



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų adsorbacinės ir
katalizinės savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Marija Batutytė

Projekto autorė

asist. dr. Andrius Jaskūnas

Vadovas

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų adsorbcinės ir katalizinės savybės

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Marija Batutytė

Projekto autorė

asist. dr. Andrius Jaskūnas

Vadovas

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Marija Batutytė

Variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų adsorbcinės ir katalizinės savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Marija Batutytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
doc. dr. V. Kitrytė-Syrpa

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-23, 2024-05-15

2024 m. kovo mėn. 18 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų adsorbcinės ir katalizinės savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai Darbo tikslas – pagaminti variu pakeistus aliumofosfatų ceotipus, ištirti jų adsorbcines savybes bei katalizinį aktyvumą lakaus organinio junginio – propilacetato – visiško oksidavimo reakcijoje.

Darbo uždaviniai:

1. parinkti tinkamas sąlygas variu pakeistų ceotipų sintezei;
2. ištirti pagamintų ceotipų adsorbcines savybes chromo jonams, apskaičiuoti adsorbcijos kinetikos ir pusiausvyros parametrus;
3. ištirti pagamintų variu pakeistų ceotipų katalizatorių aktyvumą propilacetato visiško oksidavimo reakcijose;
4. identifikuoti šalutinėse reakcijose susidaranti tarpinius junginius ir nustatyti visiško katalizinio oksidavimo mechanizmą;
5. išrinkus efektyviausią katalizatorių pateikti principinę technologinę schemą, skirtą oro valymui nuo propilacetato.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanos 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas asist. dr. Andrius Jaskūnas 2024-03-04
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)

Užduotį gavau: Marija Batutytė 2024-03-04
(studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Batutytė Marija. Variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų adsorbcinės ir katalizinės savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovas asist. dr. Andrius Jaskūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Chemijos inžinerija, Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: aliumosfosfatai, adsorbentai, ceotipas, ceolitas.

Kaunas, 2024. 65 p.

Santrauka

Magistro baigiamajame darbe nagrinėjamos variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų adsorbcinės ir katalizinės savybės. Mikrobangų hidroterminės sintezės būdu pagaminti variu pakeisti aliumofosfatų ceotipai $\text{AlPO}_4\text{-5-Cu(NO}_3)_2$ ir $\text{AlPO}_4\text{-5-CuO}$, išlaikant 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 0,05 CuO : 225 H_2O molinį santykį.

Naudojantis rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu, patvirtinamas $\text{AlPO}_4\text{-5}$ kristalų susidarymas, o apskaičiavus kristalinės gardelės parametrus, pagrindžiamas izomorfinis vario įsiterpimas į aliumofosfato struktūrą.

Ištirtos pagamintų ceotipų adsorbcinės savybės chromo jonams ir apskaičiuoti pagrindiniai adsorbcijos pusiausvyros ir kinetikos parametrai. Gautus eksperimentinius duomenis geriausiai aprašo Freundlichio (visų adsorbentų determinacijos koeficientas R^2 artimas 1) ir pseudo – antrojo laipsnio modeliai.

Variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų katalizinis aktyvumas ištirtas vykdant propilacetato visiško oksidavimo reakciją. Geresnėmis katalizinėmis savybėmis pasižymi $\text{AlPO}_4\text{-5-Cu(NO}_3)_2$ ceotipas – veikiant šiam katalizatoriui, 300 C° propilacetato konversijos laipsnio vertė lygi net 98 %, o visiško oksidavimo reakcijos produkto CO_2 išeiga lygi 812 mg/g_{kat}.

Parinktas efektyviausias katalizatorius - $\text{AlPO}_4\text{-5-Cu(NO}_3)_2$ ir pateikta technologinė schema, skirta oro valymui nuo propilacetato.

Batutytė Marija. Adsorptive and Catalytic Properties of Copper Doped Aluminophosphate Zeotypes. Master's final project / supervisor asist. dr. Andrius Jaskūnas; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology.

Study field and area (study field group): Chemical Engineering, Engineering Sciences.

Keywords: aluminophosphates, adsorbents, zeotype, zeolite.

Kaunas, 2024. 65 pages.

Summary

The master's thesis examines various adsorptive and catalytic properties of modified aluminum phosphate zeotypes. AIPO-5-Cu(NO₃)₂ and AIPO-5-CuO zeotypes of copper substituted aluminum phosphates produced by microwave hydrothermal synthesis, maintaining the molar ratio of 1 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : 0.8 TEA : 0.05 CuO : 225 H₂O.

A useful method of X-ray diffraction analysis confirms the formation of AIPO-5 crystals, and the calculation of crystal lattice parameters substantiates the isomorphic intercalation of copper into the structure of aluminum phosphate.

The adsorption properties of the produced zeotypes for chromium ions were investigated and the main parameters of adsorption equilibrium and kinetics were calculated. The obtained experimental data are best described by Freundlich (the coefficient of determination R² of all adsorbents is close to 1) and pseudo - second order models.

The catalytic activity of copper-substituted aluminum phosphate zeotypes was investigated in the complete oxidation reaction of propyl acetate. Better catalytic properties with the catalyst AIPO-5-C(NO₃)₂ - when the catalyst is active, the value of the degree of conversion of propyl acetate at 300 C° is as high as 98%, and the CO₂ yield of the complete oxidation reaction product is 812 mg/g_{cat}.

The most effective catalyst - AIPO-5-Cu(NO₃)₂ - was selected and a technological scheme for air purification from propyl acetate was presented.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Aliumofosfatai	13
1.1.1. Raida.....	13
1.1.2. Klasifikacija.....	14
1.1.3. Struktūra	15
1.1.4. Savybės.....	16
1.1.5. Panaudojimas.....	17
1.1.6. Sintezė	18
1.1.7. Metalais pakeisti aliumofosfatai.....	20
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....	23
2.1. Medžiagos ir metodai	23
2.1.1. $AlPO_4-5$ ceotipo sintezė	23
2.1.2. Variu pakeisto $AlPO_4-5$ ceotipo sintezė	26
2.1.3. Aliumofosfatų struktūros nustatymas.....	27
2.1.4. Priedo įterpimo į $AlPO_4-5$ vertinimas	27
2.1.5. Adsorbcijos tyrimas.....	28
2.1.6. Katalizinio aktyvumo tyrimas	33
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	34
2.2.1. Aliumofosfatų sintezė.....	34
2.2.2. Medžiagos charakterizavimas	35
2.2.3. Priedo įterpimo įvertinimas	37
2.2.4. Adsorbcijos pusiausvyra ir kinetika	39
2.2.5. Katalizinis aktyvumo tyrimas.....	47
3. Inžinerinė dalis.....	50
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	52
4.1. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės	52
4.2. Pavojingumo, atsargumo frazės ir įspėjamieji ženklai	52
4.3. Pirmosios pagalbos priemonių duomenys	54
4.4. Priešgaisrinių priemonių duomenys	56
Išvados	60
Literatūros sąrašas	61
Priedai.....	66
1 priedas. Fizikinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas	66
2 priedas. Fizinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas	67
3 priedas. Cheminių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas	68
4 priedas. Biologinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas.....	70
5 priedas. Ergonominių ir psichosocialinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas	71
6 priedas. Adsorbcijos kinetinės kreivės pseudo-pirmojo laipsnio lygties koordinatėse	72
7 priedas. Adsorbcijos kinetinės kreivės pseudo-antrojo laipsnio lygties koordinatėse	73

8	priedas. Adsorbcijos kinetinės kreivės Elovičiaus lygties koordinatėse	74
---	--	----

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Aliumofosfatų struktūrų tipai	14
2 lentelė. Pagrindinių aliumofosfatų sintezės būdų palyginimas	20
3 lentelė. Skaičiavimo rezultatai	27
4 lentelė. 200 ml tūrio Cr^{3+} tirpalams sudaryti reikalingi chromo (III) nitrato kiekiai	29
5 lentelė. Sintezės produktai	34
6 lentelė. Aliumofosfatinių medžiagų kristalinės gardelės parametrai	39
7 lentelė. Adsorbcijos pusiausvyros izotermų modelių parametrai	41
8 lentelė. AlPO-5 adsorbcijos kinetikos modelių parametrai.....	44
9 lentelė. AlPO-5-Cu(NO ₃) ₂ adsorbcijos kinetikos modelių parametrai	45
10 lentelė. AlPO-5-CuO adsorbcijos kinetikos modelių parametrai.....	46
11 lentelė. Naudotų medžiagų pavojingumo, atsargumo frazės ir įspėjamieji ženklai.....	53
12 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų pirmosios pagalbos priemonių duomenys	55
13 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų numatytos priešgaisrinės priemonės.....	57

Paveikslų sąrašas

1 pav. Aliumofosfato struktūra [4].....	13
2 pav. Aliumofosfatų fragmentai	15
3 pav. AlPO ₄₋₅ struktūros projekcijos [11].....	15
4 pav. SEM nuotraukos, atspindinčios skirtingus AlPO ₄₋₅ morfologijos tipus.....	16
5 pav. Adsorbcijos procesas	17
6 pav. I įsiterpimo mechanizmas [4]	21
7 pav. II įsiterpimo mechanizmas [4].....	22
8 pav. III įsiterpimo mechanizmas [4]	22
9 pav. Katalizinės oksidacijos stendo principinė-technologinė schema.	34
10 pav. AlPO ₄₋₅ ir AlPO ₄₋₅ etalono RSDA palyginimas	35
11 pav. Skirtingų molinių santykių AlPO-5-CuO palyginimas	36
12 pav. Skirtingų molinių santykių AlPO-5-Cu(NO ₃) ₂ palyginimas.....	37
13 pav. Gryno AlPO ₄₋₅ , AlPO ₄₋₅ – 0,05 CuO ir AlPO ₄₋₅ – 0,05 Cu(NO ₃) ₂ RSDA palyginimas ...	38
14 pav. Cr ³⁺ adsorbcijos pusiausvyros izotermos	40
15 pav. Adsorbcijos izotermos Lengmiūro lygties koordinatėse	43
16 pav. Adsorbcijos izotermos Freundlich'o lygties koordinatėse	43
17 pav. Adsorbcijos izotermos Temkino lygties koordinatėse	43
18 pav. Adsorbcijos izotermos D – R lygties koordinatėse	43
19 pav. Adsorbcijos kinetinės kreivės.....	44
23 pav. Pilna propilacetato katalizinės oksidacijos reakcija	47
24 pav. Lygiagrečiai nuoseklūs propilacetato katalizinio oksidavimo produktų mechanizmai.....	48
25 pav. Katalizinės propilacetato oksidacijos produktų kiekių bei konversijos laipsnio priklausomybės nuo temperatūros	49
26 pav. Oro valymo nuo propilacetato technologinė schema	50

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

Asist. – asistentas;

Doc. – docentas;

Lekt. – lektorius;

Prof. – profesorius;

AIPO – aliumofosfatai;

LOJ – lakieji organiniai junginiai;

RSDA – rentgeno spindulių difrakcinė analizė;

SNA – struktūrą nukreipiantys agentai.

