analize [2,11] su pokazale da sekundarna nukleacija nije relevantna za većinu "standardnih" sinteza zeolita. Između različitih mogućih mehanizama sekundarne nukleacije

(površinska polikristalna nukleacija, površinska inicijalna nukleacija, mikro-atricija, "fluid-shear"), samo površinska nukleacija (površinska polikristalna nukleacija, površinska inicijalna nukleacija i nukleacija jednog tipa zeolita na površini kristalnih klica drugog tipa zeolita) se može odvijati u specifičnim uvjetima sinteze, tj. kada se osušene, kalcinirane i/ili mehanički obrađene kristalne klice zeolita dodaju u bistru alumosilikatnu otopinu.

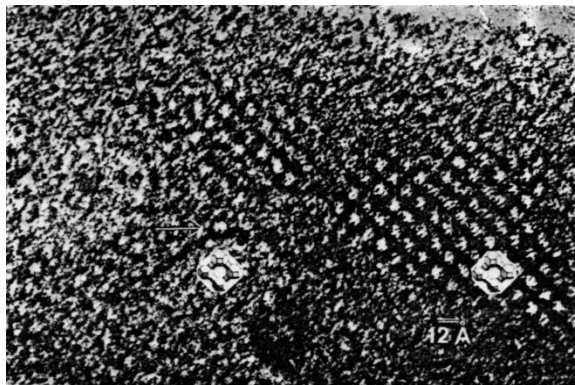


Slika 2. Shematski prikaz transformacije zeolite A u hidroksisodalit (HS). Transformacija se odvija otapanjem kristala zeolite A u lužnatoj otopini (a), heterogenom nukleacijom HS na česticama nečistoća u tekućoj fazi, (b) i rastom tako nastalih nukleusa HS u lužnatoj otopini alumosilikata. (c) Daljnji dio slike prikazuje kemijski sastav i transport mase u raznim fazama procesa transformacije (u skladu s Ref. [10]).

Nukleacija u matrici gela i predloženi mehanizmi

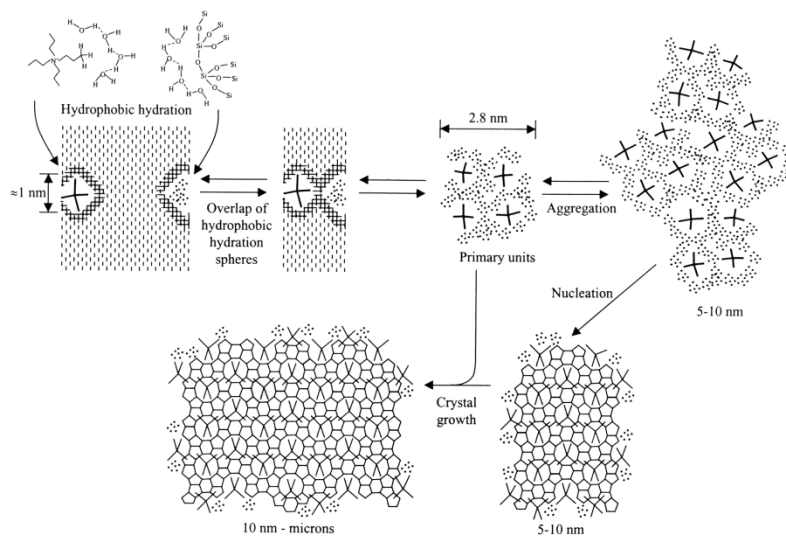
Prisutnost čestica strukturno sredene faze usporedive sa strukturom zeolita (potencijalni ili stvarni nukleusi) u amorfim čvrstim fazama heterogenih sustava (hidrogelova u odsustvu ili prisutnosti organskih templata) je utvrđena različitim eksperimentalnim metodama kao što su elektronska difrakcija (ED) [12], transmisijska elektronska mikroskopija s visokim razlučivanjem (HR-TEM) [13], nuklearna magnetska rezonancija (¹³C-, ²³Na-, ²⁷Al-, ²⁹Si- i ³¹P-NMR) [14], diferencijalna termogravijska analiza (DTA) [12], infracrvena spektroskopija (IR) [15], mikroskopija atomskih sila (AFM) [12] i nisko-kutno raspršenje rendgenskih zraka (SAXS) [16]. U tom kontekstu, rendgenski amorfni alumosilikati (gelovi) nastali tijekom miješanja aluminatnih i silikatnih otopina nisu samo izvor aluminatnih, silikatnih i/ili alumosilikatnih aniona potrebnih za rast kristala zeolita, već također imaju presudnu ulogu u nastajanju nukleusa (vidi Sl. 3). Iako, na temelju mnogih eksperimentalnih dokaza nastajanje nukleusa u matrici gela nije upitno [12-16], mehanizmi nastajanja strukturno sredene faze i njen razvoj u stabilne nukleuse, još uvijek nisu u dovoljnoj mjeri poznati. Ipak, realno je pretpostaviti da se zbog visoke prezasićenosti u matrici gela, polikondenzacijski mehanizmi slični onima prikazanim u Sl. 1 mogu lakše i brže odvijati u matrici gela nego u tekućoj fazi.

