



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Nikola Jakupec

UTJECAJ ULTRAZVUKA NA SINTEZU ZEOLITA

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij Anorganska i strukturna kemija

Izrađeno prema radu:

S. Askari, S. Miar Alipour, R. Halladj, M. H. D. A. Farahani, *J. Porous Mater.*, **20** (2013)
285–302.

Zagreb, 2022. godina.

Ovaj seminar izrađen je prema navedenom radu naslova *Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review*¹

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	4
1.1. Zeoliti	4
1.1.1. Povijest.....	4
1.1.2. Svojstva	5
1.1.3. Sinteza.....	7
1.2. Sinteza uz pomoć ultrazvuka	8
1.2.1. Definicija i princip rada	8
1.2.2. Tipovi ultrazvučnih reaktora.....	10
1.2.3. Utjecaji otapala, temperature, te snage i frekvencije ultrazvučnih valova.....	12
1.2.4. Primjena.....	13
§ 2. SINTEZA ZEOLITA UZ POMOĆ ULTRAZVUKA	18
2.1. Tipovi ultrazvučne sinteze zeolita.....	18
2.1.1. Predtretiranje reakcijske smjese.....	18
2.1.2. Izravna sinteza zeolita.....	22
§ 3. ZAKLJUČAK	27
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXVIII

§ 1. UVOD

1.1. Zeoliti

1.1.1. Povijest

Prema klasičnoj definiciji zeoliti su alumosilikatni materijali koji sadrže šupljine molekulskih dimenzija.² Njihova povijest kreće s F. A. Cronstedom i njegovim otkrićem stilbita, prvog zeolita, 1756. godine.³ Ime su dobili prema grčkim riječima *zeos* i *lithos* što u prijevodu znači *kamen koji vrije* budući da zagrijavanjem zeolita absorbirani plinovi ili tekućine izlaze iz porozne strukture. Zeoliti su gotovo odmah privukli interes znanstvenika, a u sljedećem su stoljeću istraživana njihova svojstva. Tako je A. Damour 1840. otkrio kako kristali zeolita mogu biti dehidrirani bez promjene kristalne strukture ili morfologije.⁴ 1858. godine H. Eichorn je objasnio reverzibilnu zamjenu iona u zeolitima,⁵ a 1862. godine prvi je puta provedena hidrotermalna sinteza zeolita kako bi se sintetizirao levinit (engl. *levynite*).⁶ Koncept absorpcije tekućina kao što su benzen, kloroform i razni alkoholi u strukturu zeolita razvio je G. Friedel 1896. godine.⁷

U dvadesetom su stoljeću nastavljena istraživanja na svojstvima i sintezi zeolita. 1925. godine O. Wiegel i E. Steinhoff su prvi opisali mehanizam rada molekulskog sita na primjeru absorpcije vode, metanola, etanola i mravlje kiseline na kristale kabazita (engl. *chabazite*).⁸ Prve kristalne strukture zeolita određenih difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku proveli su W. H. Taylor i L. Pauling 1930. godine.^{9, 10} Veliki napredak u kategorizaciji zeolita dogodio se 1945. godine kada je R. M. Barrer podijelio tada poznate zeolite prema veličini molekula koje mogu absorbirati.¹¹ 1948. godine objavio je prvu zbirku sinteza zeolita uključujući i sintezu sintetskog analoga minerala mordenita.¹² Kemija zeolita se ubrzano razvija do kraja 1940.-ih i kroz 1950. kada je R. Milton sintetizirao zeolite A, B i C 1949. godine te zeolit X kao i sintetski kabazit 1950. godine.² Do 1953. godine R. Milton i suradnici sintetizirali su 20 zeolita, od kojih je 14 do tada bilo nepoznato.

1960-ih godina provedene su prve sinteze koje su koristile kvarterne amonijeve soli kao usmjerivače strukture te je također otkriveno kako se može varirati omjer silicija i aluminijskih. Stoga je ovim tehnikama 1967. godine sintetiziran zeolit β s omjerom $5 < \text{Si}:\text{Al} < 100$.¹³ U sljedećem desetljeću otkrivena su dva industrijski najvažnija zeolita. 1972. godine sintetiziran

je ZSM-5 koji i danas ima vrlo široku primjenu.¹⁴ 1978. godine otkriven je analog ZSM-5 bez udjela aluminija u strukturi: silikalit.¹⁵ 1978. godine E. M. Flanigen i R. L. Paton patentirali su sintezu zeolita koristeći fluoridni anion (F^-) kao mineralizator, umjesto hidroksidnog iona (OH^-) koji se koristio u svim sintezama zeolita do tada.¹⁶ Do kraja desetljeća je također ispitivana sinteza zeolita koristeći polimerne usmjerivače strukture kao 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanske polielektrolite.¹⁷

Kako je 1970-ih pokazano da zeoliti ne moraju sadržavati aluminij, tako je sintezom alumofosfata (AIPO) 1980-ih pokazano kako zeoliti ne moraju sadržavati silicij.² Istih je godina pokazano kako se razni elementi mogu ugraditi u AIPO strukturu dajući silicijalumofosfate (SAPO), metaloalumofosfate (MeAPO) i druge.¹⁸ Također, do tada se smatralo kako najveće šupljine u strukturi mogu biti oko 8,5 Å (sačinjene od 12 T-atomskih prstena; T = element 13. i 14. skupine, najčešće Si ili Al), no 1988. godine su sintetizirani zeoliti sa šupljinama od 13 Å (sačinjene od 18 T-atomskih prstena).¹⁹

1990-ih godina s ciljem sinteze zeolita čim veće specifične površine za katalitičke svrhe sintetizirani su prvi mezoporozni materijali koji su imali pore od 2 do 4 nm te specifičnu površinu od 900 m²/g. Transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) pokazano je kako kristal alkiltrimetilamonijev kanemita ima heksagonsku jediničnu ćeliju te heksagonsku supramolekulsku strukturu nalik na pčelinje saće.²⁰ Razvitkom računalne tehnologije i analitičkih metoda (posebice spektroskopskih), sve je veći interes za istraživanjem mehanizma nukleacije, rasta i kristalizacije zeolita te utjecaja usmjerivača strukture i templata.²

1.1.2. Svojstva

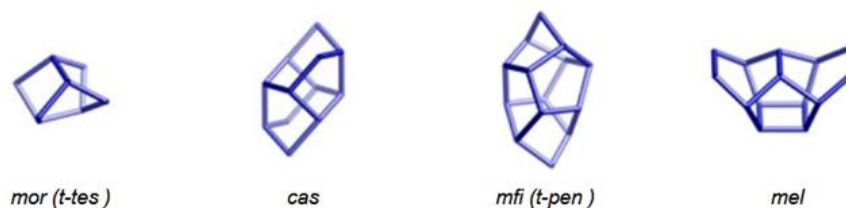
Kako je spomenuto u prošlom poglavlju, zbog otkrića SAPO, AIPO i drugih tipova zeolita, klasična definicija zeolita više ne vrijedi. Stoga je danas prihvaćena definicija zeolita kao mikroporoznih kristalnih materijala koji se sastoje od TO_4 tetraedara međusobno povezanih preko kisikovih atoma.²¹ U klasičnim alumosilikatnim zeolitima, koji su i dalje najčešći tip, struktura spoja sastavljena je od SiO_4^{4-} i AlO_4^{5-} tetraedara međusobno povezanih kisikovim atomima prema Lowensteinovom pravilu. Ono nalaže da se Al-O-Al povezivanja u zeolitima ne događaju, stoga je omjer $n(Si):n(Al) \geq 1$.²²

Zeoliti su vrlo stabilni spojevi pri povišenim temperaturama do 700 °C i koji se ne oksidiraju na zraku, a razaraju ih tek jake kiseline.²³ Nisu topljivi u vodi, već tvore suspenzije. Zeoliti su također spojevi koji se mogu modificirati na više načina. Jedan od načina modifikacije je

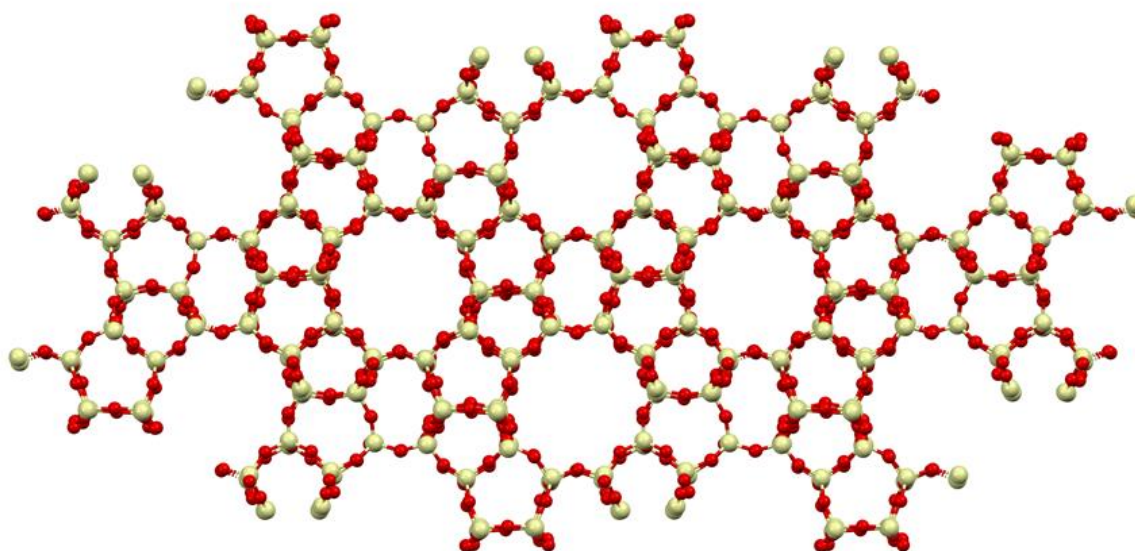
promjena omjera $n(\text{Si}):n(\text{Al})$ prilikom sinteze što bitno utječe na svojstva produkta. Na primjer, zeoliti tipa CHA s malim udjelom silicija su stabilni do 700 °C dok su zeoliti istog tipa s većim udjelom silicija stabilni do 1300 °C. Promjenom omjera $n(\text{Si}):n(\text{Al})$ također se može utjecati na hidrofobnost spoja (zeoliti s većim udjelom silicija su hidrofobniji).²⁴

Supramolekulska struktura zeolita sastavljena je od jednog ili više tipa gradivnih jedinica koje su sačinjene od spomenutih TO_4 tetraedara povezanih u trodimenzijske prstenaste strukture. Ovakvo slaganje gradivnih jedinica uzrokuje pojavu kanala i šupljina u strukturi. Na primjer, zeolit stukturnog tipa MFI sastavljen je od osmeročlanog prstena *mor* (*t-res*), dvanaesteročlanog prstena *cas*, četrnaesteročlanog prstena *mfi* (*t-pen*) i četrnaesteročlanog prstena *mel*.²⁵ Ove gradivne jedinice, zajedno s kristalnom strukturom ZSM-5, zeolita strukturnog tipa MFI, prikazane su na slici 1.

a)



b)



Slika 1. a) Gradivne jedinice koje sačinjavaju supramolekulsku strukturu MFI tipa strukture, osmeročlani prsten *mor* (*t-res*), dvanaesteročlani prsten *cas*, četrnaesteročlani prsten *mfi* (*t-pen*) i četrnaesteročlani prsten *mel*;²⁵ b) Kristalna struktura ZSM-5, zeolita strukturnog tipa MFI, pogled duž kristalografsku os *b*.²⁶