Ivadas

Sparčiai intensyvėjant pramonei vis dažniau susiduriama su aplinkosauginėmis problemomis, kurios globaliai ir neigiamai veikia ne tik aplinką, bet ir žmogaus sveikatą. Pastaruoju metu ypač intensyvėja aplinkos tarša, kurią sukelia pramonės ir transporto sektorių vykdomos veiklos metu sugeneruotos kietųjų dalelių ir lakiųjų organinių junginių emisijos.

Nuolatinis efektyvių bei tvarių aplinkosauginių problemų sprendimų ieškojimas skatina daugiau dėmesio skirti pažangių medžiagų tyrimams. Vienos tokių – aliumofosfatai – tai mikroporingų medžiagų klasei priklausančios medžiagos, sudarytos iš aliuminio, fosforo ir deguonies. Atrastos atsitiktinai, dabar šios medžiagos yra sistemingai tiriamos pritaikymui įvairiose srityse.

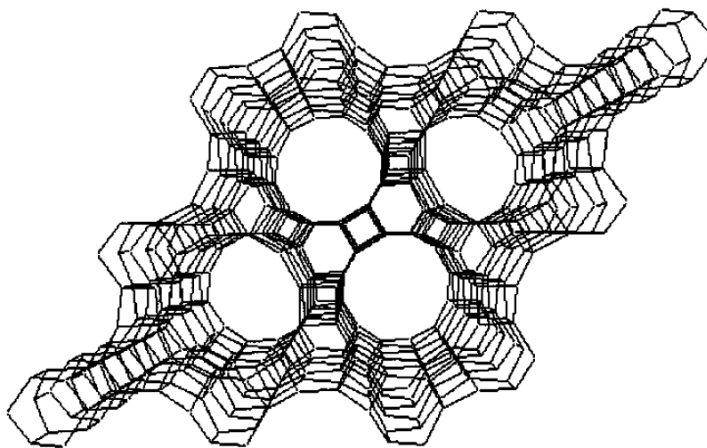
Kiekvienas aliumofosfatų tipas turi unikalią kristalinę struktūrą su specifiniu porų dydžiu ir geometrija, o tai lemia skirtingas medžiagos savybes bei pritaikymą. Dėl savo terminio ir cheminio stabilumo bei reguliuojamo porų dydžio aliumofosfatai puikiai tinka adsorbcijos ir katalizės procesams vykdomiems pramonėje bei aplinkosaugoje. Šių išskirtinių medžiagų funkcionalumą dar labiau padidina galimybė keisti jų struktūrą, į pastarąją įterpiant pereinamąjį metalą, pavyzdžiui varį, geležį, kobaltą ar cinką. Tokia modifikacija sudaro sąlygas papildomų aktyviųjų centrų atsiradimui struktūroje, todėl pagerėja tokios medžiagos savybės kaip adsorbcijos pajėgumas bei katalizinis aktyvumas, kurios užima svarbų vaidmenį sprendžiant efektyvių sprendimų reikalaujančias aplinkos taršos problemas, tokias kaip vandens ir oro tarša.

Šiame darbe išsamiai analizuojama literatūra, tirianti aliumofosfatus ir parenkamos tinkamos sintezės sąlygos šių medžiagų gamybai. Siekiant ištirti susintetintų aliumofosfatų savybes, gautiems produktams atliekami adsorbcijos bei katalizės tyrimai, o remiantis gautais katalizės tyrimų rezultatais pateikiama oro valymo nuo propilacetato technologinė schema.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Aliumofosfatai

Aliumofosfatai, dar dažnai trumpinami AIPO, yra neorganinės kristalinės medžiagos, sudarytos iš aliuminio, fosforo ir deguonies [1]. AIPO yra labai artimi ceolitams – abu yra kristalinės porėtos medžiagos, tačiau skiriasi savo chemine sudėtimi ir specifiniais jų struktūrose esančiais elementais. Ceolitai sudaryti iš silicio, aliuminio ir deguonies, o aliumofosfatų sudėtyje silicis yra pakeistas fosforu. Tai atskiria aliumofosfatus nuo tradicinių ceolitų, todėl jų panašumams ir skirtumams pabrėžti aliumofosfatai pradėti vadinti ceotipais (angl. *zeotypes*) – į aliumosilikatų struktūrą panašias medžiagas, bet išsiskiriančias savo chemine sudėtimi [10]. Be AIPO, ceotipų pogrupiui dar priklauso tokie junginiai kaip galofosfatai, cinkofosfatai, borosilikatai ir galogermanatai. Dėl savo universalumo, įvairovės ir pritaikomumo galimybių didžiausio mokslininkų susidomėjimo yra sulaukę būtent aliumofosfatai [2,3]. Toliau bus nagrinėjama šių nepaprastų medžiagų raida, klasifikacija, struktūra, savybės ir taikymas praktikoje.



1 pav. Aliumofosfato struktūra [4]

1.1.1. Raida

Pirmoji aliumofosfatų sintezė priskiriama septintojo dešimtmečio pabaigoje J. N. Armor ir L. B. Sand vadovaujamai tyrimų grupei. Bandydami sintetinti ceolitus, jie atsitiktinai atrado aliumofosfatus. Iš pradžių AIPO buvo laikomi priemaišomis arba šalutiniais produktais ceolitų sintezėje. Tačiau mokslininkai greitai pripažino jų unikalias savybes ir galimus pritaikymus [5].

20 amžiaus antroje pusėje aliumofosfatai įgavo komercinį pritaikymą įvairiose pramonės šakose, įskaitant naftos perdirbimą, dujų atskyrimą ir panaudojimą aplinkosaugos reikmėms. Dėl savo cheminių ir terminių savybių, selektyvumo, panaudojimo kaip katalizatorių, adsorbentų ir

molekulinių sietų aliumofosfatų naudojimas pramoniniuose procesuose sparčiai augo. Aliumofosfatai iki šiol yra plačiai tyrinėjami ir naudojami heterogeninei katalizei, dujų atskyrimui bei adsorbciniams procesams vykdyti [6,7].

1.1.2. Klasifikacija

Aliumofosfatai klasifikuojami pagal tipus, kurie padeda nustatyti ir sistemingai tirti šias pažangias medžiagas. Tipai paprastai nurodo konkrečias junginio struktūras ar topologijas ir yra identifikuojami raidiniais bei skaitiniais ženklais, pvz., $AlPO_4-5$ arba $AlPO_4-34$, nurodant skirtingą aliuminio, fosforo ir deguonies atomų išsidėstymą kristalinėje sistemoje. Bendra aliumofosfatų formulė – $AlPO_4-n$ (n – konkretus aliumofosfatas pagal struktūros tipą) [7].

Kiekvienas $AlPO$ tipas turi unikalią struktūrą su specifiniu porų dydžiu ir geometrija, o tai lemia skirtingas medžiagos savybes bei pritaikymą. Konkrečiam tipui gauti taikomi skirtingi sintezės metodai, ir atsižvelgiama į tai, kokie reikalavimai yra išskelti galutiniam produktui [2,8].

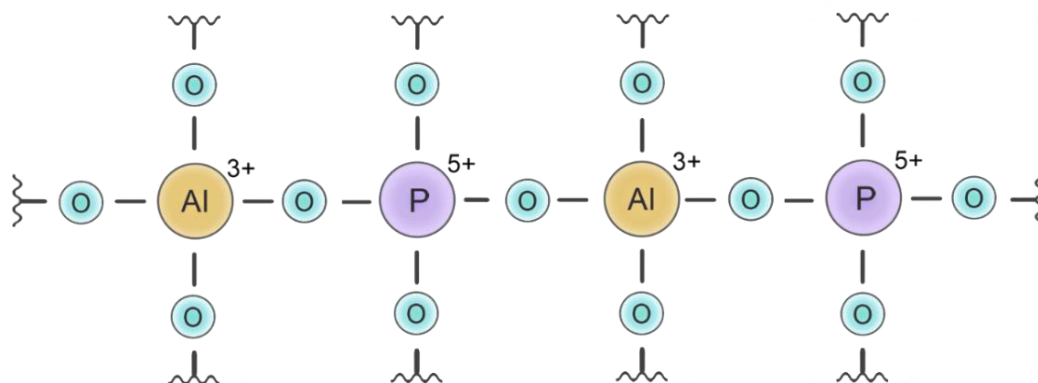
Dalis aliumofosfatų ceotipų struktūrų tipų matomi lentelėje. Vis tik plačiausiai tyrinėjami yra šie aliumofosfatų ceotipai: $AlPO_4-5$, $AlPO_4-8$, $AlPO_4-11$, $AlPO_4-18$, $AlPO_4-34$ bei $AlPO_4-41$ [2].