Iako se polikondenzacijske reakcije prikazane u Sl.1 prvenstveno odnose na heterogene sustave koji ne sadrže organske template, realno je pretpostaviti da se nastajanje nukleusa u prisutnosti organskih templata odvija mehanizmima sličnim onima bez prisutnosti organskih templata. Naravno, uzimajući u obzir specifične interakcije između aktivnih (alumo)silikatnih aniona i organskih kationa.



Slika 3. Transmisijska elektronska mikrografija rendgenski amornog alumosilikata (gela); jasno su uočljivi "otoci" strukturno sređene faze (sa strukturom bliskoj zeolitu A) okruženi pretežno amornom fazom (u skladu s Ref. [13]).

Na temelju nedavnih studija kristalizacije zeolita ZSM-5 i silikalita-1 korištenjem ^{29}Si -MASNMR [17], Cryo-TEM [18], nisko-kutnog raspršenja neutrona (SANS) [19], široko-kutnog raspršenja rendgenskih zraka (WAXS) [19] i SAXS [19], nastajanje nukleusa visoko-silikatnih zeolita (ZSM-5, silikalit-1) u prisutnosti organskih templata (uglavnom TPA^+) može se prikazati na slijedeći način [57]: Hidrofobna hidracijska sfera koja u vodenim otopinama nastaje oko TPA^+ kationa, djelomično ili potpuno se zamijeni sa silikatnim anionima i na taj način stvori tzv. kompleksne anorgansko-organske vrste (KAOV; vidi Sl. 4).



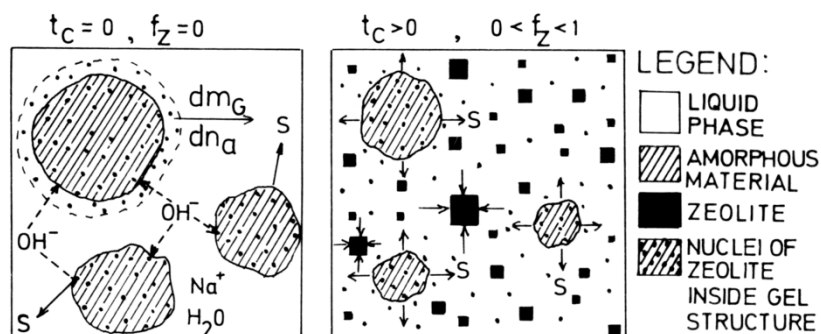
Slika 4. Shematski prikaz mehanizma kristalizacije Si-TPA-MFI. (u skladu s Ref. [19]).

Sljedeći kritični "korak" procesa nukleacije/kristalizacije u heterogenim sustavima je nastajanje primarnih jedinica veličine od oko 3 nm, vjerojatno agregacijom nekoliko KAOV (vidi Sl. 5) na početku procesa kristalizacije, čak i pri sobnoj temperaturi. Nadalje, postupnom agregacijom primarnih jedinica nastaju sekundarne jedinice veličine 5 – 10 nm (vidi Sl. 4). Kada sekundarni amorfni agregati dosegnu kritičnu veličinu (≥ 10 nm), dio amorfne faze se spontano transformira u kristalnu fazu (stabilni nukleusi), reorganizacijom i kondenzacijom u matrici amorfne faze [19].