Zbog navedenih svojstava zeoliti su našli široku primjenu u industriji kao adsorbensi,²⁷ separatori plinova,²⁸ ionski izmjenjivači²⁹ i katalizatori.³⁰

1.1.3. Sinteza

Najčešća metoda sinteze zeolita je hidrotermalnim putem.³¹ Reakcijska smjesa koja se sastoji od izvora T atoma (silicija, aluminijska i dr.) se stavi u teflonski umetak čeličnog autoklava i ostavi u peći na 100-250 °C nekoliko dana ili tjedana, ovisno o željenom produktu. Postoji nekoliko izvora T atoma, za silicij to može biti silicijev dioksid (SiO₂), natrijev metasilikat (NaSiO₃), tetraetilortosilikat (TEOS) i dr., dok za aluminij to može biti aluminijski hidroksid (Al(OH)₃), natrijev aluminat (NaAlO₂) itd. U smjesi su također prisutni hidroksidni (OH⁻) ili fluoridni ioni (F⁻) koji služe za otapanje reaktanata što omogućava njihovu reakciju.³² Nerijetko se u reakcijske smjese dodaju usmjerivači strukture ili templati oko kojih se T atomi međusobno povezuju, tvoreći supramolekulsku strukturu zeolita. Usmjerivači strukture su najčešće tetraalkilamonijevi kationi, a također se koriste amini i piridinski derivati. Kao protuioni najčešće služe hidroksidni ili halogenidni anioni. Osim usmjerivača strukture u reakcijsku se smjesu mogu dodati i kristalna cjepiva kako bi se reakcija usmjerila prema tim produktima, dajući veću mogućnost kontrole morfologije i finalnog produkta reakcije.³³ Omjer T atoma, njihovi izvori, lužnatost otopine, redosljed dodavanja reaktanata u reakcijsku smjesu te prisutnost usmjerivača strukture i kristalnih cjepiva imaju velik utjecaj na produkt i njegova svojstva, stoga ove reakcije treba pomno planirati.^{31,32}

Nakon sinteze hidrotermalnom metodom produkt je potrebno odvojiti od preostale reakcijske smjese centrifugiranjem ili filtracijom. Također, produkt se ispiru od neizreagiranih reaktanata koji su fizisorbirani na zeolitu i kako bi se postigao neutralni pH produkta. Nakon ispiranja i sušenja, produkt se nerijetko podvrgne žarenjem na 400-600 °C kako bi se usmjerivači strukture uništili i ostavili prazne šupljine zeolita. Žarenjem se također uzrokuje dealuminacija zeolita. Dealuminacija je pojava gdje se atomi aluminijska uklanjaju iz strukture i koordiniraju na površini zeolita.³²

Zeoliti se također mogu postsintetski modificirati uvođenjem raznih kationa u šupljine zeolita čime se mijenjaju njihova svojstva.^{32,33} Ova se metoda koristi prilikom pripremanja zeolitnog materijala za upotrebu u katalizi. Postsintetska modifikacija se zasniva na principu ionske izmjene. Na primjer, ukoliko je zeolit sintetiziran u reakcijskoj smjesi koja je sadržavala veliku količinu natrijevih kationa (Na⁺), ti će se kationi ugraditi u šupljine zeolita. Oni se mogu

izmjeniti drugim kationima (alkalijskim i prijelaznim metalima, ili pak amonijevim i vodikovim kationom) suspendiranjem zeolita u otopini koja sadrži željeni kation i grijanjem. Primjerice, kako bi se dobio zeolit koji u šupljinama ima amonijeve katione (NH_4^+) umjesto natrijevih, zeolit se suspendira u otopini amonijevog klorida (NH_4Cl), grije i miješa nekoliko sati ili dana. Potom se postupak čišćenja i ispiranja produkta ponovi. Količina izmjenjenih iona, vrijeme izmjene i potrebna koncentracija otopine željenog kationa ovise o adsorpcijskim svojstvima korištenog zeolita.³²

Zadnjih je godina istražen utjecaj tretiranja reakcijske smjese prije podvrgavanja hidrotermalnoj sintezi, tzv. *pretreating*. To podrazumijeva mljevenje krutih reaktanata u vibracijskom mlinu prije otapanja ili hidrogeliranja ili miješanje dijela reakcijske smjese nekoliko sati na sobnoj temperaturi. Pokazano je^{34,35} kako se mljevenjem reaktanata postiže veća kristaliničnost produkta te preciznija kontrola Lewisovih i Brønstedovih kiselih mjesta unutar zeolita. Miješanjem dijela reakcijske smjese na sobnoj ili povišenoj temperaturi (do 100 °C) smanjuje broj defekata u strukturi, skraćuje vrijeme sinteze i daje precizniju kontrolu veličine čestica produkta.³⁶

Osim hidrotermalne metode, istraživane su i druge metode sinteze zeolita. Liu i suradnici³⁷ su razvili „ultrabrznu“ metodu sinteze (engl. *ultrafast*). Za potrebe ove nove metode dizajnirali su novi autoklav, tzv. tubularni reaktor, koji se može brže grijati i hladiti od običnog autoklava, što skraćuje vrijeme reakcije na desetak minuta, a nekad i na kraće vrijeme. Koristeći ovaj reaktor, uspjeli su sintetizirati $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SSZ-13, SAPO-34, SAPO-5, MFI i ERI tipove zeolita. Pokazali su kako je kvaliteta dobivenog produkta, u vidu katalitičke aktivnosti, identična zeolitima dobivenima klasičnom hidrotermalnom sintezom. Jiang i suradnici³⁸ su uspješno proveli sintezu zeolita A (Na^+ forme) pri standardnom tlaku u staklenoj epruveti. Kako bi ograničili promjenu tlaka unutar reakcijske smjese, ista je nadslojena s polietilen glikolom 400 (PEG-400). Smjesa je grijana 6 sati na 90 °C što je uzrokovalo kristalizaciju zeolita A iz reakcijske smjese.

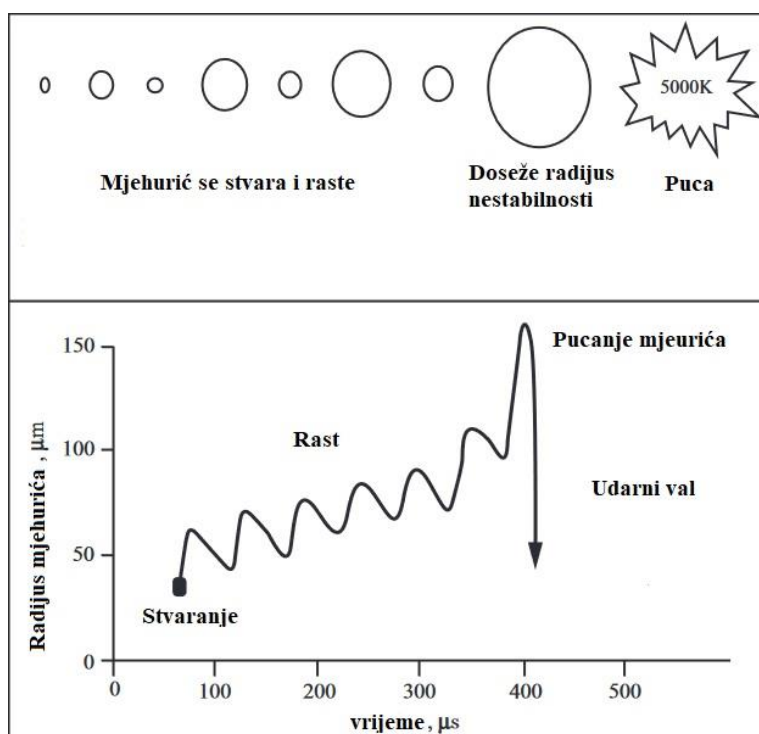
1.2. Sinteza uz pomoć ultrazvuka

1.2.1. Definicija i princip rada

Područje kemije koje se bavi utjecajem zvučnih valova naziva se sonokemija. Korištenje ultrazvuka u kemijske svrhe kreće početkom prošloga stoljeća kada su Richards i Loomis

proučavali utjecaj ultrazvuka na brzinu kemijskih reakcija.³⁹ Danas se ultrazvuk koristi kao sredstvo za intenzifikaciju procesa, sinteze, razbijanje aglomerata i dr. u rasponu frekvencija od 20 kHz do 5 MHz. Uređaji za proizvodnju ultrazvučnih valova jednostavni su za korištenje te su relativno jeftini.⁴⁰

Princip rada sonokemije zasniva se na tzv. kavitaciji.⁴¹ Kavitacija je proces koji se događa u tekućem mediju, a podrazumijeva alternirajuću kompresiju dijela tekućine što uznemiruje dodirnu površinu i stvara mjehuriće. Tako nastali mjehurići rastu svakom dodatnom kompresijom do radijusa kada više nisu stabilni i pucaju, otpuštajući veliku količinu energije u prostoru malog volumena što uzrokuje promjenu tlaka (2000-5000 K i 1800 atmosfera) i temperature unutar medija. Princip rada shematski je prikazan na slici 2.



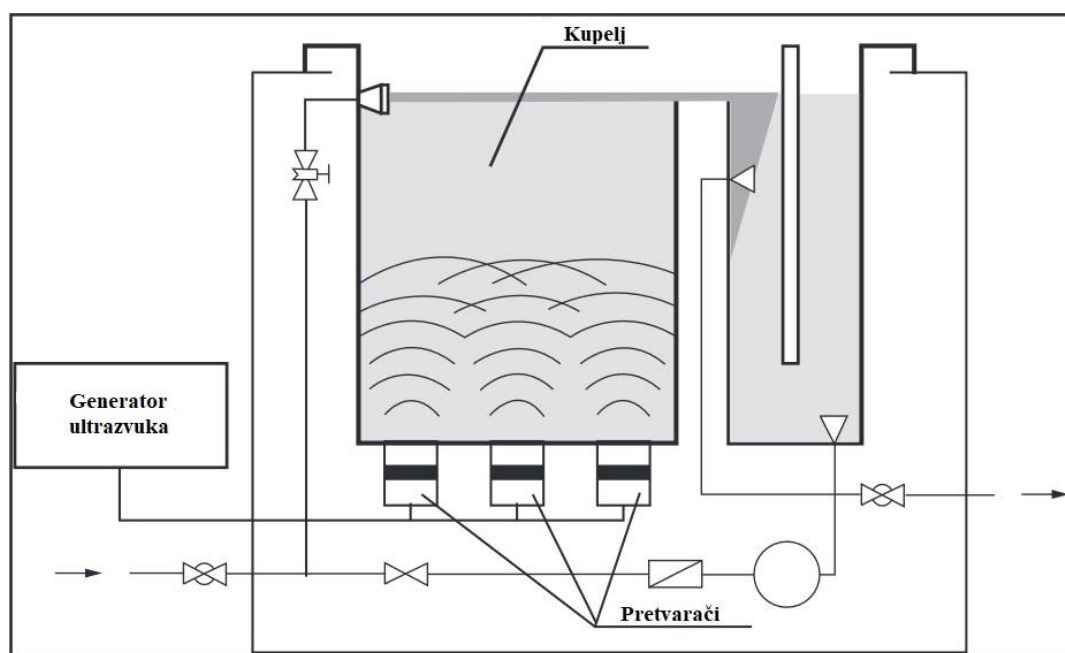
Slika 2. Kavitacijski princip stvaranja i pucanja mjehurića, preuzeto i obrađeno iz ref 41.