1 lentelė. Aliumofosfatų struktūrų tipai

AlPO struktūros tipas	Porų dydžio klasifikacija	Porų skersmuo, nm
$AlPO_4-5$	Didelės	0,7
$AlPO_4-8$	Labai didelės	1,3
$AlPO_4-11$	Vidutinės	0,6
$AlPO_4-14$	Mažos	0,4
$AlPO_4-18$	Mažos	0,4
$AlPO_4-20$	Vidutinės	0,5
$AlPO_4-21$	Mažos	0,4
$AlPO_4-22$	Mažos	0,4
$AlPO_4-25$	Vidutinės	0,6
$AlPO_4-34$	Mažos	0,4
$AlPO_4-35$	Mažos	0,4
$AlPO_4-41$	Vidutinės	0,6

1.1.3. Struktūra

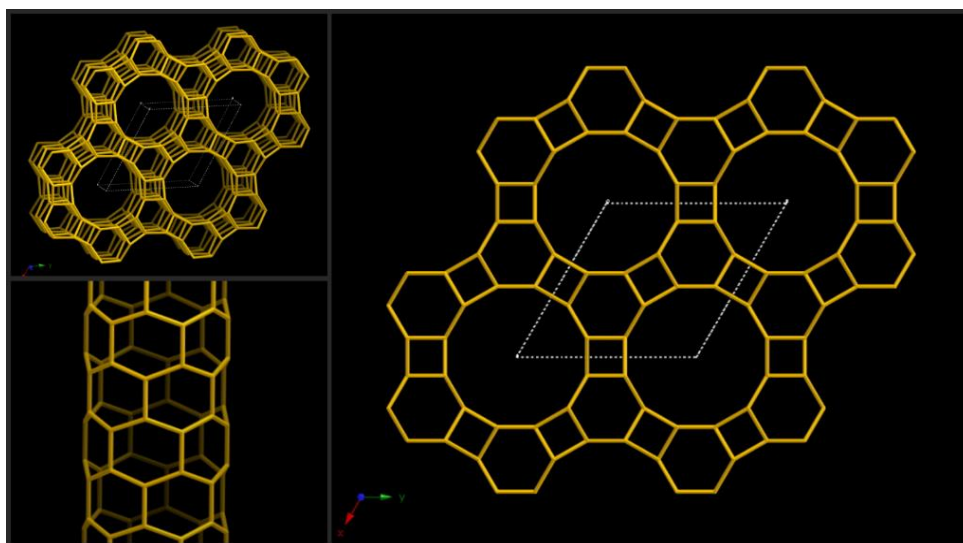
Aliumofosfatų kristalinę struktūrą sudaro aliuminio, fosforo ir deguonies atomai, tarpusavyje sujungti per bendrus tetraedrų kampus, taip sudarant porėtą kanalų tinklą. Ši unikali kompozicija išskiria juos iš kitų porėtų medžiagų [2, 6].



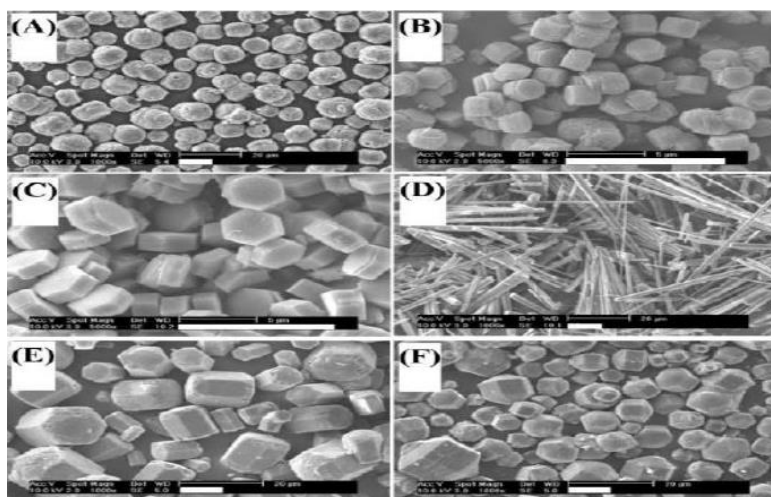
2 pav. Aliumofosfatų fragmentai

Kaip pavyzdys, nagrinėjama $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ceotipo struktūra:

Kristalinė $\text{AlPO}_4\text{-5}$ struktūra yra neutrali ir susideda iš pasikartojančių P ir Al tetraedrų su cilindrinėmis 12 žiedų poromis, kurių skersmuo 0,73 nm, o poras jungia deguonies atomai [9]. 3 paveiksle pavaizduotos tipinės $\text{AlPO}_4\text{-5}$ struktūros su 12 žiedų kanalu. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ turi skirtingas morfologijas, pvz., plokštelinę, sferinę, statinę, prizminę, koloną ir strypinę (4 pav.) Šie morfologijų skirtumai priklauso nuo sintezės procedūros ir sąlygų, ypač nuo kaitinimo metodo ir struktūrą nukreipiančio agento (SNA) tipo. Labai svarbu kontroliuoti kristalų dydį ir morfologiją, kad gautas produktas atitiktų pageidaujamo taikymo poreikius [10].



3 pav. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ struktūros projekcijos [11]



4 pav. SEM nuotraukos, atspindinčios skirtingus $\text{AlPO}_4\text{-5}$ morfologijos tipus.

(A) sferinis, (B) šešiakampės prizmės, (C) šešiakampės plokštelinės, (D) šešiakampės strypinės, (E) šešiakampės prizmės, (F) šešiakampių statinių [9]

1.1.4. Savybės

Kadangi aliumofosfatai yra plati neorganinių medžiagų klasė, kiekvieno jų konkretaus tipo savybės gali šiek tiek skirtis priklausomai nuo tokių veiksnių kaip sudėtis, struktūra, sintezės metodas ir apdorojimo sąlygos. Skyriuje pateikiamos pagrindinės fizikinės ir cheminės savybės, kuriomis pasižymi AlPO.

Fizikinės:

- išvaizda ir kvapas – aliumofosfatai įprastai būna bekvapė, baltos spalvos miltelių pavidalo kietą medžiaga [12].
- porėtumas – AlPO turi mikroporines (porų skersmuo mažesnis nei 2 nm) struktūras, dėl kurių ženkliai padidėja paviršiaus plotas. Ši aliumofosfatų savybė turi kritinę reikšmę jų elgsenai dujų atskyrimo, katalizėje ir adsorbicijoje [12].

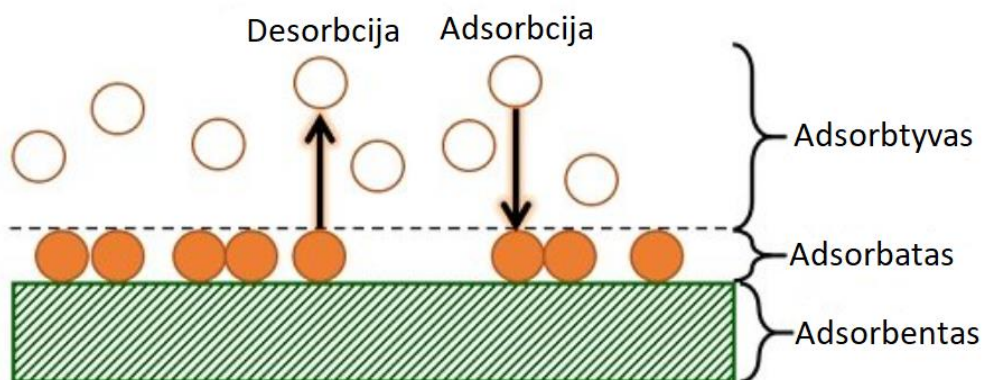
Cheminės:

- tirpumas – dėl stipraus kovalentinio ryšio ir polinių funkcinių grupių nebuvimo aliumofosfatai paprastai netirpsta vandenyje ir daugumoje organinių tirpiklių [13].
- terminis stabilumas – junginiai turi gerą terminį stabilumą, todėl jie puikiai tinkami naudoti procesams, vykstantiems aukštoje temperatūroje. Aliumofosfatai paprastai gali atlaikyti aukštesnę nei 500°C temperatūrą, dažnai iki 700°C ar dar aukštesnę temperatūrą be reikšmingo skilimo ar struktūrinių pažeidimų. Šis aukštas terminis stabilumas siejamas su stipriomis kovalentinėmis jungtimis, susidariusiomis tarp aliuminio, fosforo ir deguonies atomų kristalinėje struktūroje [14].

- cheminis stabilumas – aliumofosfatai pasižymi geru cheminiu stabilumu įvairiomis sąlygomis, įskaitant aukštą temperatūrą ir rūgštinę ar bazinę aplinką. Tačiau tam tikros sąlygos, pvz., itin stiprių rūgščių ar šarmų poveikis, gali sukelti medžiagos degradaciją arba struktūrinius pokyčius. Manoma, kad cheminį AlPO stabilumą nulemia jų struktūrų neutralumas [15].
- struktūros neutralumas – dėl vienodo aliuminio ir fosforo santykio struktūroje, kur vyrauja AlO_2^- ir PO_2^+ fragmentai, kristalinės aliumofosfatų struktūros neturi krūvio, todėl AlPO yra mažai hidrofiliški ir gali adsorbuoti nepolines dujas, tokias kaip CO_2 . Tačiau aliumofosfatai suteikia galimybę juos įkrauti neigiamai iki tam tikros ribos ir panaudoti jas kaip hidrofilines medžiagas rūgštinėje katalizėje [16].

1.1.5. Panaudojimas

- adsorbicija – aliumofosfatai pasižymi puikiomis adsorbicinėmis savybėmis dėl jų porėtos struktūros ir didelio paviršiaus ploto. AlPO gali selektyviai adsorbuoti molekules pagal dydį, formą ir poliškumą, todėl jie yra naudingi dujoms ir skysčiams atskirti ir išvalyti [17]. Aliumofosfatų struktūros tipų įvairovė padidina reakcijų selektyvumą ir sumažina šalutinių reakcijų tikimybę, kadangi parinktas atitinkamos struktūros ceotipas gali adsorbuoti tik konkrečius produktus. Adsorbicija aliumofosfatais aplinkosaugoje naudojama siekiant pašalinti teršalus iš oro ir vandens. AlPO adsorbuoja ir kataliziškai skaido kenksmingas dujas, tokias kaip lakieji organiniai junginiai (LOJ), azoto oksidai (NO_x) ir sieros junginiai. Be to, šie adsorbentai taip pat naudojami nuotekų valymo procesuose, siekiant pašalinti sunkiuosius metalus ir organinius teršalus [18]. Pastaruoju metu AlPO pradėti naudoti ir CO_2 surinkimui, mat anksčiau tam tikslui naudojami baziniai amino junginiai kėlė eksploatacinių ir perdirbimo iššūkių. CO_2 ir kitų nepolinių dujų surinkimui naudojami aliumofosfatai turi neutraliai įkrautą struktūrą, o būtent tai ir įgalina šias nepaprastas medžiagas vykdyti nepolinių dujų adsorbiciją [19].