Autokatalitička nukleacija

Na temelju Ždanovljeve pretpostavke da "...ne samo alumosilikatni 'blokovi' nastali u tekućoj fazi, već također slični 'blokovi' sa sređenom strukturom, nastali u matrici gela, mogu

biti nukleusi zeolita" [20] te na opažanju da broj nukleusa raste s vremenom kristalizacije, razvijen je model autokatalitičke nukleacije. Model se temelji na pretpostavci da nukleusi nastali u matrici gela mogu rasti samo u kontaktu s tekućom fazom, tj. nakon njihovog "oslobođanja" iz gela otopljenog tijekom procesa kristalizacije [21] (vidi Sl. 5).



Slika 5. Shematski prikaz kristalizacije zeolita iz alumosilikatnog gela. (a) Otapanje čestica gela u lužnatoj otopini i "oslobođanje" nukleusa iz otopljenog dijela gela. (b) Istovremeno otapanje čestica gela, "oslobođanje" nukleusa zeolite iz otopljenih čestica gela i rast nukleusa (kristala) u tekućoj fazi (u skladu s Ref. [21]).

U tom kontekstu sasvim je jasno da je brzina, dN/dt_c , autokatalitičke nukleacije (tj. brzina "oslobođanja" nukleusa iz matrice gela) jednaka produktu brzine, dm_G^*/dt_c , otapanja gela i funkcije raspodjele nukleusa u matrici gela [1,21-24], tj.,

$$B = dN/dt_c = F(N)'(dm_G^*/dt_c) \quad (1)$$

gdje $F(N)' = N_S(df_N/df_{G^*})$ je funkcija raspodjele nukleusa u matrici gela, $f_N = N/N_0$ je frakcija nukleusa "oslobođenih" iz frakcije, $f_{G^*} = m_G^*/m_G^*(0)$, mase gela, N_0 je ukupni broj nukleusa u matrici gela, $m_G^*(0)$ je ukupna količina otopljenog gela i N_S je specifični broj nukleusa, t.j. broj nukleusa "oslobođenih" iz jedinične mase otopljenog gela. Budući da je masa, m_z , kristaliziranog zeolita proporcionalna masi m_G^* otopljenog gela [24], brzina autokatalitičke nukleacije može se također izraziti kao,

$$B = dN/dt_c = F(N)(dm_z/dt_c) \quad (2)$$

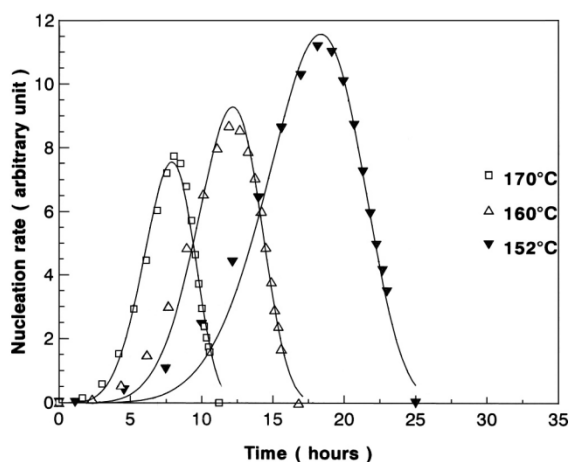
gdje, $F(N) = N_S(df_N/df_z)$ je modificirana funkcija raspodjele nukleusa u matrici gela i pokazuje broj N (ili frakciju f_N) nukleusa "oslobođenih" iz mase m_G^* (ili frakcija f_{G^*}) gel potrebne za kristalizaciju mase m_z [ili frakcije $f_z = m_z/m_z(eq)$, gdje $m_z(eq)$ je masa zeolita na kraju procesa kristalizacije] kristaliziranog zeolita.

Mnogi autori objasnili su dobivene rezultate pomoću principa autokatalitičke nukleacije [1,21-24]. Jedan od citiranih primjera prikazan je u Sl. 6.