Zadnjih desetljeća se ova metoda sve češće koristi u organskoj sintezi te je pokazano kako može ubrzati reakcije, povećati iskorištenje i selektivnost reakcija.⁴⁰

1.2.2. Tipovi ultrazvučnih reaktora

Danas postoje tri glavna tipa ultrazvučnih reaktora: ultrazvučna kupelj, *cup-horn* sonikator i ultrazvučna sonda.⁴⁰

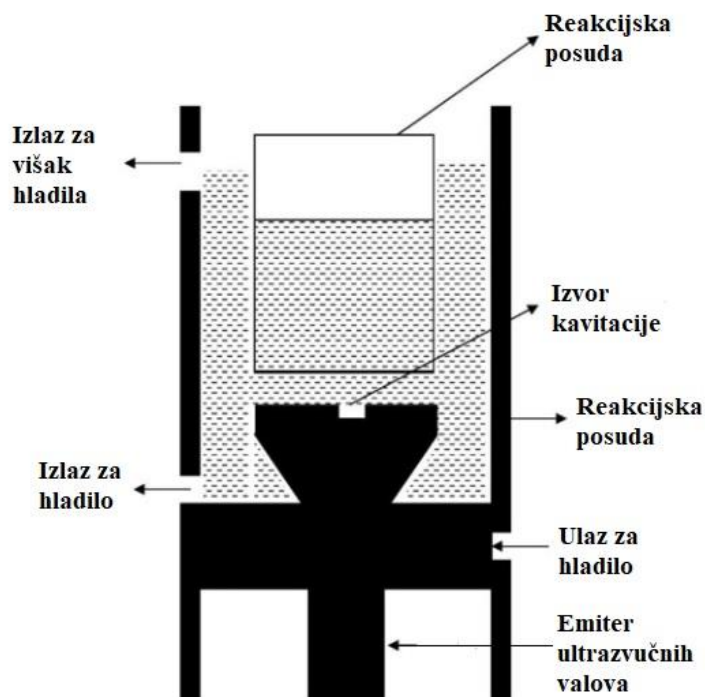
Ultrazvučna kupelj najjeftiniji je tip ultrazvučnog reaktora, ali ujedno ima i najmanju izlaznu snagu od svih tipova ultrazvučnih reaktora. Ultrazvučne valove proizvodi nekoliko manjih pretvarača koji ultrazvučne valove usmjeravaju prema kupelji. Shematski prikaz ultrazvučne kupelji prikazan je na slici 3. Ovi reaktori se najčešće koriste za čišćenje posuda i razbijanje aglomerata. Problemi kod korištenja ovog tipa reaktora povezani su sa intenzitetom ultrazvučnih valova koji varira od kupelji do kupelji, čineći reproducibilnost pokusa od jednog reaktora do drugog teškim. Također, budući da je kupelj namijenjena za nekoliko posuda, izvođenje reakcije uvelike ovisi o mjestu posude unutar kupelji, visini na kojoj je postavljena te visini razine korištenog medija.^{42,43}



Slika 3. Shema principa rada ultrazvučne kupelji, preuzeto i obrađeno iz ref 40.

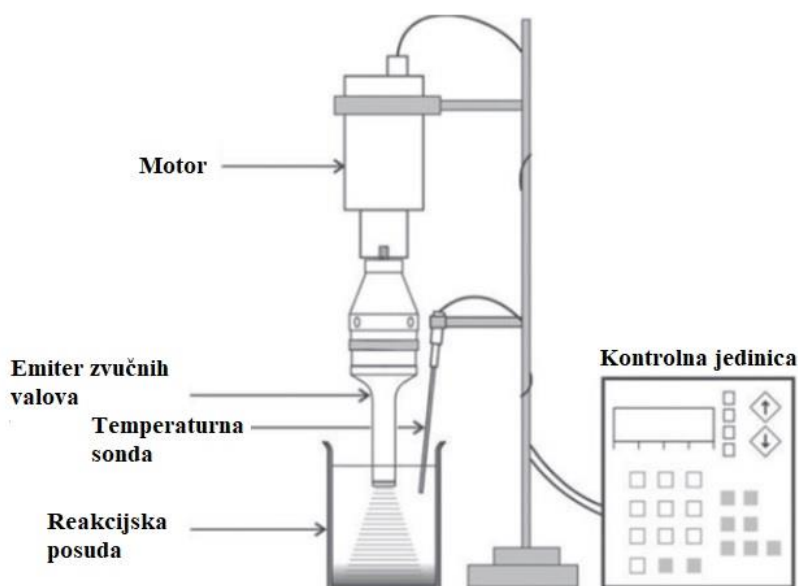
Cup-horn sonikator su reaktori koji se koriste za postizanje velikog inteziteta kavitacije u malom volumenu.⁴⁰ Rade na principu uranjanja emitera zvučnih valova (engl. *horn*) u kupelj malog volumena (engl. *cup*) te emisije ultrazvučnih valova u medij u koji je uronjena reakcijska posuda. U ovom slučaju medij također služi i kao hladilo za reakcijsku posudu. Shema uređaja prikazana je na slici 4. Emiter ultrazvučnih valova sastoji se od piezoelektričnog pretvarača koji

miče titanijski vrh, uzrokujući pojavu ultrazvučnih valova. U ovom tipu ultrazvučnog reaktora dolazi do boljeg prijenosa energije iz medija u reakcijsku posudu. Također, lakše se kontrolira intenzitet i frekvencija ultrazvučnih valova budući da se koristi jedan pretvarač te promjenjiva razina medija negoli u ultrazvučnoj kupelji. No, intezitet ultrazvučnih valova manji je od ultrazvučnih sondi.



Slika 4. Shema principa rada *cup-horn* sonikatora, preuzeto i obrađeno iz ref 40.

Ultrazvučna sonda slična je *cup-horn* sonikatoru po tome što također koristi jedan emiter ultrazvučnih valova iste konstrukcije (piezoelektrični pretvarač i titanijski vrh).⁴⁰ Razlika je u tome što se vrh emitera uranja direktno u reakcijsku posudu bez medija za prijenos ultrazvučnih valova. Zbog direktnog prijenosa ultrazvučnih valova dolazi do nagle promjene u temperaturi pa ovakvi uređaji također koriste temperaturne sonde kako bi se kontrolirala temperatura reakcije. Shema uređaja prikazana je na slici 5. Ultrazvučne sonde mogu se koristiti za reakcijske posude od nekoliko litara, a postižu veliki na frekvenciji od 20 kHz. Glavni nedostatak ovog uređaja je ubrzano trošenje titanijskog vrha zbog različitosti medija u koje može biti uronjen, čineći ovaj uređaj najskupljim od predstavljenih tipova ultrazvučnih reaktora.



Slika 5. Shematski prikaz rada ultrazvučne sonde, preuzeto i obrađeno iz ref 40.

1.2.3. Utjecaji otapala, temperature, te snage i frekvencije ultrazvučnih valova

Otapalo ima velik utjecaj na sonosintetsku reakciju budući da ultrazvučni valovi putuju kroz njega. Otapala se razlikuju po gustoći, tlaku para, viskoznosti i površinskoj napetosti. Ovi faktori utječu na intenzitet kavitacije. Također, velik utjecaj imaju i sekundarne reakcije unutar otapala kao sonoliza vode na OH^- i H^+ . Povećana koncentracija ovih iona u reakcijskoj smjesi može imati velik utjecaj na reakcije koje se događaju unutar vodenog medija. Stoga pri pripremi sonokemijske reakcije treba izabrati prikladno otapalo.⁴⁴

Utjecaj temperature usko je povezan s utjecajem otapala na sonokemijsku reakciju. Ukoliko se koriste lakohlapljiva otapala, niže će temperature pogodovati reakciji budući da se povećanjem tlaka para otapala smanjuje temperatura i tlak pucanja mjehurića nastalih kavitacijom. Za reakcije u otapalima visoke temperature vrelišta pogodovat će više temperature ukupne reakcijske smjese. Općenito, za sonokemijske reakcije vrijedi da povećanje temperature ubrzava kinetiku reakcije, ali smanjuje intenzitet kavitacije budući da nastaju šupljine u otapalu u obliku para tog otapala. Stoga pri pripremi sonokemijske reakcije treba odabrati optimalnu temperaturu za izabrani sustav.^{45,46}

Snaga ultrazvučnog reaktora se definira kao količina akustične energije u jedinici vremena. Energija u sonokemijskoj reakciji mora biti dovoljna da se kavitacija može događati u izabranom mediju. „Kavitacijska zona“ je dio prostora oko izvora ultrazvučnih valova u kojem

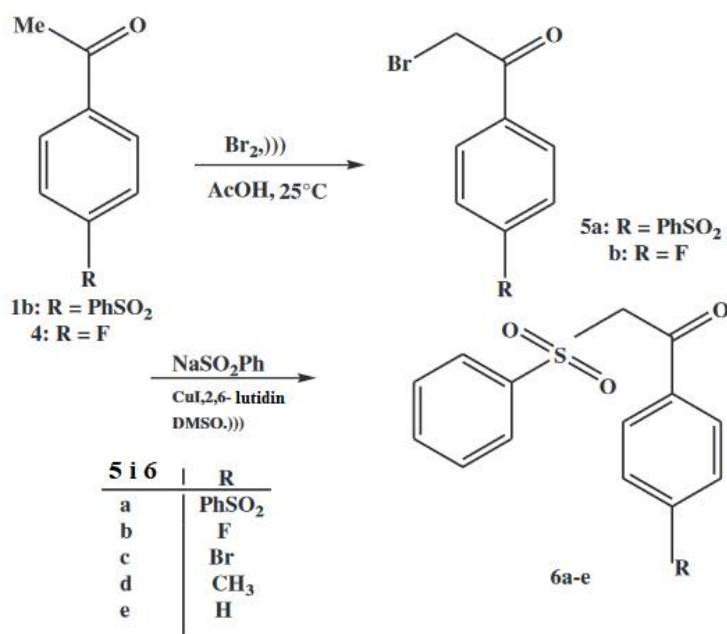
se odvija kavitacija. Povećavanjem intenziteta prijenosa energije povećava se i kavitacijska zona. Također, pokazano je kako se povećavanjem snage povećava i brzina reakcije. No kontinuiranim korištenjem velike snage brzina reakcija se smanjuje.⁴⁷ Ova je pojava objašnjena stvaranjem oblaka kavitacijskih mjehurića oko sonde što onemogućava stvaranje novih mjerhurića prije negoli ovi prvi puknu. Također, učestalim korištenjem velike snage u sonokemijskim reakcijama dolazi do ubrzanog trošenja pretvarača, a pokazano je da se isto događa s katalizatorima reakcije, ukoliko su prisutni.⁴⁸

Ultrazvučni valovi u sonokemijskim reakcijama se proizvode u širokom intervalu frekvencija, stoga je ovaj interval podijeljen na tri kategorije: snažna ultrasonikacija (16-100 kHz), ultrasonikacija visokih frekvencija (100 kHz – 1 MHz) i dijagnostička ultrasonikacija (1 - 10 MHz).⁴⁹ Pokazano je kako u intervalu snažne ultrasonikacije (16 - 100 kHz) dolazi do najveće kavitacije s povećanjem temperature i tlaka u reakcijskom mediju.⁵⁰ Optimalna kavitacija također ovisi o izboru prikladne frekvencije u korištenom otapalu.⁴⁰

1.2.4. Primjena

Osim u svrhu čišćenja posuđa i razbijanja aglomerata, sonokemija nalazi primjenu u organskoj i anorganskoj sintezi u fundamentalnim istraživanjima, ali i u industriji. Organska sonosintetska kemija dijeli se na: homogenu u vodenom mediju, homogenu u nevodenom mediju te heterogenu.⁴⁰