5 pav. Adsorbicijos procesas

- katalizė – aliumofosfatai su pereinamųjų metalų priedais įgauna *Brønsted* rūgštingumą ir dėl to yra plačiai naudojami kaip rūgštiniai katalizatoriai daugelyje cheminių reakcijų, kadangi struktūroje esantys protonai gali būti pakeisti kitais reakcijoje esančiais katijonais [8]. Aliumofosfatinį katalizatorių, pasibaigus reakcijai, lengva atskirti (heteroatomais pakeisti aliumofosfatų ceotipai – katalizatoriai – nesimaišo su reakcijos mišiniu arba formuoja suspensiją) [20]. Be to, nufiltruoti katalizatoriai yra nesunkiai išvalomi nuo nereikalingų katijonų ir gali būti perdirbami tolimesniam naudojimui, kadangi katalizinės reakcijos metu aliumofosfatų ceotipai netenka tik protonų. Taigi, ypatinga aliumofosfatų struktūrų tipų įvairovė, jų selektyvumas, atskyrimas ir pakartotinis naudojimas daro juos vertingais katalizatoriais naftos chemijos rafinavimui, smulkiai cheminei sintezei ir aplinkos apsaugos procesams [21].

1.1.6. Sintezė

Sintezėje naudojami reagentai

Aliumofosfatų sintezė reikalauja kelių pagrindinių reagentų ir sąlygų, kad būtų galima kontroliuoti norimų kristalų ir porų struktūros susidarymą. Pagrindiniai reagentai, naudojami AlPO sintezėje yra šie:

- aliuminio šaltinis – įprastai aliuminio šaltiniai būna naudojami aliuminio hidroksidas, aliuminio chloridas, aliuminio nitratas arba aliuminio izopropoksidas [22].
- fosforo šaltinis – dažniausiai naudojama gryna, 85% fosforo rūgštis, bet pasitaiko ir organinių fosforo junginių, tokių kaip fosforo rūgšties esteriai, naudojimas [22].
- struktūrą nukreipiantis agentas (angl. structure directing agent) – yra molekulės arba jonai, padedantys formuoti specifinėms kristalų struktūroms medžiagose. Aliumofosfatų sintezės metu struktūrą nukreipiantys agentai leidžia sumažinti skirtingų kristalinių junginių mišinio gavimo tikimybę bei kontroliuoti porų formą, dydį. AlPO sintezėje skirtingiems struktūros tipams gauti dažniausiai naudojami organiniai struktūrą nukreipiantys agentai (toliau SNA), tokie kaip dietilaminas (DEA), trietilaminas (TEA), tripropilaminas (TPA) ar trimetilaminas (TMA) [23].
- tirpiklis – tirpikliai naudojami reagentams ištirpinti ir sintezės procesui palengvinti. Kaip tirpiklis dažniausiai naudojamas vanduo, tačiau, atsižvelgiant į konkrečias sintezės sąlygas, gali būti naudojami ir kiti tirpikliai, tokie kaip alkoholiai ar organiniai tirpikliai [24].

Sintezės būdai

Aliumofosfatų (AlPO_{4-n}) sintezė paprastai apima metodus, kurių metu aliuminio ir fosforo šaltiniai reaguoja esant aukštai temperatūrai ir slėgiui (tai leidžia sintetinti aukštos kokybės kristalines

struktūras), dalyvaujant struktūrą nukreipiančiam agentui. Po sintezės SNA paprastai pašalinamas, kad susidarytų porėta aliumofosfatinės medžiagos struktūra. Tai pasiekama kaitinant arba ekstrahuojant tirpikliais [25].

Aliumofosfatai gali būti sintetinami naudojant įvairius metodus, kurių kiekvienas turi savo privalumų ir apribojimų.

Dažniausiai AIPO naudojami sintezės būdai yra šie:

- hidroterminis – hidroterminės sintezės metu palaikomas slėgis ir aukštesnė nei aplinkos temperatūra, o neorganinių medžiagų sintezės reakcijos vykdomos vandenyje. Pradinių medžiagų mišinys, atitinkamai didinant slėgį, vandens terpėje nerūdijančio plieno autoklave yra kaitinamas aukščiau vandens virimo temperatūros. Lyginant su kitais AIPO sintezės metodais, hidroterminė sintezė išsiskiria tuo, jog ją galima vykdyti žemesnėje temperatūroje ir nenaudoti kenksmingų organinių tirpiklių [26].
- solvoterminis – šiuo būdu sintezės reakcija vyksta organiniame tirpiklyje esant aukštai temperatūrai ir slėgiui [27].
- mikrobangų hidroterminis – sintezė vykdoma mikrobangų reaktoriuje, kuriame elektromagnetinės bangos veikia pradinių medžiagų tirpalą. Mikrobangos, veikdamos tirpikliuose esančias polines molekules, sukelia jų vibraciją ir dėl to atsiradęs terminis efektas skatina cheminių reakcijų vyksmą. Šildymas mikrobangų reaktoriuje vyksta vienodai ir greitai palyginus mažoje temperatūroje, o tai suteikia ekonominį ir ekologinį pranašumą prieš standartinę hidroterminę sintezę [28].
- jonoterminis – jonoterminėje sintezėje kaip reakcijos terpė naudojami joniniai skysčiai (organinės druskos, kurios kambario temperatūroje išlieka skystos fazės), kurie atlieka ir tirpiklio, ir struktūrą nukreipiančio agento funkciją. Joninių skysčių skilimo temperatūra yra pakankamai aukšta, todėl jie yra tinkami naudoti aukštose temperatūrose vykstančioms reakcijoms. Didžioji dalis joninių skysčių turi organines struktūras, kurios labai panašios į aliumofosfatų sintezėje naudojamus struktūrą nukreipiančius agentus. Tačiau jonoterminės sintezės metu neorganinės struktūros fragmentai sąveikauja tik su terpei naudojamu joninio skysčio jonais, o naudojant SNA vandeninėje terpėje aliumofosfatų struktūra gali būti hidratuojama vandens. Tai apsunkina sąveiką su SNA molekulėmis, todėl galima daryti išvadą, kad būtent jonoterminės sintezės būdu gaunamos grynesnės aliumofosfatų struktūros. Be to, šioje sintezėje reakcijai reikalinga mažesnė temperatūra (parenkami žemos lydymosi temperatūros joniniai skysčiai), ji yra laikoma tvaresnė kitų sintezės būdų atžvilgiu. Vis dėl to tokie reagentai yra brangesni ir pavojingi aplinkai [29].
- sauso gelio konversija – sauso gelio konversijos sintezė yra universalus aliumofosfatų gavimo metodas, kurio metu yra suformuojamas gelis (sumaišant aliuminio ir fosforo šaltinius

tinkamame tirpiklyje), kuris vėliau yra išdžiovinamas ir iškaitinamas tirpikliams ir organinėms medžiagoms pašalinti [30].

2 lentelė. Pagrindinių aliumofosfatų sintezės būdų palyginimas

Sintezės metodas	Aprašymas	Privalumai	Trūkumai
Solvoterminis	Reakcija vyksta organiniame tirpiklyje esant aukštai temperatūrai ir slėgiui.	Nesunkiai kontroliuojamas kristalų dydis, morfologija ir fazės grynumas.	Reikia pasirūpinti panaudotų tirpiklių šalinimu ir saugumu.
Hidroterminis	Reakcija vyksta vandenyje esant aukštai temperatūrai ir slėgiui.	Nesunkiai kontroliuojamas kristalų dydis, morfologija ir fazės grynumas.	Reikalinga aukšto slėgio įranga.
Mikrobangų hidroterminis	Kaip hidroterminė sintezė, tik pagreitinama mikrobangų radiacija.	Greitas kaitinimas ir trumpesnis reakcijos laikas.	Reikalauja specialios įrangos.
Jonoterminis	Joniniai skysčiai naudojami kaip reakcijos terpė sintezei palengvinti santykinai žemoje temperatūroje.	Žemos temperatūros sintezė, tiksli struktūros ir morfologijos kontrolė.	Joninių skysčių kaina, ribotas tinkamų joninių skysčių pasirinkimas, optimizavimo sudėtingumas.
Sauso gelio konversija	Paruošiamas pirminių medžiagų gelis, kuris paskui yra džiovinamas ir iškaitinamas.	Gelio sudėties ir struktūros kontrolė.	Ilgesnis proceso laikas. Gali sukelti prastą kristališkumą arba fazių priemaišas.

1.1.7. Metalais pakeisti aliumofosfatai

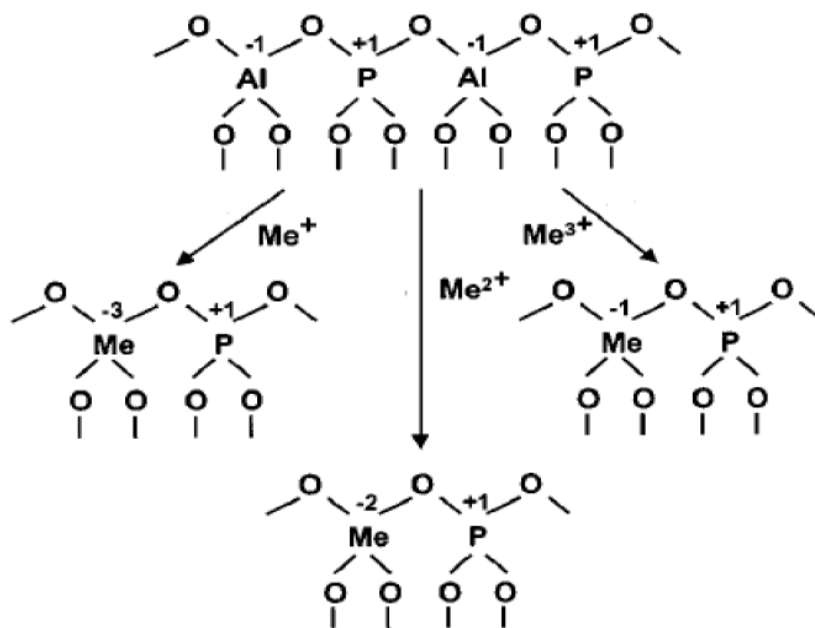
Metalais pakeisti aliumofosfatai, dar vadinami MeAlPO (čia Me – pereinamasis metalas) yra medžiagų klasė, kurioje kai kurie aliuminio ir (arba) fosforo atomai aliumofosfatų struktūroje yra pakeisti pereinamųjų metalų jonais. Šis pakeitimas suteikia medžiagai naujų savybių ir funkcijų, taip išplečiant jos taikymo galimybes [31].