Nukleacija u homogenim sustavima („bistre“ otopine)

Mnogobrojna istraživanja kristalizacije zeolita iz (početno) bistrih alumosilikatnih otopina (homogeni sustavi) su pokazala da proces kristalizacije započinje nastajanjem amorfne alumosilikatne faze (gela); ovisno o kemijskom sastavu otopine i izvoru silicija, amorfna alumosilikatna faza može nastati tijekom "starenja" otopine pri sobnoj temperaturi i/ili u ranoj fazi zagrijavanja otopine [17]. Slično kao i u heterogenim sustavima, nastajanje i

razvoj strukturno sređene faze (nukleusa) u amorfnim alumosilikatima nastalim u bistrim otopinama (sa i bez prisutnosti organskih templata) utvrđeno je različitim metodama kao što su ED [25], IR [15], HR-TEM [26], Cryo-TEM [18], (SAXS) [19], WAXS [19] i SANS [19].



Slika 6. Mjerene kinetike nukleacije (simboli) i kinetike nukleacije izračunate pomoću jed. (2) (krivulje) iz kinetika kristalizacije ZSM-5 na raznim temperaturama (u skladu s Ref. [23]).

Na temelju navedenih rezultata, tj. (i) nastajanja amorfne alumosilikatne faze (gela) tijekom "starenja" i/ili zagrijavanja početno bistre alumosilikatne otopine, (ii) eksperimentalnih dokaza nastajanja strukturno uređene faze u gelovima istaloženim iz bistrih otopina i (iii) neosporne povezanosti između nastajanja amorfne faze (gela) i procesa nukleacije, sa sigurnošću se može tvrditi da se procesi nastajanja nukleusa u homogenim sustavima odvijaju sličnim ili čak istim mehanizmima kao i u heterogenim sustavima; polikondenzacijskim reakcijama shematski prikazanim u Sl. 1 u homogenim sustavima bez prisutnosti templata, odnosno procesima shematski prikazanim u Sl. 4 u homogenim sustavima koji sadrže organske template.

ZAKLJUČAK

Zbog velikog značaja veličine kristala zeolita za način i učinkovitost njihove primjene, poznavanje procesa nastajanja primarnih čestica (nukleusa) zeolita je od presudne važnosti za sintezu produkata (zeolita) sa čestičnim svojstvima potrebnim za specifične primjene. Na temelju razmatranja postojećih mehanizama nukleacije zeolita zaključeno je da: (a) "klasična" homogena i heterogena nukleacija u tekućoj fazi mogu biti zanemarene kao procesi relevantni za nastajanje nukleusa zeolita, (b) sekundarna nukleacija se može odvijati samo na kristalnim klicama u specifičnim uvjetima sinteze (tj. kada se sušene, kalcinirane i/ili mehanički obrađene kristalne klice dodaju u bistre alumosilikatne otopine), (c) nastajanje nukleusa u gelu je relevantno kako za homogene (bistre alumosilikatne otopine) tako i za heterogene sustave (hidrogelove) sa i bez prisutnosti templata i (d) općeniti principi nukleacije zeolita ne ovise o sustavu (homogeni, heterogeni, sa i bez prisutnosti organskih templata), kemijskom sastavu reakcijske smjese, uvjetima kristalizacije i tipu kristaliziranog zeolita.

LITERATURA

- [1] B. Subotić and J. Bronić, Chapter 5, "Theoretical and Practical Aspects of Zeolite Crystal Growth", in *Handbook of Zeolite Science and Technology*, S. Auerbach, K.A Carrado and P.K. Dutta (Eds), Marcel Dekker Inc., New York – Basel, 2003, 129-203.