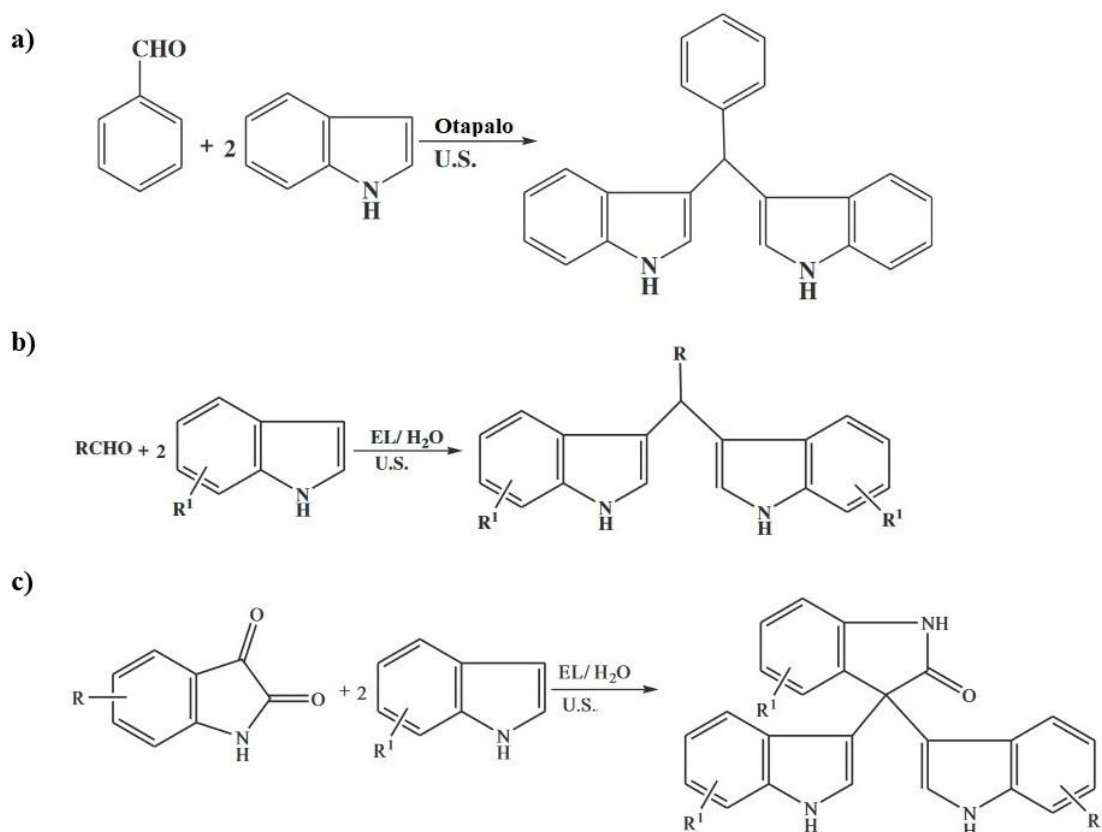
Homogena sonosinteza u vodenom mediju obično podrazumijeva organsku sintezu produkta kada su reaktanti otopljeni u vodi. Ovaj tip sinteze prvi je puta korišten 1982. godine kada je stereoizomerizacijom maleinske kiseine sintetizirana fumarna kiselina uz brom kao reaktant.⁵¹ 2013. godine napravljena je uspoređa sonosintetskog i klasičnog pristupa sinteze aromatskih derivata alkohola.⁵² Korišteno je nekoliko karbonilnih analoga kako bi se direktno usporedila razlika između sonosinteze i klasičnih metoda. Dobiveni su β -ketsulfonati. Reakcije su prikazane na slici 6. Pokazano je kako je sonosintetskom reakcijom dobiven produkt velikog iskorištenja, reakcija je također bila brža i izvedba je bila jednostavnija od klasične metode sinteze.



Slika 6. Shema reakcija provedenih u istraživanju sinteze novih aromatskih derivata alkohola, preuzeto i obrađeno iz ref 52.

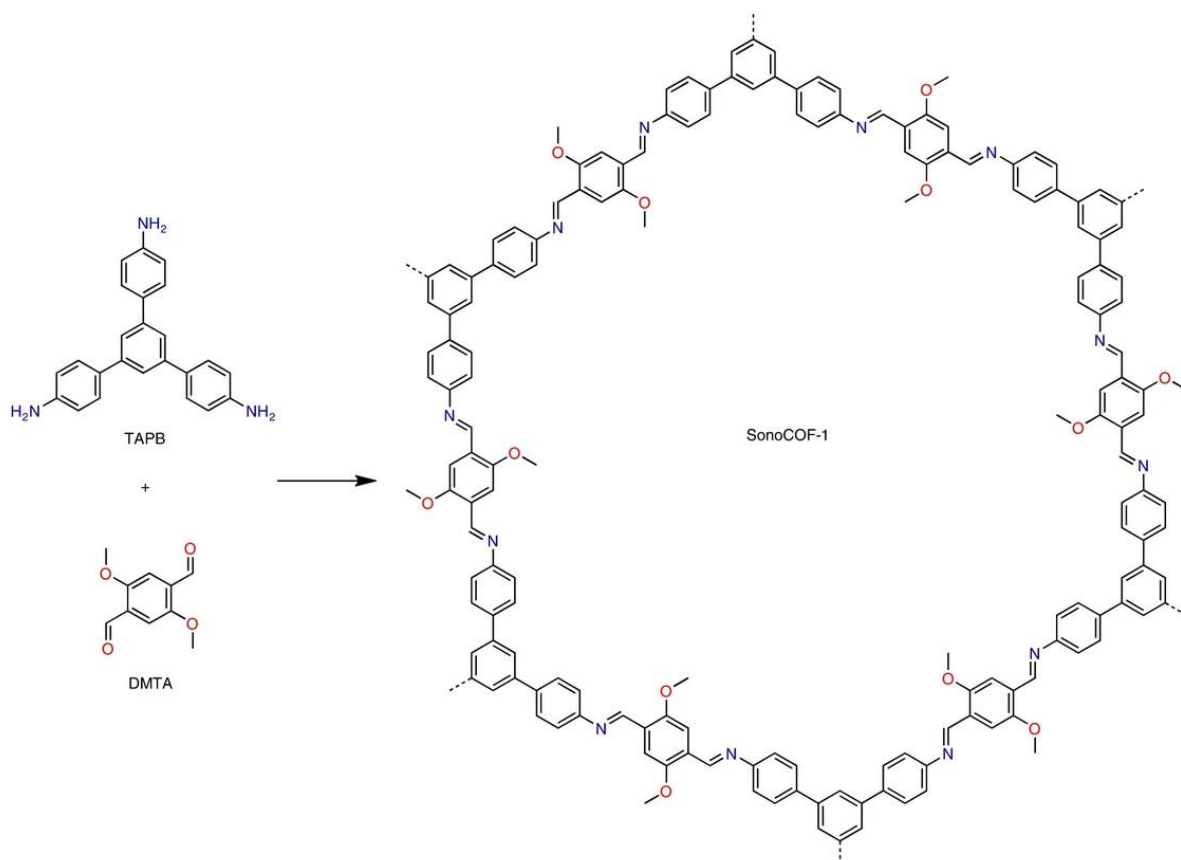
2017. godine provedena je sinteza bis(indolil)metana i 3,3,-bis(indolil)oksindola pomoću sonosinteze.⁵³ Reakcija je provedena u smjesi vode i etil laktata. Pokazano je kako su indoli reagirali s aldehydima i isatinima u vodi i etil laktatom bez prisutnosti katalizatora koji je u klasičnim metodama sinteze obavezan. Ovakav tip sinteze koji ne koristi katalizator se zbog svoje jednostavnosti može koristiti i u industrijskim postrojenjima. Sheme provedenih reakcija prikazane su na slici 7.

Nedavno je pokazano kako se sonosintetske tehnike mogu koristiti za sintezu poroznih kovalentnih organskih mreža (engl. *covalent organic framework*; COF).⁵⁴ Umjesto solvotermalne sinteze u organskim otapalima autori su proveli sonosintezu COF-a za manje od 60 minuta u sobnim uvjetima. Sintetizirano je nekoliko dvodimenzijskih i trodimenzijskih COF-ova (primjer reakcije prikazan je na slici 8) te je testirana njihova poroznost pomoću adsorpcije dušika te njihova katalitička sposobnost. Pokazano je kako je otkriveno sedam novih tipova COF-ova te da su njihova svojstva bolja od onih dobivenim klasičnim metodama sinteze.



Slika 7. Shema reakcija provedenih u istraživanju sinteze bis(indolil)metana i 3,3-bis(indolil)oksindola; **a)** shema sonosintetske reakcije bis(indolil)metana; **b)** shema sonosintetske reakcije bis(indolil)metana u vodi i etil laktatu; **c)** shema sonosintetske reakcije nastajanja 3,3-bis(indolil)oksindola u vodi i etil laktatu; preuzeto i obrađeno iz ref 40.

Vidljivo je kako su homogene sonosintetske reakcije u vodenom mediju nerijetko uspješnije od sinteza klasičnim metodama. Također, korištenjem vode smanjuje se zagađenje okoliša opasnim organskim otapalima često korištenima u ovakvim sintezama.⁵⁵ Nadalje, provođenje sonoreakcija u vodenom mediju smanjuje toksičnost i povećava reciklabilnost cijelog procesa. Budući da se u nekim slučajevima sonosintetske reakcije mogu provoditi bez katalizatora to uvelike pogoduje industrijskoj primjeni ove metode budući da je ova metoda nerijetko brža, jeftinija i selektivnija.⁵⁶



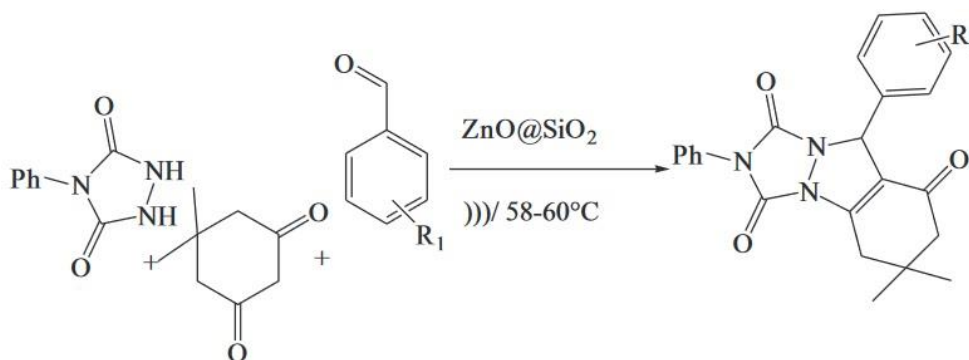
Slika 8. Primjer reakcije provedene u istraživanju sonosinteze COF-ova u vodenom mediju (TAPB = 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen; DMTA = 2,5-dimetoksibenzen-1,4-dikarboksaldehid), preuzeto i obrađeno iz ref 54.

Reakcije u nevodenim medijima nisu privukle toliki znanstveni interes kao reakcije u vodenim medijima iz spomenutih razloga. Ipak, korištene su za ispitivanje raspadanja biacetila (čiji je produkt aceton). Pokazano je kako je reakcija slična pirolizi. 1983. godine provedena je sonoliza alkana, koja je također analogna pirolizi pri vrlo visokim temperaturama.⁴⁰ Nedostatak ovih reakcija je što su neka organska otapala podložna polimerizaciji u ovakvim uvjetima, npr. neki supstituirani benzeni. Također, zbog prisustva dodatnih organskih molekula u reakcijskoj smjesi, sekundarne reakcije su česte te ih je teško spriječiti. Zbog ovih razloga homogene reakcije u nevodenim medijima treba provoditi pri sniženim temperaturama u otapalima koja u tim uvjetima nisu podložna polimerizaciji ili sekundarnim reakcijama.