Metalo, kaip priedo, jonų įtraukimas į aliumofosfato struktūros fragmentą medžiagai suteikia šiuos privalumus:

- pagerėjęs katalizinis aktyvumas (dėl savo neutraliai įkrautos struktūros įprasti aliumofosfatai sotokoja *Brønsted* rūgštingumo, todėl jų taikymas rūgštinėje katalizėje ribojamas), selektyvumas ir stabilumas įvairiose cheminėse reakcijose [32];
- padidėjusi adsorbcijos geba konkrečioms molekulėms ar dujoms.

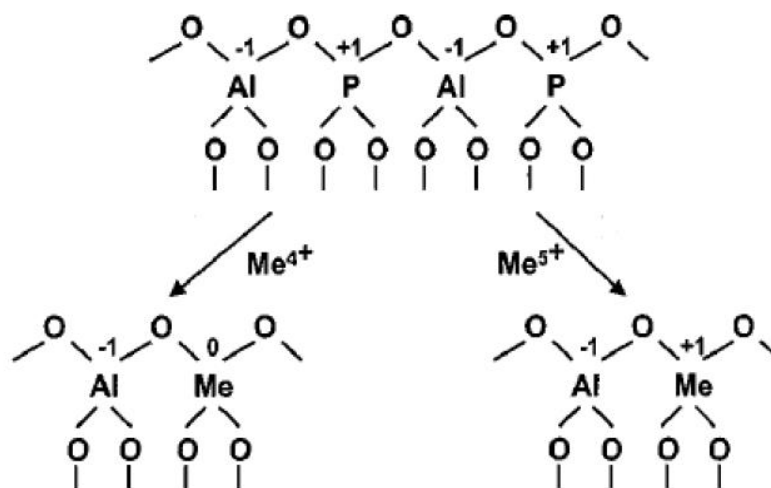
Pereinamųjų metalų jonų įtraukimas į AlPO medžiagas gali būti pasiektas naudojant skirtingus metodus tokius kaip jonų mainai ar izomorfinis pakeitimas. Izomorfinio įterpimo metodas pastaruoju

metu ypač prikaustė dėmesį, kadangi metalo šaltinis yra tiesiogiai pridedamas į sintezės mišinį, o pereinamojo metalo jonai yra įterpiami į struktūrą. Izomorfiškai įsiterpia bei aliuminį ir (arba) fosforą pakeičia pereinamieji metalai, kurie gali įgyti tetraedrinę koordinaciją, pavyzdžiui Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ir Mn^{2+} . Nors ir įterpiamas elementas turi kitokias erdvinės dimensijos, aliumofosfato struktūros tipui įtakos tai neturi, iš dalies pasikeičia tik kristalinės gardelės parametrų vertės [33]. Nustatyta, kad monovalenčiai, divalenčiai ir trivalenčiai elementai gali būti įterpti vietoj aliuminio (I įsiterpimo mechanizmas), kad sukurtų Me-O-P ryšį. Jei vietoje aliuminio atomo įsiterpia divalentis elementas, sukuriamas vienas neigiamas krūvis. Trivalenčio elemento įsiterpimo atveju neigiami krūviai nesusidaro [4].



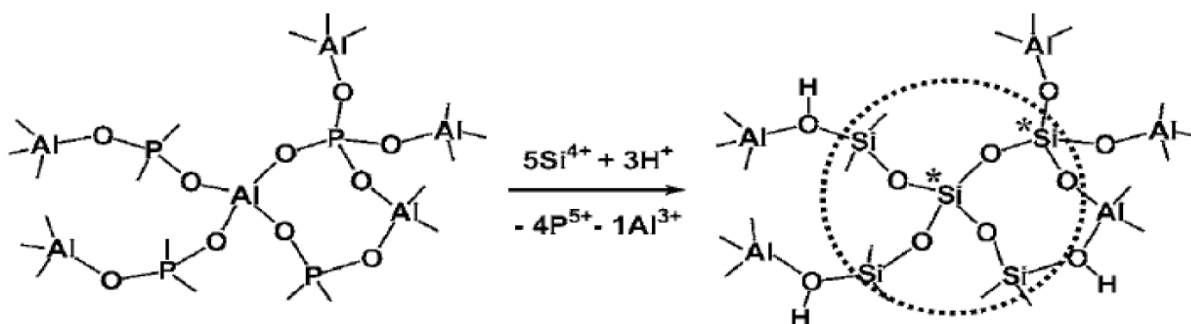
6 pav. I įsiterpimo mechanizmas [4]

Pereinamieji metalai, kurių valentingumas +4 arba +5 įsiterpia fosforo vietoje (įsiterpimo mechanizmas II), kad būtų sukurtas Me-O-Al ryšys. Jei vietoje P atomo įsiterpia keturvalentis elementas, susidaro vienas neigiamas krūvis, o penkiavalenčio elemento įsiterpimo atveju krūvis išlieka neutralus [4].



7 pav. II įsiterpimo mechanizmas [4]

Literatūroje taip pat minima, jog silicis yra vienintelis elementas, kuris gali pakeisti tiek aliuminį, tiek fosforą (III įsiterpimo mechanizmas). Jei įsiterpia du keturvalenčiai Si elementai, neigiami krūviai struktūroje nesukuriami, ir ji įgyja dar didesnę stabilumą siekiant papildomai įterpti pereinamuosius metalus [4].



8 pav. III įsiterpimo mechanizmas [4]

Toks pereinamųjų metalų jonų įtraukimas į aliumofosfatų struktūrą nulemia jos neigiamą krūvį. Pavyzdžiui, jei divalentis jonas, toks kaip Co^{2+} pakeičia Al^{3+} , struktūra tampa anijonine ir yra subalansuojama protono krūvio, gaunamo iš organinio struktūrą nukreipiančio agento. Todėl šie neigiami krūviai (*Brønsted* rūgštingumas) gali susiformuoti tik po kaitinimo proceso, kurio metu iš struktūros pasišalina SNA [32].

2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. AlPO₄₋₅ ceotipo sintezė

Sintezė vykdyta norint gauti konkretų aliumofosfato tipą – AlPO₄₋₅. Išnagrinėjus moksliniuose straipsniuose esančius įvairius galimus aliumofosfatų ceotipų sintezės metodus, AlPO pasirinkta sintetinti mikrobangų hidroterminės sintezės būdu, o kaip reagentus naudoti šias medžiagas:

- aliuminio izopropoksidą C₉H₂₁AlO₃ (≥ 98% gr., *Sigma-Aldrich*) – aliuminio šaltinis;
- fosforo rūgštis H₃PO₄ (85% gr., *Eurochemicals*) – fosforo šaltinis;
- trietilaminas (arba TEA) C₆H₁₅N (bevandenį, grynas, *Chempur*) – struktūrą nukreipiantis agentas.

Pasirinkus sintezės būdą bei naudojamas medžiagas, apskaičiuojama, kokį kiekį kiekvieno reagento reikia naudoti, norint užtikrinti sėkmingą AlPO₄₋₅ gavimą. Tam tikslui naudojamas molinis santykis 1 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : 0,8 TEA : 225 H₂O, aliuminio ir fosforo dalis pateikiant oksidų pavidalu, kaip kad nurodoma literatūroje [35, 36, 37]. Naudojant tokį santykį, pirmiausia apskaičiuojama, koks kiekis aliuminio ir fosforo šaltinių yra reikalingas, norint gauti tam tikrą aliumofosfato masę.

Pasirinkus santykį (šiuo atveju 1 Al₂O₃ : 1 P₂O₅) apskaičiuojama, kiek Al₂O₃ reikia naudoti, kad būtų gautas norimas kiekis (šiuo atveju pasirinktas 0,6 g) AlPO₄₋₅ ceotipo.

Reikalingas Al₂O₃ kiekis, norint gauti 0,6 g aliumofosfato:

$$m_{(Al_2O_3)} = \frac{X_{(Al_2O_3)} \times M_{(Al_2O_3)} \times m_{(AlPO_{4-5})}}{(X_{(Al_2O_3)} \times M_{(Al_2O_3)}) + (X_{(P_2O_5)} \times M_{(P_2O_5)})} = \frac{1 \times 102 \times 0,6}{(1 \times 102) + (1 \times 142)} = 0,251 \text{ g}; \quad (1)$$

čia X – medžiagos molinė dalis mišinyje; M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

Reikalingas P₂O₅ kiekis, norint gauti 0,6 g aliumofosfato:

$$m_{(P_2O_5)} = \frac{m_{(Al_2O_3)}}{M_{(Al_2O_3)}} \times M_{(P_2O_5)} \times X_{(P_2O_5)} = \frac{0,251}{102} \times 142 \times 1 = 0,349 \text{ g}; \quad (2)$$

čia X – medžiagos molinė dalis mišinyje; M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

Tuomet reikia sužinoti, kokį kiekį aliuminio izopropoksido reikia naudoti. Kadangi aliuminio izopropoksidą turi vieną Al atomą, o aliuminio oksidas – du, atitinkamai reikės dėti daugiau izopropoksido, kad prisidėtų pakankamai aliuminio.

