

ÚVOD

Keď v roku 1756 švédsky mineralóg F.A. Cronstedt opísal ako prvý nový minerál (stilbit), ktorý nazval všeobecne zeolit a ktorý objavil v dutinách bazaltov a vulkanických hornín v medenej bani vo Svappavari, nikto nepredpokladal, že za približne 200 rokov okrem spektakulárnych kryštálov s dekoratívnymi vlastnosťami nadobudne zeolit komerčný význam nebývalých rozmerov. Až v 40. rokoch 20. stor., keď britský prof. R.M. Barrer uverejnil takmer pionierske práce s teoreticko-kvalitatívnym opisom iónovýmenných, dehydratačných a sorpčných vlastností prírodných zeolitov (chabazitu) v prostredí plynov, bol výskum zeolitov povýšený na kvalitatívne novú, vedeckú úroveň. Barrer súčasne poukázal na jednoduchosť syntézy nových druhov zeolitov, dovtedy v prírode neobjavených pri zvýšenej teplote, salinite a tlaku v laboratórnych autoklávoch.

Dramatický pokrok vo vývoji nízkoteplotných hydrotermálnych syntéz nastal potom v 50. rokoch, pravdepodobne zásluhou R.M. Milтона z Union Carbide v USA, čo neskôr podnietilo veľmi lukratívny biznis so zeolitmi ako molekulovými sitami, predovšetkým pre sušenie plynov. V 60. rokoch minulého storočia získali takmer nezastupiteľné miesto v katalýze, čo následne iniciovalo intenzívny geologický prieskum a ďalšie objavy ložiskových akumulácií prírodných zeolitov prevažne sedimentárneho pôvodu. Pozoruhodný úspech pri medzinárodnej koordinácii a výskume prírodných zeolitov sa pripisuje od vtedy tiež prof. F.A. Mumptonovi z Brockport College, New York (USA).

Zvýšenie výťažnosti pri krakovaní ropných uhl'ovodíkov pomocou acido-katalytického účinku zeolitov znamená v súčasnosti obzvlášť v USA úspory miliardy dolárov ročne. Keď medzinárodná blokáda Nemecka počas I. sv. vojny spôsobila kritický nedostatok uhl'ovodíkových palív v krajine, domáca vedecká komunita vyvinula tzv. Fischer-Tropsch proces (FTP), pomocou ktorého boli tieto látky vyrábané zo syntézneho plynu (CO a H₂). CO je možné získavať z akéhokoľvek substrátu ako uhlie, plasty, biomasa, zemný plyn, pričom hlavným produktom FTP je metanol, ktorý možno v súčasnosti účinne prekonvertovať na vysokooktánové palivo pomocou vysokokremičitých zeolitových ZSM (Zeolite Socony Mobile) katalyzátorov. Táto premena je známa pod označením MTG (methanol to gasoline). Preto krajiny trpiace na nedostatok ropy vyrábajú motorové benzíny tiež z uhlia (Južná Afrika), zemného plynu (Nový Zéland) alebo plastov a biomasy (Brazília). Od roku 1970 nahrádzajú syntetické zeolity NaA, NaX a NaP polyfosfáty aj v detergentoch, kde znižujú

tvrdosť vody odstránením katiónov vápnika a horčíka. Zeolity sú metastabilné produkty hydrotermálnych premien najmä vulkanických popolov, skiel a amorfných hlinitokremičitanových gélov a môžu postupne alterovať až na stabilný analcim, živce, sľudy príp. montmorillonit. Na základe hlbokých ropných vrtov (cca 2000 m), pri zonácii ktorých sa vyskytli početné druhy prírodných zeolitov (chabazit, thomsonit, skolecit, stilbit, mordenit, heulandit, laumontit) existujú dokonca hypotézy o pravdepodobnej katalýze bielkovín práve pomocou prírodných zeolitov, ktoré mohli generovať potrebné proteínové prekurzory pre vznik života na Zemi.

Zeolity majú trojrozmernú priestorovú štruktúru vytvorenú z primárnych AlO_4^{5-} a SiO_4^{4-} tetraédrov vzájomne pospájaných do komplexných polyédrov. Ich kryštalografická klasifikácia bola navrhnutá na základe opakujúcich sa subštruktúrnych útvarov tzv. sekundárnych štruktúrnych jednotiek (sbu). Z 23 základných sbu jednotiek a terciárnych štruktúrnych útvarov (sodalit, cancrinit) možno doposiaľ vytvoriť 67 prírodných a 213 syntetických zeolitov. Topológia klinoptilolitu, zeolitu hojne zastúpeného aj na Slovensku, je vytvorená zo 4- a 5-členných kruhov tetraédrov v paralelných vrstvách, ktoré tvoria kolmo na seba 8- a 10-členné kruhy tetraédrov (charakteristické dutiny, sbu 4-4=1). V zmysle IUPAC a IZA nomenklatúry patrí klinoptilolit pod štruktúrny typ HEU. Periodicitu HEU-štruktúry zeolitov vytvárajú podľa najnovšej IZA klasifikácie stavebné T9 – jednotky (v zmysle pôvodnej verzie T4 kruhy, teda D4R sbu s dodatočným premostením ďalšieho T-atómu t.j. spomínané sbu 4-4=1). Paralelné reťazce takýchto útvarov fúzujú, čím sa medzi nimi vytvárajú T4 a T5 kruhy tetraédrov. IZA vytvorila doposiaľ systém 2013 typov topografických štruktúr zeolitov (v súčasnosti je klasifikácia odlišná). Keďže syntetické zeolity podliehajú pri nízkych pH roztokov ($pH < 3$) hydrolýze a elúcii hliníka zo skeletu, najmä typy A a X, ktoré boli pripravené pri pH 12 až 13, hospodárska prax začala využívať už v minulom storočí najmä prírodný klinoptilolit. Dôvodom bola aj neporovnateľne nižšia cena a vyššia tepelná a kyselinová odolnosť. V literatúre v posledných rokoch veľmi často uvádzaná mezopórovitá organosilika, ktorá je v porovnaní so zeolitmi amorfná, hydrotermálne a mechanicky nestabilná a neprejavuje molekulovo – sitové vlastnosti, je pre technickú prax tiež cenovo nedostupná. Z tohto dôvodu je výraznejšie zhodnotenie klinoptilolitu pre ochranu vôd opodstatnené.

autorka