Zadnjih godina sve je popularnija heterogena sonosinteza za dobivanje organskih i organometalnih spojeva. 2018. godine objavljeno je istraživanje koje se bavilo sintezom metaloorganskih mreža (engl. *metal-organic framework*; MOF) pomoću sonokemije.⁵⁷

Miješanjem cinkovog(II) acetata dihidrata u dimetilformamidu dodani su *N,N'*-bis-(4-piridilformamid)-1,4-benzendiamin (bpfb) i 4,4'-oksibisbenzojeve kiseline (oba). Sonikacijom reakcijske smjese dobivena je metaloorganska mreža tipa TMU-23 formule $[Zn_2(oba)_2(bpfb)] \cdot DMF_5$. Pokazano je kako ovaj MOF ima veliku selektivnost prema absorpciji nitrofenola, čineći ga potencijalno dobrim senzorom za eksplozive.

Iako su sonosintetske metode pogodne za sinteze bez korištenja katalizatora, neke heterogene sonosinteze još uvijek ih koriste. 2017. godine napravljena je sonosinteza triazolo[1,2]indazol-triona (TAIT) koja je rezultirala velikim iskorištenjem.⁵⁸ Za katalizator su korištene nanočestice cinkovog oksida presvučene slojem silicija, a kao reaktanti korišteni su dimedon, 4-fenilurazol i razni aril aldehidi. Pokazano je kako je sonosinteza ovog produkta jeftinija i lakša za izvesti od klasičnih metoda sinteze. Shema reakcije prikazana je na slici 9.



Slika 9. Shema reakcije sonosinteze triazolo[1,2]indazol-triona pomoću nanočestica cinkovog oksida presvučene silicijem kao heterogenog katalizatora, preuzeto i obrađeno iz ref 40.

§ 2. SINTEZA ZEOLITA UZ POMOĆ ULTRAZVUKA

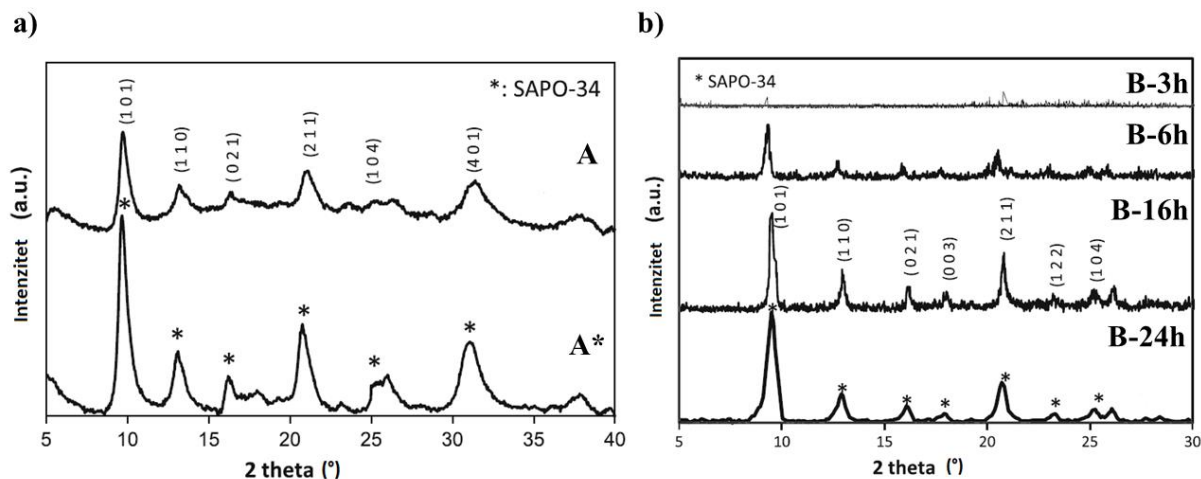
2.1. Tipovi ultrazvučne sinteze zeolita

Sonosintetske metode se na reakcijske smjese za sintezu zeolita mogu primjeniti na dva glavna načina: predtretiranje reakcijske smjese te provođenje hidrotermalne sinteze ili direktna sinteza zeolita sonokemijskim metodama.¹

2.1.1. Predtretiranje reakcijske smjese

Predtretiranje reakcijske smjese (engl. *aging*) podrazumijeva korištenje ultrazvučnih valova kako bi se utjecalo na reakcijsku smjesu prije hidrotermalne sinteze. Ovo je najčešća upotreba sonokemijskih metoda u području sinteze zeolita.¹

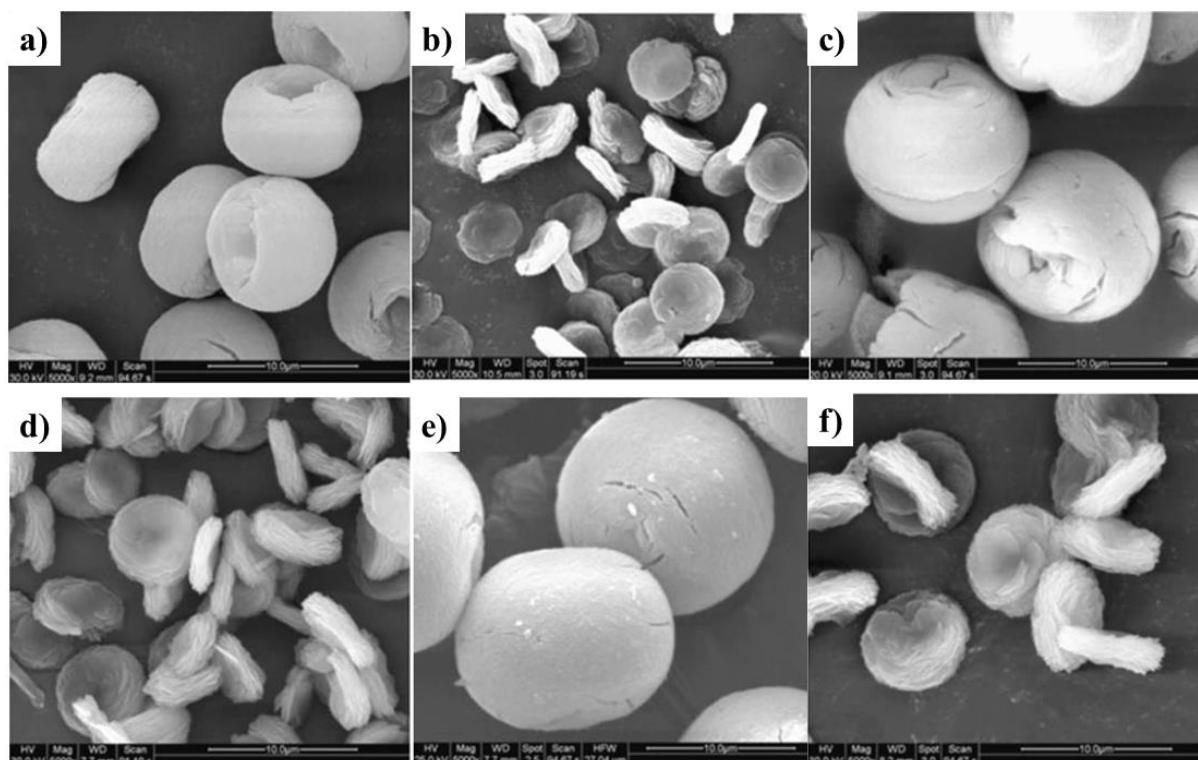
Askari i Halladj⁵⁹ su proveli istraživanje u kojem su proučavali utjecaj predtretiranja reakcijske smjese za sintezu materijala SAPO-34 ultrazvukom i bez njega. Reakcijska smjesa za SAPO-34 ($1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,6 \text{ SiO}_2 : 2,0 \text{ TEAOH} : 70 \text{ H}_2\text{O}$; TEAOH = tetraetilamonijev hidroksid) je sonokemijski tretirana prije hidrotermalne sinteze 1,5 sati pri 200 °C (**A**). Kontrolne reakcije su provedene bez sonokemijskog tretiranja grijanjem 3, 6, 16 i 24 sata u hidrotermalnim uvjetima (**B-3h**, **B-6h**, **B-16h**, **B-24h**). Dodatni uzorak je pripremljen tako da je sonokemijski tretiran nakon hidrotermalne sinteze (**A***). Difraktogrami praškastih produkata dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku prikazani su na slici 10. Vidljivo je kako su sonosintetski tretirani uzorci kristalni i odgovaraju željenom produktu iako su grijani samo 1,5 sati, za razliku od netretiranih uzoraka koji su istu kristalnost postigli tek nakon 16 sati grijanja u hidrotermalnim uvjetima. Također je pokazano kako su u slučaju produkta **A** i **A*** nastale nanočestice, dok su u slučaju produkta **B-16h** i **B-24h** nastale mikrometarske čestice. Ovim je istraživanjem pokazano kako sonokemijsko predtretiranje smjese može skratiti vrijeme reakcije te smanjiti veličinu čestica produkta, povećavajući mu specifičnu površinu i s time katalitičku aktivnost.



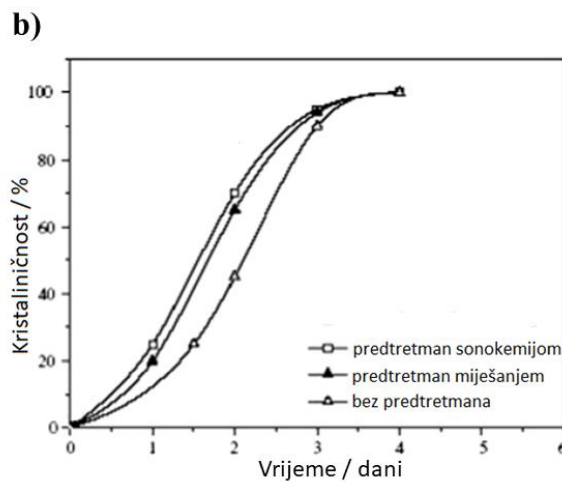
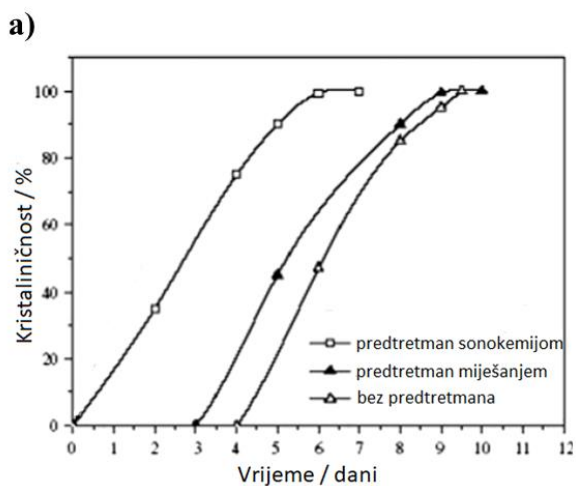
Slika 10. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka; **a)** produkti dobiveni sonokemijskim tretiranjem pa hidrotermalnom sintezom: **A** = sonokemijski predtretiran uzorak, **A*** = uzorak sonokemijski tretiran nakon hidrotermalne sinteze; **b)** produkti dobiveni hidrotermalnom sintezom nakon 3 (**B-3h**), 6 (**B-6h**), 16 (**B-16h**) i 24 sata (**B-24h**) bez predtretiranja; preuzeto i obrađeno iz ref 1.