Todėl reikalinga aliuminio izopropoksido masė skaičiuojama taip:

$$m_{(C_9H_{21}AlO_3)} = 2 \times M_{(C_9H_{21}AlO_3)} \times \frac{m_{(Al_2O_3)}}{M_{(Al_2O_3)}} = 2 \times 204 \times \frac{0,251}{102} = 1 \text{ g}; \quad (3)$$

čia M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

Analogiškai randama ir reikalinga fosforo rūgšties masė, tačiau papildomai įvertinama naudojamos fosforo rūgšties koncentracija (85%):

$$m_{(H_3PO_4)} = \frac{\left(2 \times M_{(H_3PO_4)} \times \frac{m_{(P_2O_5)}}{M_{(P_2O_5)}}\right) \times 100}{85} = \frac{\left(2 \times 98 \times \frac{0,349}{142}\right) \times 100}{85} = 0,567 \text{ g}; \quad (4)$$

čia M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

Reikalingam fosforo rūgšties tūriui gauti įvertinamas naudojamos (85 % koncentracijos) fosforo rūgšties tankis, lygus 1,685 g/ml:

$$V_{(H_3PO_4)} = \frac{m_{(H_3PO_4)}}{\rho_{(85\% H_3PO_4)}} = \frac{0,567}{1,685} = 0,337 \text{ ml}; \quad (5)$$

čia m – medžiagos masė, g; ρ – tankis, g/ml.

Toliau išsiaiškinamas reikalingas trietilamino kiekis. Jis apskaičiuojamas pagal aliuminio santykį. Naudojamas 0,8 TEA molinis santykis (1 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : 0,8 TEA), todėl tiesiog surandami Al₂O₃ moliai ir padauginami iš TEA molinės masės ir molinės dalies:

$$m_{(TEA)} = \frac{m_{(Al_2O_3)}}{M_{(Al_2O_3)}} \times M_{(TEA)} \times X_{(TEA)} = \frac{0,251}{102} \times 101 \times 0,8 = 0,199 \text{ g}; \quad (6)$$

čia X – medžiagos molinė dalis mišinyje; M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

Reikiamam trietilamino tūriui gauti įvertinamas jo tankis ($\rho_{(TEA)} = 0,726 \text{ g/ml}$):

$$V_{(TEA)} = \frac{m_{(TEA)}}{\rho_{(TEA)}} = \frac{0,199}{0,726} = 0,247 \text{ ml}; \quad (7)$$

čia m – medžiagos masė, g; ρ – tankis, g/ml.

Naudotino distiliuoto vandens kiekis apskaičiuojamas analogiškai:

$$m_{(H_2O)} = \frac{m_{(Al_2O_3)}}{M_{(Al_2O_3)}} \times M_{(H_2O)} \times X_{(H_2O)} = \frac{0,251}{102} \times 18 \times 225 = 10 \text{ g}; \quad (8)$$

čia X – medžiagos molinė dalis mišinyje; M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

Reikiamam vandens tūriui gauti įvertinamas jo tankis ($\rho_{(H_2O)} = 1 \text{ g/ml}$):

$$V_{(H_2O)} = \frac{m_{(H_2O)}}{\rho_{(H_2O)}} = \frac{10}{1} = 10 \text{ ml}; \quad (9)$$

čia m – medžiagos masė, g; ρ – tankis, g/ml.

Iš skaičiavimo rezultatų matoma, jog norint gauti 0,6 g $AlPO_4-5$ pagal 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 225 H_2O molinį santykį, sintetinant yra reikalingas 1 g aliuminio izopropoksido, 0,33 ml 85% koncentracijos fosforo rūgšties, 0,27 ml TEA ir 10 ml distiliuoto vandens.

Žinant reikalingus medžiagų kiekius, $AlPO_4-5$ sintezė vykdoma tokiais etapais [36, 37]:

1. Pasveriamas 1 g aliuminio izopropoksido ir įberiamas į mikrobangų reaktoriui (Monowave 300, Anton Paar, Vokietija) skirtą mėgintuvėlį. Užpilama 0,33 ml koncentruotos fosforo rūgšties ir 10 ml distiliuoto vandens.
Tuomet mėgintuvėlis su paruoštu mišiniu pakabinamas virš magnetinės maišyklės ir valandą laiko yra maišomas.
2. Po valandos sulašinama 0,27 ml trietilamino. Lėtai sulašinama 10 – 12 lašiukų ir dar dvi valandas paliekama maišytis.
3. Po trijų valandų maišymo gaunamas homogeniškas mišinys, kuris yra nešamas į mikrobangų reaktorių. Reaktoriuje nustatoma 850 W galia, 600 apsisukimų per minutę, 180 laipsnių temperatūra (kuri pasiekama per 3 minutes), 45 minučių trukmės išlaikymas bei aušinimas iki 55 °C.

4. Iš mikrobangų reaktoriaus išimtas bandinys filtruojamas vakuumu naudojantis Biuchnerio piltuvu ir kelis kartus perplaunamas distiliuotu vandeniu. Nuosėdos, esančios ant filtrinio popieriaus paliekamos kambario temperatūroje džiuoti maždaug 48 valandoms, kol išgaruoja vanduo.
5. Kambario temperatūroje išdžiūvę bandiniai perkeliama į metalinę krosnį, kurioje yra 4 valandas kaitinami 500 °C temperatūroje. Kaitinimo metu iš struktūros pasišalina didelę reikšmę AlPO₄₋₅ kristalizacijai turintis TEA.

2.1.2. Vario pakeisto AlPO₄₋₅ ceotipo sintezė

Vario įterpimui į aliumofosfato struktūrą pasirinkti naudoti šie vario šaltiniai:

- Vario (II) nitrato trihidratas Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (*Penta*);
- Vario (II) oksidas CuO (Eurochemicals).

Norint į AlPO₄₋₅ struktūrą įterpti tam tikro priedo (šiuo atveju vario), aliuminio, fosforo ir TEA moliniai santykiai mišinyje nesikeičia, o reikiamas priedo kiekis apskaičiuojamas pagal aliuminio molinį santykį mišinyje [4, 38]. Atsižvelgiant į reikalingus mokslinius straipsnius, nepaisant to, ar kaip vario šaltinis naudojamas CuO, ar Cu(NO₃)₂, vario dalis mišinyje pateikiama oksido (CuO) pavidalu [4, 38]. Į ceotipą pasirinkta įterpti vario priedus, kurių oksido molinis santykis mišinyje yra 0,01, 0,05 ir 0,1.

1 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : 0,8 TEA : 0,01 CuO : 225 H₂O molinio santykio gavimui reikalingos vario oksido masės apskaičiavimas:

$$m_{(\text{CuO})} = \frac{m_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}}{M_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}} \times M_{(\text{CuO})} \times X_{(\text{CuO})} = \frac{0,251}{102} \times 79,5 \times 0,01 = 0,001957 \text{ g}; \quad (10)$$

čia X – medžiagos molinė dalis mišinyje; M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

1 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : 0,8 TEA : 0,01 CuO : 225 H₂O molinio santykio gavimui reikalingos vario nitrato trihidrato masės apskaičiavimas:

$$m_{(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}}{M_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}} \times M_{(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})} \times X_{(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})} = \frac{0,251}{102} \times 242 \times 0,01 = 0,00569 \text{ g}; \quad (11)$$

čia X – medžiagos molinė dalis mišinyje; M – medžiagos molinė masė, g/mol; m – medžiagos masė, g.

Analogiškai suskaičiuojami likę vario šaltinių (CuO bei $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) 0,05 ir 0,1 molinių santykių mišinyje kiekiai. Rezultatai pateikiami 3 lentelėje.

3 lentelė. Skaičiavimo rezultatai

Vario šaltinis	Molinis mišinio santykis	Vario oksido molinis santykis mišinyje	Reikalinga masė, g
CuO	1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 0,01 CuO : 225 H_2O	0,01	0,00196
CuO	1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 0,05 CuO : 225 H_2O	0,05	0,0098
CuO	1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 0,1 CuO : 225 H_2O	0,1	0,0196
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 0,01 CuO : 225 H_2O	0,01	0,00596
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 0,05 CuO : 225 H_2O	0,05	0,0298
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,8 TEA : 0,1 CuO : 225 H_2O	0,1	0,0596

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ sintezės eiga įterpiant priedus praktiškai nesikeičia nuo įprastos $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sintezės. Pirmajame etape, pasvėrus reikiamą aliuminio izopropoksido kiekį, taip pat pasveriamas reikiamas kiekis priedo (CuO ar $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) ir yra įmaišomas į bendrą mišinį. Toliau sintezė seka ta pačia eiga.

2.1.3. Aliumofosfatų struktūros nustatymas

Susintetinto produkto kristalinei struktūrai nustatyti pasitelkta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (toliau RSDA), atlikta difraktometru BRUKER AXS D8 ADVANCE (JAV). Naudojama spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 sekundės, anodinė įtampa $U_a = 40 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 40 \text{ mA}$. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$. Gautų duomenų analizė atlikta naudojant programinę įrangą “QualX2” ir IZA duomenų bazėje esančius įrankius.

2.1.4. Priedo įterpimo į $\text{AlPO}_4\text{-5}$ vertinimas

Priedo įterpimo įvertinimą apima gryno aliumofosfato ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) ir aliumofosfato su priedu ($\text{Me-AlPO}_4\text{-n}$) palyginimas dvejais aspektais:

1. Tikrinama, ar konkrečiam aliumofosfato struktūros tipui būdingos RSDA smailės matomos abiejuose produktuose;
2. Stebimi kristalinės gardelės parametrai pokyčiai.

Metalo jonų (priedo) įtraukimas į $\text{AlPO}_4\text{-n}$ sistemą sukelia kristalinės gardelės geometrinių parametrų ($a = b$ ir c) padidėjimą. Todėl vario įsiterpimo į AlPO_4 struktūrą įvertinimui yra reikalinga apskaičiuoti gauto produkto elementariosios gardelės parametrus ir juos palyginti su gryno ceotipo gardelės parametrais [4, 34].

Anot literatūros, jeigu produkte su priedu ($\text{Me-AlPO}_4\text{-n}$) kristalinės gardelės parametrų skaičiavimo rezultatuose gaunami a ir c parametrai yra didesni nei gryname produkte ($\text{AlPO}_4\text{-n}$), galima teigti, jog priedas yra izomorfiškai įterptas [34].