- [2] A.D. Randolph and M.A. Larson, *Theory of Particulate Processes*, Academic Press, New York, NY, 1971, 12-63.
- [3] A.E Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [4] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982, 133-247.
- A. Thangaraj and R. Kumar, *Zeolites* 1990, **10**, 117-120.
- [5] F. Shüth, *Current Opinion in Solid State and Material Science* 2001, **5**, 389-395.
- [6] J. Bronić and B. Subotić, *Microporous Mater.* 1995, **4**, 239-242.
- [7] H.C.Hu, W.H. Chen and T.Y. Lee, *J. Cryst. Growth* 1991, **108**, 561-571.
- [8] A.G. Walton, *The Formation and Properties of Precipitates*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967.
- [9] B. Subotić, D. Škrtić, I. Šmit and L. Sekovanić, *J. Cryst. Growth* 1980, **50**, 498-508.
- [10] R.W. Thompson, in C.R.A. Catlow (Ed.), *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, London, 1992, 231-255.
- [11] C. Kosanović, S. Bosnar, B. Subotić, V. Svetličić, T. Mišić, G. Dražić and K. Havancsák, *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, **110**, 177-185.
- [12] J.M. Thomas and L.A. Bursill, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, **19**, 755 - 756.
- [13] N. Dewaele, Z. Gabelica, P. Bodart and J.B. Nagy, *Acta Chimica Hungarica* 1985, **119**, 233-244.
- [14] N.P. Evmiridis and S. Yang, in H.K. Beyer, H. Karge, I. Kiricsi and J.B Nagy (Eds.), *Catalysis by Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis No. 94*, Elsevier, Amsterdam, 1995, **94**, 341-348.
- [15] M. Smaishi, O. Barida and V. Valtchev, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 4370-4377
- [16] S.L. Burkett and M.E. Davis, *Chem. Mater.* 1995, **7**, 920-928.
- [17] O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat and Y. Talmon, *Zeolites*, 1994, **14**, 314-319
- [18] P.-P.E.A. de Moor, "The Mechanism of Organic-Mediated Zeolite Crystallization", Ph.D. dissertation, Technical University of Eindhoven, 1998.
- [19] S.P. Zhdanov, in L.B. Sand and E.M. Flanigen (Eds.), *Molecular Sieve Zeolites – I, Advances in Chemistry Series 101*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, **101**, 20-43.
- [20] B. Subotić and A. Graovac, in: B. Držaj, S. Hočevar and S. Pejovnik (Eds.), *Zeolites; Synthesis, Structure, Technology and Application, Studies in Surface Science and Catalysis No. 24*, Elsevier, Amsterdam, 1985, **24**, 199-206.
- [21] C. Falamaki, M. Edrissi, and M. Sohrabi, *Zeolites* 1997, **19**, 2-5.
- [22] T. Antonić Jelić, J. Bronić, M. Hadžija, B. Subotić and I. Marić, *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, **105**, 65-74.
- [23] R. Aiello, R.M. Barrer and I.S. Kerr, in L.B. Sand and E.M. Flanigen (Eds.), *Molecular Sieve Zeolites – I, Advances in Chemistry Series 101*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, **101**, 44-50.
- [24] M. Tsapatsis, M. Lovallo, M.E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1996, **5**, 381-388.

ZEOLITE NUCLEATION – FICTIONS AND FACT

Boris Subotić, Josip Bronić, Tatjana Antonić Jelić
Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb
E-mail: subotic@irb.hr

ABSTRACT

Because of the great influence of zeolite crystal size on the mode and efficiency of their applications, the knowledge on the nucleation of zeolites has a crucial importance in the designing of the products having desired particulate properties, needed for specific applications. For this reason, the existing concepts of zeolite nucleation are overviewed and critically evaluated. On the basis of the evaluation it is concluded that: (a) "classical" homogeneous and heterogeneous nucleation in the liquid phase are neglected as the process of the formation of zeolite nuclei, (b) secondary nucleation can occur only on the seed crystals, under specific synthesis conditions, (c) formation of nuclei in the gel matrix is relevant for heterogeneous (untemplated or templated aluminosilicate hydrogels) and homogeneous (untemplated or templated, initially clear aluminosilicate solutions) systems and (d) the general principles of zeolite nucleation do not depend on the system mode (homogeneous, heterogeneous, templated, untemplated), chemical composition of the reaction mixture, crystallization conditions and the type of crystallized zeolite.

Keywords: homogeneous nucleation, heterogeneous nucleation, autocatalytic nucleation, nuclei, crystallization