Wu i suradnici⁶⁰ su slično istraživanje proveli na zeolitu MCM-22 za kojeg je pokazano kako predtretiranje miješanjem može imati veliki utjecaj na vrijeme kristalizacije i kristaliničnost produkta.^{61,62} U spomenutom istraživanju⁶⁰ ispitan je utjecaj predtretmana reakcijske smjese sonokemijom kako bi se ispitaio utjecaj metode. Pripremljene su smjese za sintezu MCM-22 sa silicijevim dioksidom kao izvorom silicija (0.075 Na₂O : SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.6 HMI : 35 H₂O; HMI = heksametenimin) i tetraetoksisilanom kao izvorom silicija (0.01 Na₂O : SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.6 HMI : 20 H₂O). Ultrazvučni predtretman izveden je u ultrazvučnoj kupelji. Smjese su nakon predtretmana stavljene u autoklav i grijane na 158 °C. Na slici 11 prikazani su dobiveni produkti analizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Vidljivo je kako su uzorci (dobiveni iz smjese predtretirane sonokemijom) homogeniji i sličniji onima dobivenima bez predtretiranja. Također se može primjetiti kako čestice tog produkta imaju manje pukotina i defekata od onih dobivenih predtretiranjem smjese miješanjem. U istraživanju su također analizirana vremena kristalizacije u vidu razlike u izvorima silicija, dobiveni dijagrami prikazani su na slici 12. Vidljivo je da kristalizacija produkta započinje odmah nakon postavljanja smjese u hidrotermalne uvjete ukoliko je smjesa sonokemijski predtretirana i za izvor silicija je korišten silicijev dioksid. Također je vidljivo

kako u oba slučaja u smjesi koja nije predtretirana treba najviše vremena da započne kristalizacija produkta.



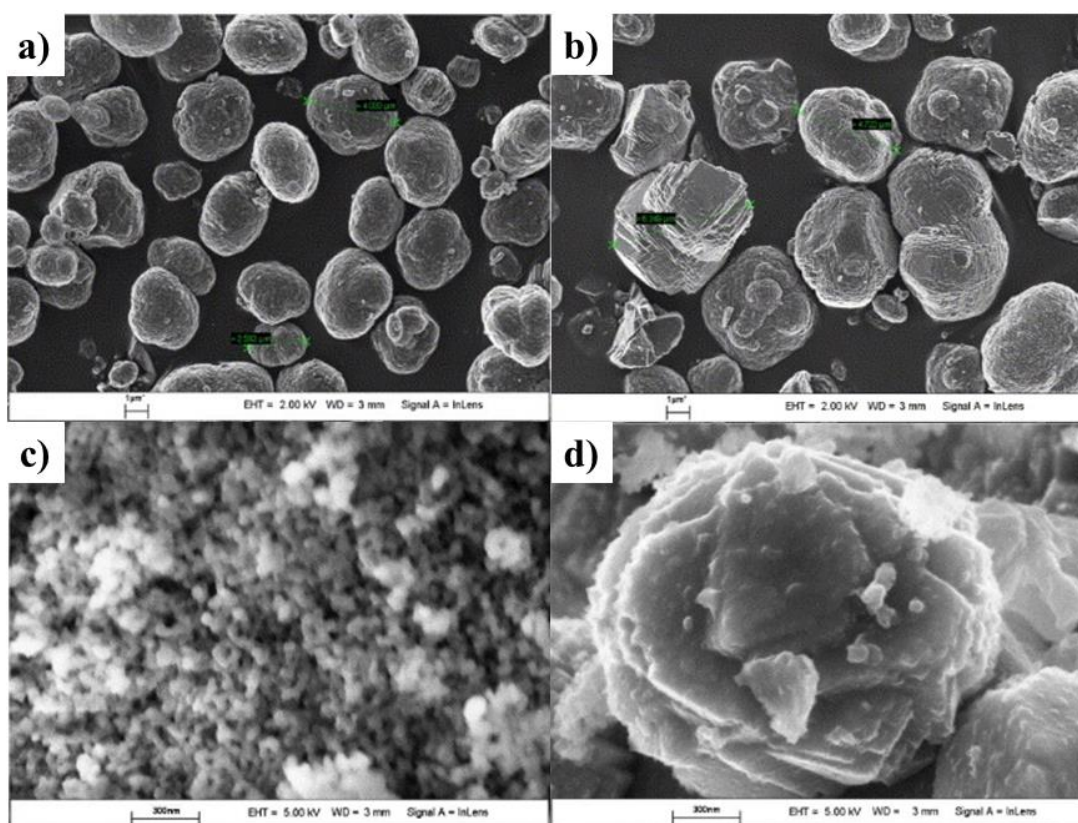
Slika 11. SEM slike produkata dobivenih u istraživanju⁶⁰; **a), b)** produkt dobiven iz sonokemijski predtretirane smjese; **c), d)** produkt iz smjese predtretirane miješanjem; **e), f)** produkt dobiven iz ne tretirane smjese; za produkte na slikama **a), c)** i **e)** za izvor silicija korišten je silicijev dioksid, dok je za produkte na slikama **b), d)** i **f)** za izvor silicija korišten TEOS; preuzeto i obrađeno iz ref 1.



Slika 12. Dijagrami vremena kristalizacija produkta iz reakcijskih smjesa; **a)** za izvor silicija korišten silicijev dioksid; **b)** za izvor silicija korišten TEOS; preuzeto i obrađeno iz ref 1.

Iz prikazanih rezultata ovog istraživanja može se zaključiti kako sonokemijsko predtretiranje reakcijske smjese za sintezu MCM-22 uzorkuje bržu kristalizaciju produkta, dok je veličina čestica produkta identična produktu dobivenom bez predtretiranja smjese.

Kumar i suradnici⁶³ su 2007. godine proveli istraživanje utjecaja ultrazvuka na sintezu ZSM-5 i zeolita β koji sadržavaju platinine katione u šupljinama zbog boljeg katalitičkog djelovanja u reakciji izomerizacije pentana. Reakcijska smjesa za ZSM-5(Pt) je stavljena u autoklav u koji je potom postavljena ultrazvučna sonda. Ultrazvučni valovi su generirani pri frekvenciji od 20 kHz, snazi od 60 W u vremenu od 5 sati. Nakon predtretiranja smjesa je



grijana pri 150 °C. Jednak je postupak napravljen na reakcijskoj smjesi za zeolit β (Pt). Na slici 13 prikazane su slike produkata dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom.

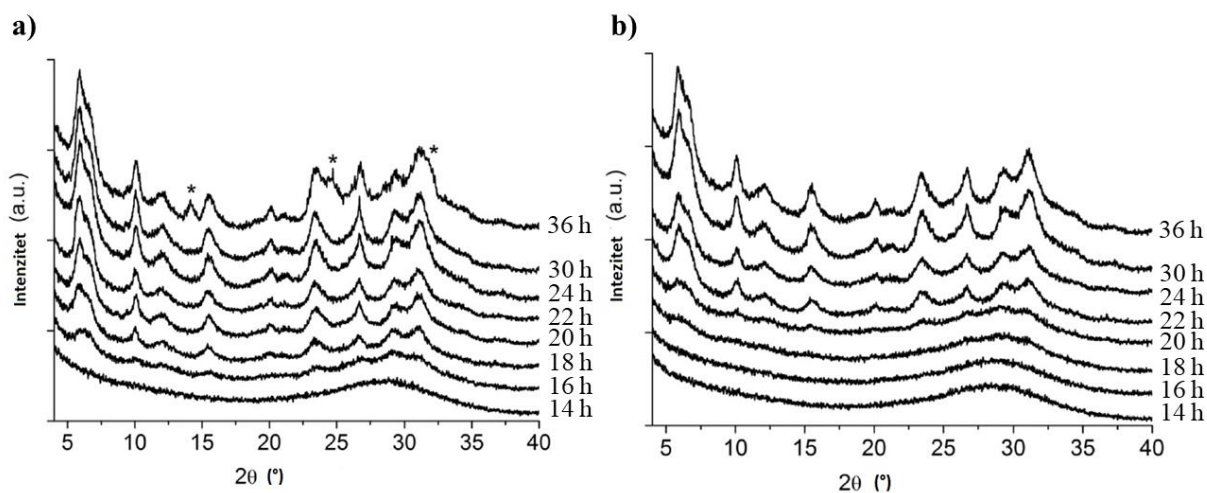
Slika 13. SEM slike produkata dobivenih u istraživanju;⁶³ **a)** ZSM-5(Pt) čija je reakcijska smjesa sonokemijski predtretirana; **b)** ZSM-5(Pt) bez predtretiranja; **c)** Zeolit β (Pt) čija je reakcijska smjesa sonokemijski predtretirana; **d)** Zeolit β (Pt) bez predtretiranja; preuzeto i obrađeno iz ref 63.

Sa slike 13 vidljivo je kako su u slučaju ZSM-5(Pt) sonokemijskim predtretiranjem nastale manje čestice produkta gotovo identičnog izgleda. U slučaju zeolita β (Pt) razlika je mnogo veća. Čestice produkta bez predtretiranja su veće od 1 μm , dok su one dobivene sonokemijskim predtretiranjem manje od 100 nm. Ovakav veliki utjecaj na veličinu čestica posljedično utječe i na katalitička svojstva budući da se smanjenjem veličine čestica povećava specifična površina katalizatora.

2.1.2. Izravna sinteza zeolita

Osim sonokemijskog predtretiranja, za neke je zeolite pokazano kako se mogu direktno sintetizirati sonokemijskim metodama bez grijanja u autoklavu.

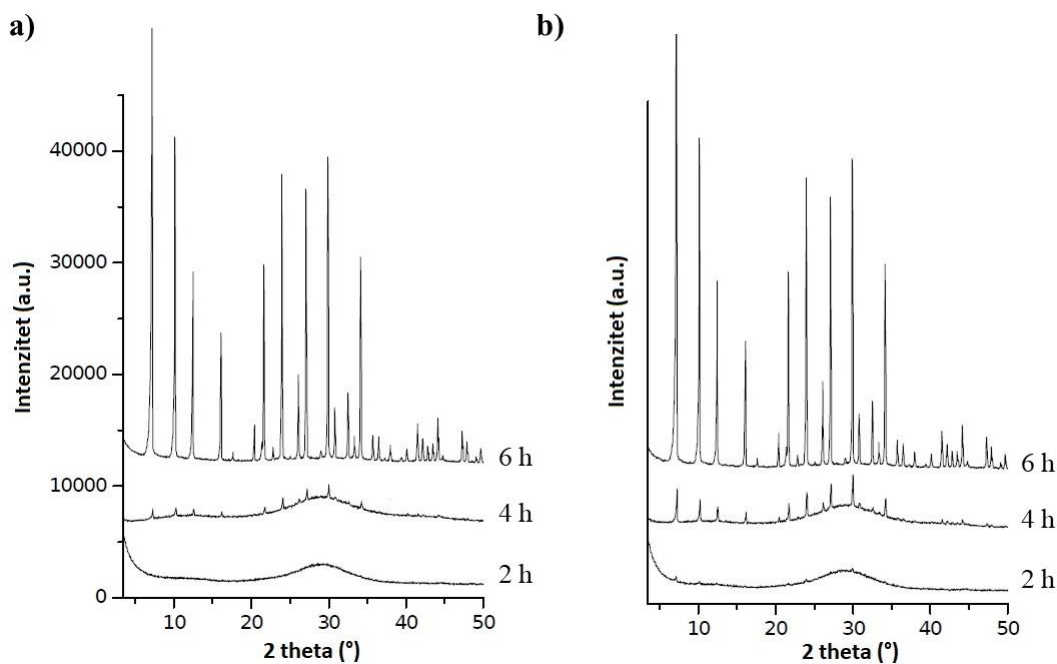
Ng i suradnici⁶⁴ su upravo ovo demonstrirali u svom istraživanju sonosinteze zeolita strukturnog tipa EMT iz pepela rižine ljuske. Iz ljuske je odvojen silicijev dioksid i pripremljena je smjesa sljedećeg molarnog omjera: 18,45 Na₂O : 5.15 SiO₂ : 1.00 Al₂O₃ : 240,3 H₂O. Smjesa je miješana 10 minuta i podvrgnuta je ultrazvučnoj sintezi u ultrazvučnoj kupelji pri 47 kHz. Reakcijska smjesa je termostetirana pri 25 °C. Iz reakcijske smjese su uzeti uzorci nakon 0, 6, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 30 i 36 sati kako bi se pratio tijek reakcije. Kontrolna hidrotermalna sinteza je također provedena za usporedbu. Dobiveni produkti analizirani su analizom rentgenstog zračenja na polikristalnom uzorku, rezultati su prikazani na slici 14.