Paprastai kristalinės gardelės parametrams apskaičiuoti naudojamas Brego dėsnis, kuris susieja kristalinės gardelės parametrus ($a = b$ ir c) su išmatuotu smailių atstumu d RSDA difraktogramose. Tačiau heksagoninę singoniją turinčioms kristalų sistemoms (tokioms kaip heksagoninis $\text{AlPO}_4\text{-5}$) Brego dėsnis šiek tiek pakoreguojamas, lyginant su rombinėmis kristalų sistemomis [4]. Brego dėsnis heksagoniniams kristalams susieja atstumą tarp kristalų plokštumų (d) su difrakcijos kampų (θ) ir rentgeno spindulių bangos ilgiu (λ) [4]:

$$n \lambda = 2 \times d \times \sin \theta; \quad (12)$$

čia λ – RSDA naudotas rentgeno spindulių bangos ilgis, Å; n – atspindžio laipsnis, kuris dažniausiai laikomas lygiu 1 [57]; d – atstumas tarp kristalinės gardelės plokštumų, Å; θ – difrakcijos kampas, laipsn.

Heksagoninėms sistemoms, santykis tarp kristalų tarplokštuminių atstumų (d) ir kristalinės gardelės konstantų (a ir c) yra pateikiamas Milerio indeksais (hkl) [4, 11]:

$$\frac{4}{3} + \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d^2}; \quad (13)$$

čia a ir c – heksagoninės singonijos kristalinės gardelės parametrai, Å; h, k, l – Milerio indeksai; θ – difrakcijos kampas, laipsn; λ – RSDA naudotas rentgeno spindulių bangos ilgis, Å.

2.1.5. Adsorbcijos tyrimas

Adsorbcinėms aliumofosfatų savybėms nustatyti naudojamas metalų adsorbcijos iš vandeninių tirpalų tyrimas. Pasirinktas metalas – chromas.

Adsorbcijoje chromo tirpalams ruošti naudojamas reagentas:

- Chromo (III) nitratas $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma-Aldrich*).

4 lentelėje nurodyti medžiagos kiekiai pasveriami 0,001 tikslumu, suberiami į 200 ml kolbą ir praskiedžiami distiliuotu vandeniu iki matavimo kolbos linijos.

4 lentelė. 200 ml tūrio Cr^{3+} tirpalams sudaryti reikalingi chromo (III) nitrato kiekiai

Tirpalo koncentracija, $\text{g}_{\text{Cr}}/\text{L}$	2	4	6	8	10
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kiekis, g	3,08	6,15	9,23	12,3	15,4

Adsorbcijos tyrimams naudojama 0,25 g susintetinto $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (adsorbento) ir 25 ml tiriamojo chromo tirpalo (adsorbtyvo) bei 0,15 g susintetinto $\text{AlPO}_4\text{-5}$ su vario priedais ir 15 ml chromo tirpalo. Tiriamos tik sėkmingai pagamintų medžiagų adsorbcinės savybės.

Vieno aliumofosfatinio produkto adsorbcijos tyrimui į penkias kambario temperatūros (21°C) termostatuojamas 100 ml tūrio kūgines kolbas suberiamas atitinkamas kiekis (0,15g aliumofosfatinės medžiagos su priedu arba 0,25 g aliumofosfatinės medžiagos be priedo) adsorbento. Tuomet į kiekvieną kolbą supilama $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tirpalų, kurių koncentracijos atitinkamai yra 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L ir 10 g/L. Paruoštos suspensijos nuolatos maišomos ant magnetinės maišyklės. Iš kiekvienos kolbos esant 1, 5, 10, 30 ir 60 minučių paimamas 1 mL mėginys, filtru atskiriant suspenduotą adsorbentą.

Tam, kad išmatuoti tikslus aliumofosfato adsorbuotus chromo kiekius, naudojamas Perkin Elmer AAnalyst 400 (JAV) liepsnos atominės adsorbcijos spektrometras. Šio spektrometro kiekybinis aktyviosios medžiagos matavimų tikslumas yra labai jautrus, o koncentracijos pateiktos g/l yra per didelės spektroskopijai atlikti. Dėl šios priežasties gauti tirpalai po adsorbcijos yra praskiedžiami 1000 kartų.

Įvertinus skiedimo faktorių ir naudojamą adsorbento kiekį, apskaičiuojama adsorbato (Cr^{3+} jonų) koncentracija adsorbente:

$$q_\tau = \frac{(C_{\text{prad.}} - C_\tau) \times V_{\text{Cr}^{3+}\text{tirpalo}}}{m_{\text{adsorbento}}}; \quad (14)$$

čia q_τ – adsorbato kiekis adsorbente po τ adsorbcijos trukmės, mg/g; $C_{\text{prad.}}$ – pradinė adsorbtyvo tirpalo koncentracija, mg/l; C_τ – adsorbtyvo tirpalo koncentracija po τ adsorbcijos trukmės, mg/l; $V_{\text{Cr}^{3+}\text{tirpalo}}$ – adsorbtyvo (Cr^{3+}) tirpalo tūris, l; $m_{\text{adsorbento}}$ – adsorbento masė, g.

Adsorbcijos pusiausvyrų modelių taikymas

Adsorbcijos izotermos – tai matematinės lygtys, kurios apibūdina ryšį tarp adsorbento adsorbuoto adsorbato kiekio ir adsorbato koncentracijos tirpale, kai pastovioje temperatūroje buvo pasiekta pusiausvyra [40]. Adsorbcijos izotermos kreivės forma priklauso nuo adsorbato ir adsorbento kilmės ir nuo pastarojo porų struktūros [43].

Apskaičiavus adsorbcijos izotermų fizikocheminius parametrus ir remiantis teorinėmis prielaidomis gaunama informacija apie adsorbento paviršiaus savybes. Būtent šiam tikslui eksperimento duomenims aprašyti naudojamos Lengmiūro, Freundlichio, Temkino ir Dubinino-Raduškevičiaus adsorbcijų izotermų modeliai. Visi šie modeliai turi skirtingas matematinės išraiškas ir remiasi įvairiomis adsorbcijos proceso prielaidomis. Kiekvienam iš šių modelių brėžiamos izotermos, jų tiesinės lygtys sprendžiamos grafiškai, o iš gautų tiesės koeficientų apskaičiuojami reikalingi modelio parametrai. Pagrindinis parametras, nusakantis modelio tinkamumą konkrečiam adsorbcijos procesui yra determinacijos koeficientas R^2 . Jis parodo gautų duomenų atitikimą pagal juos nubrėžtai tiesei. Kuo R^2 vertė yra artimesnė vienetui, tuo tiesė yra tinkamesnė gautiems duomenims aprašyti ir tuo modelis yra tinkamesnis adsorbcijos proceso pusiausvyrai atvaizduoti [40].

Lengmiūro izotermos modelis remiasi prielaida, jog adsorbento paviršius yra homogeniškas (energetine prasme vienodas), o adsorbcija medžiagos paviršiuje vyksta monomolekuliniu sluoksniu. Adsorbento centrai gali adsorbuoti tik vieną adsorbcijos molekulę, o adsorbuotos molekulės tarpusavyje nesąveikauja, pats adsorbcijos procesas yra pusiausvyra ir energija yra pastovi.

Lengmiūro izotermos tiesinė lygtis [39, 40, 46]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e}; \quad (15)$$

čia q_e – adsorbato kiekis adsorbente esant pusiausvyrai, mg/g; C_e – adsorbato pusiausviroji koncentracija, mg/L; Q_0 – adsorbcinė geba (adsorbcijos dydis, kai visas adsorbento paviršius padengtas monomolekuline adsorbcijos plėvele), mg/g; b – adsorbcijos konstanta.

Norint apskaičiuoti Lengmiūro adsorbcijos izotermos parametrus, sudaroma grafinė priklausomybė:

$$f(C_e) = \frac{C_e}{q_e}; \quad (16)$$

čia q_e – adsorbato kiekis adsorbente esant pusiausvyrai, mg/g; C_e – adsorbato pusiausviroji koncentracija, mg/L.

Freundlichio izotermos modelis teigia, jog stipresniu ryšiu pasižymintys adsorbcijos centrai užimami pirmiausia ir adsorbcijos šilumos vertės pasiskirstę pagal eksponentinę priklausomybę. Pagal šį modelį laikoma, kad adsorbcija vyksta daugiau nei ant vieno sluoksnio, o adsorbento paviršius yra heterogeninis.

Freundlichio izotermos tiesinė lygtis [39, 40, 46]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e ; \quad (17)$$

čia q_e – adsorbato kiekis adsorbente esant pusiausvyrai, mg/g; C_e – adsorbato pusiausviroji koncentracija, mg/L; n – parametras, įvertinantis adsorbcijos intensyvumą; K_f – Freundlichio izotermos konstanta, mg/g.

Šios lygties parametrus apskaičiuoti sudaroma grafinė priklausomybė:

$$f(\ln C_e) = \ln(q_e) ; \quad (18)$$

čia q_e – adsorbato kiekis adsorbente esant pusiausvyrai, mg/g; C_e – adsorbato pusiausviroji koncentracija, mg/L.

Temkino izotermos modelio prielaidos yra tokios pat kaip Freundlichio modelio, tačiau Temkino modelis teigia, jog netolygus adsorbcijos energijos centrų skaičius mažėja tiesiškai, ir adsorbcijos energija paviršiuje yra pasiskirsčiusi tolygiai.

Temkino izotermos tiesinė lygtis [39, 40, 46]:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e ; \quad (19)$$

čia q_e – adsorbato kiekis adsorbente esant pusiausvyrai, mg/g; C_e – adsorbato pusiausviroji koncentracija, mg/L; b_T – Temkino lygties izotermos konstanta; A_T – Temkino lygties pusiausvyros konstanta, L/g; T – temperatūra, K; R – universalioji dujų konstanta, 8,314 J/(mol × K).