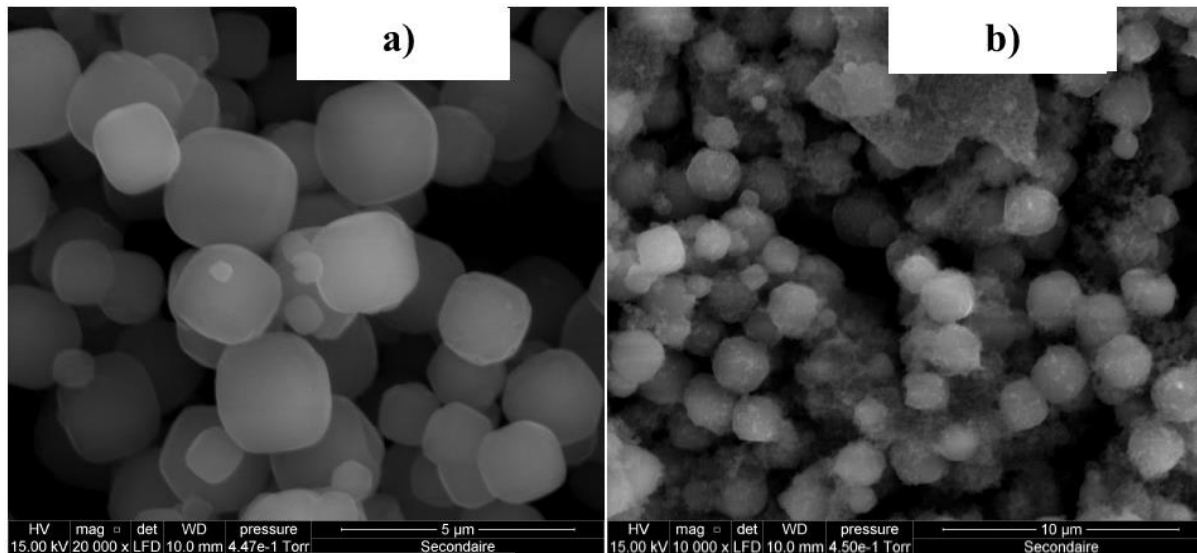
Slika 14. Difraktogrami prahe produkata dobivenih u Ngovom istraživanju⁶⁴; **a)** Uzorci iz ultrazvučne sinteze; **b)** uzorci iz hidrotermalne sinteze; * označavaju difrakcijske maksimume koji odgovaraju hidroksisodalitu; preuzeto i obrađeno iz ref 64.

Iz analize rezultata vidljivo je kako produkt u sonokemijskom postupku nastaje prije negoli produkt hidrotermalne sinteze (18 h u usporedbi s 22 h). Krajnji produkt koji je u sonokemijskoj sintezi dobiven nakon 30 sati pokazuje istu kristaliničnost kao i produkt dobiven nakon 36 hidrotermalnog sintezom. Kao i prije, pokazano je kako su čestice produkta dobivene sonosintezom manje veličine od onog dobivene hidrotermalnog sintezom. Provedena je analiza BET površine* i volumena pora. Za oba parametra produkt dobiven sonosintezom pokazuje veće vrijednosti (BET površina: $585 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ u usporedbi s $520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; volumen pora: $1,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ u usporedbi s $0,83 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) čineći ovaj produkt boljim materijalom u vidu adsorpcije plinova. Osim zeolita strukturnog tipa EMT, Farias i suradnici⁶⁵ su pokazali kako se sonokemijskim metodama može sintetizirati i zeolit A. Kao izvor silicija ponovno je korišten pepeo ljuški riže, a reakcijska smjesa je pripravljena sa sljedećim molarnim omjerom reaktanta: $3,5 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2 : 145 \text{ H}_2\text{O}$. Sonokemijska sinteza provedena je u klasičnoj ultrazvučnoj kupelji (pri 35 kHz) grijanoj pri $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 2, 4 i 6 sati. Provedene su i kontrolne hidrotermalne reakcije kako bi se usporedila svojstva produkta. PXRD analiza produkata prikazana je na slici 15. Iz prikazanih rezultata je vidljivo kako je traženi produkt (zeolit A) dobiven u oba slučaja. U slučaju sonosinteze, kristalizacija produkta je krenula na oko 2 sata od početka reakcije, dok je u slučaju hidrotermalne sinteze krenula oko 4 sata nakon početka. Za razliku od ostalih spomenutih istraživanja, veličine čestica produkta međusobno su gotovo identične kao što je pokazano analizom slika dobivenih pretražnom elektronskom mikroskopijom (slika 16).

* BET analiza: analiza površine i pora materijala adsorpcijom dušika kako bi se odredila adsorpcijska izotermna i izračunala specifična površina materijala prema formuli: $S = \frac{X_m}{M} N A_m$ gdje je S specifična površina, X_m masa adsorbirane molekule, M je molekulska masa adsorbirane molekule, A_m je površina koju zauzima adsorbirana molekula, N je Avogadrova konstanta.⁶⁶



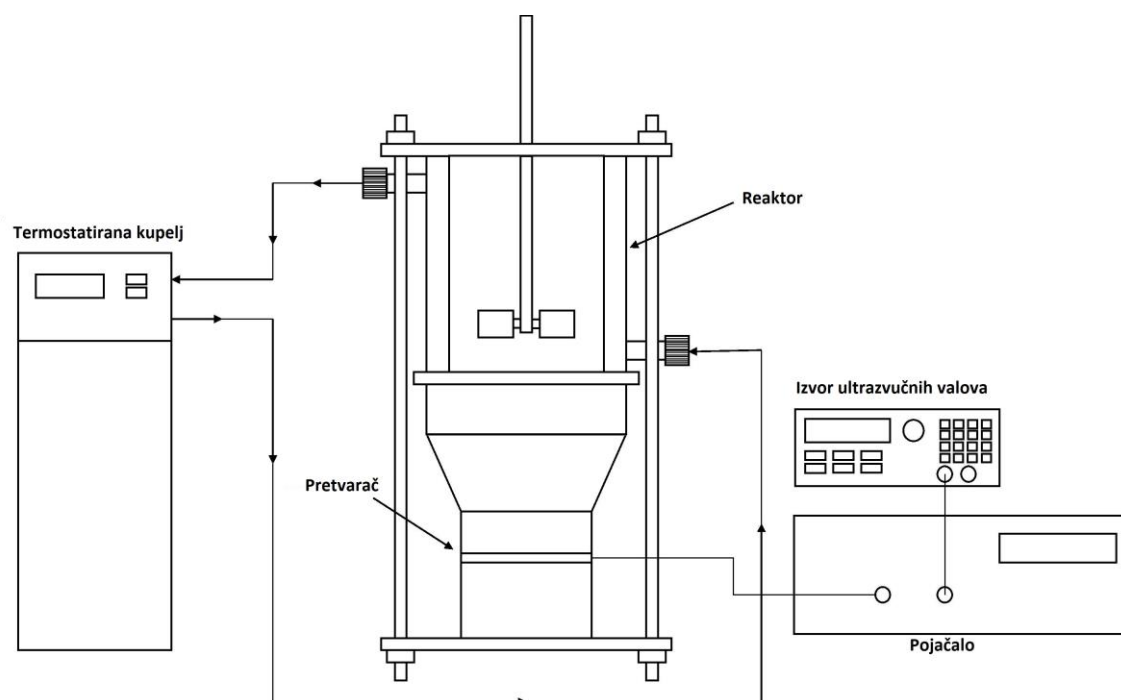
Slika 15. Difraktoگرامи праха produkata iz istraživanja sinteze zeolita A⁶⁵; **a)** produkti dobiveni hidrotermalnom sintezom; **b)** produkti dobiveni ultrazvučnom sintezom; preuzeto i obrađeno iz ref 65.



Slika 16. SEM slike produkta reakcije u istraživanju⁶⁵; **a)** Produkt dobiven hidrotermalnom sintezom; **b)** Produkt dobiven ultrazvučnom sintezom; preuzeto i obrađeno iz ref 65.

Osim ultrazvučnih kupelji, neki istraživači su dizajnirali svoju aparaturu za provođenje sonokemijskih sinteza, kao na primjer Dewes i suradnici.⁶⁷ Shema uređaja prikazana je na slici 17, a uređaj je korišten za sintezu zeolita A i proučavanje utjecaja snage ultrazvučnih valova na

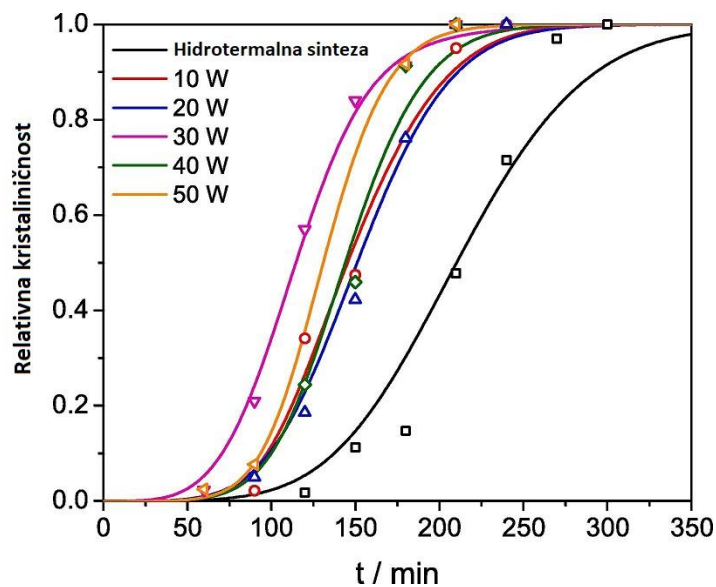
samu sintezu. U reaktor je stavljena reakcijska smjesa istih molarnih omjera kao i u prošlom istraživanju (za izvor silicija korišten je natrijev metasilikat nonahidrat). Reaktor je grijan pri 80 °C, a mješalica je postavljena na 750 okretaja u minuti. Sonosintetska reakcija izvedena je pri frekvenciji od 40 KHz, a snaga ultrazvučnih valova varirana je od 10 W do 50 W. Interval emisije ultrazvučnih valova trajao je 10 minuta, a ukupna sinteza je trajala 90 minuta. Provedena je i kontrolna hidrotermalna reakcija za usporedbu. Na slici 18 vidljiv je dijagram ovisnosti kristaliničnosti produkta o vremenu sinteze gdje se vidi kako produkt kristalizira prije ako se na reakcijsku smjesu djeluje ultrazvučnim valovima. Također je vidljivo kako je kristalizacija najbrža pri snazi ultrazvučnih valova od 30 W što upućuje na postojanje optimalnih uvjeta za provedbu sonokemijske sinteze.



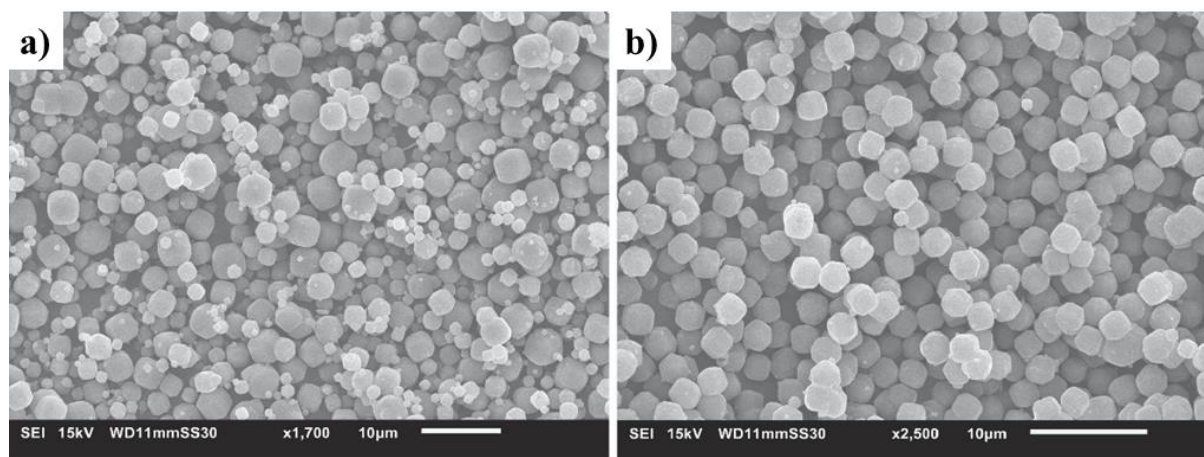
Slika 17. Shema uređaja izrađenog u Dewesovom istraživanju, preuzeto i obrađeno iz ref 67.

Na uzorku dobivenom pri snazi ultrazvučnih valova od 30 W napravljena je BET analiza koja je pokazala kako uzorak ima veću BET specifičnu površinu ($669,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ u usporedbi s $594,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) i volumen pora ($0,24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ u usporedbi s $0,21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) od uzorka dobivenog klasičnom hidrotermalnom sintezom. Pretražnom elektronskom mikroskopijom je također pokazana homogenost veličine čestica dobivenih ultrazvučnom sintezom u usporedbi s onima

dobivenima hidrotermalnom sintezom (slika 19). Ovo istraživanje je pokazalo kako sinteza zeolita A ovisi o snazi ultrazvučnih valova i korištenom pretvaraču.



Slika 18. Dijagram ovisnosti relativne kristaliničnosti produkta o vremenu reakcije; preuzeto i obrađeno iz ref 67.



Slika 19. SEM slike uzoraka sintetiziranih u Dewesovom istraživanju;⁶⁵ a) uzorak dobiven hidrotermalnom sintezom; b) uzorak dobiven ultrazvučnom sintezom pri 30 W; preuzeto i obrađeno iz ref 67.

§ 3. ZAKLJUČAK

Iz prikazanih istraživanja vidljivo je kako je utjecaj sonokemije u sintezi zeolita, bilo potpomognutoj ili direktnoj, značajan.

Uređaji za izvođenje sonokemije su jeftini, lako dostupni i jednostavni za korištenje. Sonokemijske metode skraćuju vrijeme sinteze, što je objašnjeno kavitacijom koja uzorkuje brže nastajanje nukleacijskih centara u većoj količini iz kojih rastu kristali produkta. Povećana količina nukleacijskih centara također utječe na veličinu produkta, koji je, kako je pokazano slikama dobivenima pretražnom elektronskom mikroskopijom u prikazanim istraživanjima, homogenije raspodjele veličine čestica i manjih dimenzija od produkta dobivenog klasičnim sintezama. U nekim slučajevima sonokemijske metode povećavaju kristaliničnost finalnog produkta. BET-analize su pokazale kako takvi produkti imaju veću BET specifičnu površinu i veličinu pora, što poboljšava njihova katalitička i ionsko-izmjenjujuća svojstva.

Sonokemijske metode također imaju i svoje nedostatke. Potpomaganje sinteze ili direktna sinteza zeolita često ovisi o tipu sonokemijskog uređaja. Uvođenje ultrazvučnih valova u reakcijsku smjesu ju može vrlo brzo i nekontrolirano zagrijati, što može negativno utjecati na krajnji produkt ukoliko se temperatura ne regulira. Pretvarači ultrazvučnih valova se brzo troše, a njihova zamjena drugim modelom može utjecati na krajnji produkt. Za preciznija istraživanja kinetike i optimizacije sintetskih uvjeta nerijetko je potrebno dizajnirati vlastitu aparaturu, što je bio slučaj u Dewesovom istraživanju.⁶⁶

Na poslijetku, sonokemija se pokazala vrlo važnim dodatkom u području sinteze zeolita, dajući nove mogućnosti sinteze i ugađanja svojstava zeolitnih materijala.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. S. Askari, S. Miar Alipour, R. Halladj, M. H. D. A. Farahani, *J. Porous Mater.*, **20** (2013) 285–302.
2. C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 663–701.
3. A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, **18** (1756) 120–130.
4. A. Damour, *Ann. Mines*, **17** (1840) 191.
5. H. Eichhorn, *Poggendorf Ann. Phys. Chem.*, **105** (1858) 126.
6. H. de St. Claire-Deville, *Compt. Rend.*, **54** (1862) 324.
7. G. Friedel, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.*, **19** (1896) 94–118.
8. O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr.*, **61** (1925) 125–54.
9. W.H. Taylor, *Z. Kristallogr.*, **74** (1930) 1.
10. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16** (1930) 453.
11. R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64** (1945) 130.
12. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, (1948) 2158.
13. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, U.S. Patent 3,308,069, 1967.
14. R. J. Argauer, G. R. Landolt, U.S. Patent 3,702,886, 1972.
15. E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. L. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **271** (1978) 512.
16. E. M. Flanigen, R. L. Patton, U.S. Patent 4,073,865, 1978.
17. R. H. Daniels, G. T. Kerr, L. D. Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3097.
18. E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37** (1988), 13.
19. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature*, **331** (1988) 698.
20. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990), 988.
21. H. Van. Koningsveld, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170A** (2007) 698–704.
22. W. Lowenstein, *Am. Mineral.*, **39** (1954) 92–96.
23. N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80** (1976) 60–64.
24. E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137** (2001) 11–35.
25. IZA commision on natural zeolites (<https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>) (datum pristupa 3.2.2022.)
26. H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Acta Crystallogr.*, **B43** (1987) 127–132

27. T. Wakihara, T. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 2715–2718.
28. V. M. Georgieva, E. L. Bruce, M. C. Verbraeken, A. R. Scott, W. J. Casteel Jr., S. Brandani, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (2019) 12744–12759.
29. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *J. Colloid Interface Sci.*, **280** (2004) 309–314.
30. C. Martinez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 1558–1580.
31. T. Wakihara, T. Okubo, *Chem. Lett.*, **34** (2004) 276–281.
32. R. L. Bedard u S. Kulprathipanja (ur.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Winheim, 2010., str. 61–82.
33. J. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **168** (2007) 39–103.
34. Y. Gu, X. Wang, Z. Qin, S. Mintova, X. Liu, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **306** (2020) 110437–110457.
35. K. Kanie, M. Sakaguchi, F. Muto, M. Horie, M. Nakaya, T. Yokoi, A. Muramatsu, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **19** (2018) 545–553.
36. N. Hikichi, K. Iyoki, Y. Naraki, Y. Yanaba, K. Ohara, T. Okubo, T. Wakihara, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **284** (2019) 82–89.
37. Z. Liu, T. Wakihara, T. Okubo, *Inorg. Chem. Frontiers*, **6** (2019) 14–31.
38. Y. Jiang, H. Qi, J. Wang, X. Sun, C. Lyu, P. Lu, R. Yang, A. Noreen, C. Xing, N. Tsubaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61** (2022) 1725–1732.
39. W. T. Richards, A. L. Loomis, *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927) 3086–3101.
40. N. N. Gharat, V. K. Rathod, *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Elsevier, 2020., London, str. 1–41.
41. K. S. Suslick, *The Chemistry of Ultrasound, the Yearbook of Science and the Future*, Encycl. Br., Chicago, 1994., str. 138–155.
42. A. Weissler, I. Pecht, M. Anbar, *Science*, **150** (1965) 1288–1289.
43. F. G. Aerstin, K. D. Timmerhaus, H. S. Fogler, *Aiche J.*, **13** (1967) 453–456.
44. P. R. Gogate, A. L. Prajapat, *Ultrason. Sonochem.*, **27** (2015) 480–494.
45. L. H. Thompson, L. K. Daraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 1215–1249.
46. H. B. Ammar, M. Chtourou, M. H. Frikha, M. Trabelsi, *Ultrason. Sonochem.*, **22** (2015) 522–529.
47. N. Gharat, V. K. Rathod, *Ultrason. Sonochem.*, **20** (2013) 900–905.
48. K. O. Ulgen, B. Ozbek, *Process Biochem.*, **35** (2000) 1037–1043.

49. T. J. Mason, *Sonochemistry – a Technology for Tomorrow*, National Highlights of Chemical Science and Technology, London, 1993., 47–50.
50. G. J. Price, *Ultrason. Sonochem.*, **10** (2003) 277–283.
51. A. N. Nikolopoulos, O. Igglessi-Markopoulou, N. Papayannakos, *Ultrason. Sonochem.*, **11** (2004) 183–186.
52. M. F. Mady, A. A. El-Kateb, I. F. Zeid, K. B. Jorgensen, *Ultrason. Sonochem.*, **2013** (2013) 30–33.
53. G. Gao, Y. Han, Z. H. Zhang, *ChemistrySelect*, **2** (2017) 11561–11564.
54. W. Zhao, P. Yan, H. Yang, M. Bahri, A. M. James, H. Chen, L. Liu, B. Li, Z. Pang, R. Clowes, N. D. Browning, J. W. Ward, Y. Wu, A. I. Cooper, *Nat. Synth.*, **1** (2022) 87–95.
55. Y. Gu, *Green Chem.*, **14** (2012) 2091–2128.
56. X. Y. Mu, J. Xu, Y. J. Zhou, Y. L. Li, Y. Liu, X. S. Wang, *Res. Chem. Intermed.*, **41** (2015) 1703–1714.
57. M. Gharib, V. Safarifard, A. Morsali, *Ultrason. Sonochem.*, **42** (2018) 112–118.
58. D. Verma, V. Sharma, G. S. Okram, S. Jain, *Green Chem.*, **19** (2017) 5885–5899.
59. S. Askari, R. Halladj, *Ultrason. Sonochem.*, **19** (2012) 554–559.
60. Y. Wu, X. Ren, J. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **116** (2008) 386–393.
61. A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, **15** (1995) 2–8.
62. I. Güray, J. Warzywoda, N. Bac, A. Sacco Jr, *Microporous Mesoporous Mater.* **31** (1999) 241–251.
63. N. Kumar, O. V. Masloboischikova, L. M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultrason. Sonochem.*, **14** (2007) 122–130.
64. E.-P. Ng, H. Awala, J.-P. Ghoy, A. Vicente, T. Chuan Ling, Y. Hau Ng, S. Mintova, F. Adam, *Mater. Chem. Phys.*, **159** (2015) 38–45.
65. T. Farias, L. C. de Menorvál, O. Picazo, R. Jordán, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **792** (2017) 12032–12041.
66. G. Fagerlund, *Mat. Constr.*, **6** (1973) 239–245.
67. R. M. Dewes, H. Ramirez Mendoza, M. Valdez Lancinha Pereira, C. Lutz, T. Van Gerven, *Ultrason. Sonochem.*, **82** (2022) 105909–105932.