Šios lygties parametrus apskaičiuoti sudaroma grafinė priklausomybė:

$$f(\ln C_e) = q_e ; \quad (20)$$

Dubinino-Raduškevičiaus (D – R) modelis teigia, kad adsorbcijos procesą ant heterogeninio paviršiaus lemia Van der Valso jėgos, o adsorbcija yra vienasluoksnė. Dėl heterogeninio paviršiaus energija adsorbento paviršiuje pasiskirsto nevienodai – jai būdingas Gauso pasiskirstymas [44].

Dubinino-Raduškevičiaus tiesinė lygtis [45, 47]:

$$q_e = q_{D-R} e^{-B_{D-R} \varepsilon^2} ; \quad (21)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) ; \quad (22)$$

čia q_{D-R} – D-R lygties konstanta, nusakanti adsorbcijos talpą, mg/g; B_{D-R} – D-R konstanta, susijusi su energija, mol²/J²; T – absoliučioji temperatūra, K.

Adsorbcijos kinetinių modelių taikymas

Gautos adsorbcijos pusiausvyros izotermos suteikia mažai informacijos apie proceso mechanizmą ir greitį. Todėl toliau naudojami adsorbcijos kinetikos modeliai. Modelių tinkamumas, be determinacijos koeficiento R^2 taip pat dar yra vertinamas rodikliu Δq_e , kuris gaunamas eksperimentinio ir apskaičiuoto q_e skirtumo modulį padalinus iš eksperimentinio q_e . Jis parodo, kiek procentaliai apskaičiuotas q_e skiriasi nuo eksperimentinio [41]. Chromo adsorbcijos aliumofosfatų adsorbentais tyrimo kinetiniams duomenims aprašyti taikomi šie modeliai:

Pseudo – pirmojo laipsnio (Lagergreno) kinetinis modelis remiasi sąlyga, kad adsorbcijos greitis tiesiogiai priklauso nuo adsorbato koncentracijos, o adsorbuoti jonai nesąveikauja tarpusavyje. Esant pusiausvyrai būsenai, adsorbcija vyksta monosluoksnyje [44, 45].

Lagergreno tiesinės lygties forma [41, 42]:

$$\ln(q_e - q_\tau) = \ln q_e - k_1 \tau; \quad (23)$$

čia q_τ – adsorbuotas medžiagos kiekis laiko momentu t , mg/g; q_e – adsorbuotas medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis, mg/g; k_1 – pseudo – pirmojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta, mg/(g × mol); τ – laikas, min.

Pseudo – antrojo laipsnio (Ho) kinetinis modelis susieja adsorbcijos greitį su proceso varos jėga ($q_e - q_\tau$) ir remiasi prielaida, kad greitį ribojantis etapas yra chemisorbcija, o adsorbcijos greitis priklauso ne nuo adsorbato koncentracijos, o nuo adsorbcijos gebos.

Ho tiesinės lygties forma [41, 42]:

$$\frac{q_t}{q_e(q_e - q_t)} = k_2 \times \tau; \quad (24)$$

čia q_τ – adsorbuotas medžiagos kiekis laiko momentu t , mg/g; q_e – adsorbuotas medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis, mg/g; k_2 – pseudo – antrojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta, mg/(g × mol); τ – laikas, min.

Elovičiaus modelis teigia, kad adsorbcija vyksta formuojantis polimolekuliniam adsorbato sluoksniui, o adsorbcija vyksta tik ant aktyviųjų centrų. Adsorbento paviršius heterogeninis, ir, priešingai nei Lagergreno ir Ho modeliuose, sąveika tarp adsorbuotų jonų vyksta [48].

Elovičiaus tiesinės lygties forma:

$$q_{\tau} = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha b) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau); \quad (25)$$

čia q_{τ} – adsorbuotas medžiagos kiekis laiko momentu t , mg/g; α – adsorbcijos greičio konstanta, susijusi su chemine adsorbcija, mg/(g × min); β – desorbcijos konstanta, susijusi su cheminės adsorbcijos aktyvacijos energija, g/mol; τ – laikas, min.

2.1.6. Katalizinio aktyvumo tyrimas

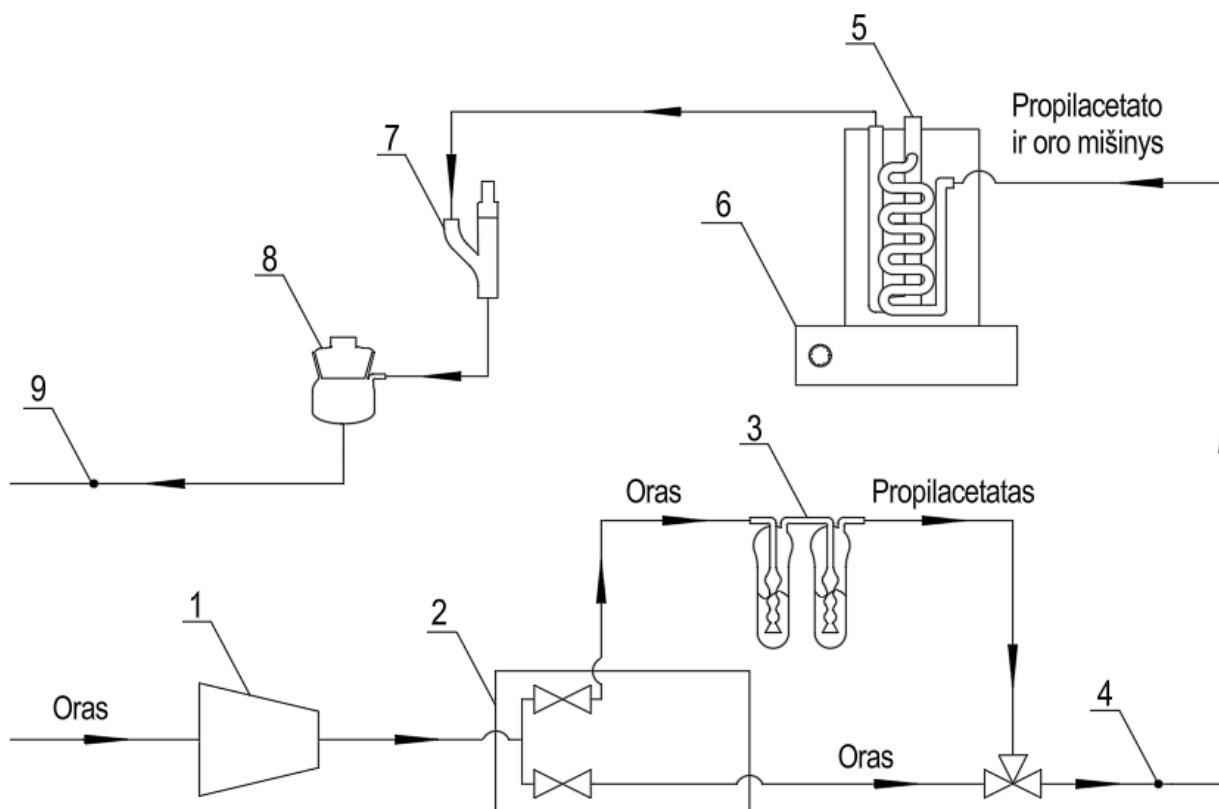
Aliumofosfatų katalizinio aktyvumo tyrimas atliekamas vykdant organinio junginio oksidaciją.

Kaip organinis junginys eksperimente naudojamas reagentas:

- Propilacetatas $C_5H_{10}O_2$ (99%, *Sigma-Aldrich*).

Katalizatoriaus efektyvumas vertinamas pagal jo pilnos organinio junginio oksidacijos išeią. Eksperimentas vyksta specialiaame laboratoriniame stende, pagamintame pagal užsakymą. Naudojamos technologijos schema pateikiama 10 pav.

Eksperimentas prasideda aplinkos orą suslegiant kompresoriumi (1), kuris po to yra tiekiamas į srauto valdymo pultą (2) debito reguliavimui. Valdymo pulte (2) suslėgtas oras pasiskirsto dviem kryptimis – viena dalis srauto nukreipiama į propilacetato pripildytus barboterius (3), o kita nukreipiama į reaktorių, kuris pripildytas katalizatoriaus – aliumofosfatinės medžiagos (5). Reaktoriuje vyksta katalizinio eksperimento pagrindas – propilacetato oksidacija, o reakcijos temperatūra reguliuojama elektrine krosnimi (6). Reakcijos produktų srautas toliau yra tiekiamas pro du nuosekliai sujungtus CO_2 (7) ir CO (8) detektorius. Po matavimų (TESTO 445 dujų analizatoriumi), srautas nukreipiamas į traukos spintą. Laboratoriniame stende yra patalpinti du mėginių analizės taškai (4 ir 9), kurie skirti paimti chromatografijos analizės bandinius prieš reakciją ir po jos (bandiniai paimami polivinilchlorido medžiagos maišeliais, naudojant siurbliuką). Dujos analizuojamos dujų chromatografijos ir masių spektrometrijos analizės prietaisu Perkin Elmer Clarus 500 (JAV). Analizuojamos dujos išskirstomos 30 m ilgio, 0,25 mm vidinio skersmens kapiliarinėje kolonėlėje, kurios vidinis paviršius padengtas 0,25 μ m nepolinio adsorbento sluoksniu. Įleidimo kameros temperatūra – 250 °C, nešėjas - helis (grynumas – 99 %). Masių spektrai buvo gauti elektronų jonizacijos būdu naudojant standartinę 70 eV elektronų srauto energiją, masių fragmentai, kurių m/z 8 – 200.



9 pav. Katalizinės oksidacijos stendo principinė-technologinė schema.

Čia: 1 – kompresorius; 2 – srauto valdymo pultas; 3 – barboteriai; 4 – srauto analizės paėmimo taškas; 5 – reaktorius; 6 – krosnis; 7 – skaitmeninis CO₂ detektorius; 8 – skaitmeninis CO detektorius; 9 – reakcijos produktų srauto analizės paėmimo taškas

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Aliumofosfatų sintezė

Iš viso buvo sintetintos 7 skirtingos aliumofosfatinės medžiagos (5 lentelė). Visi produktai buvo sintetinti tuo pačiu būdu ir jiems taikomos tos pačios sintezės sąlygos, buvo keičiamas tik priedo šaltinis ir jo kiekis mišinyje.

5 lentelė. Sintezės produktai

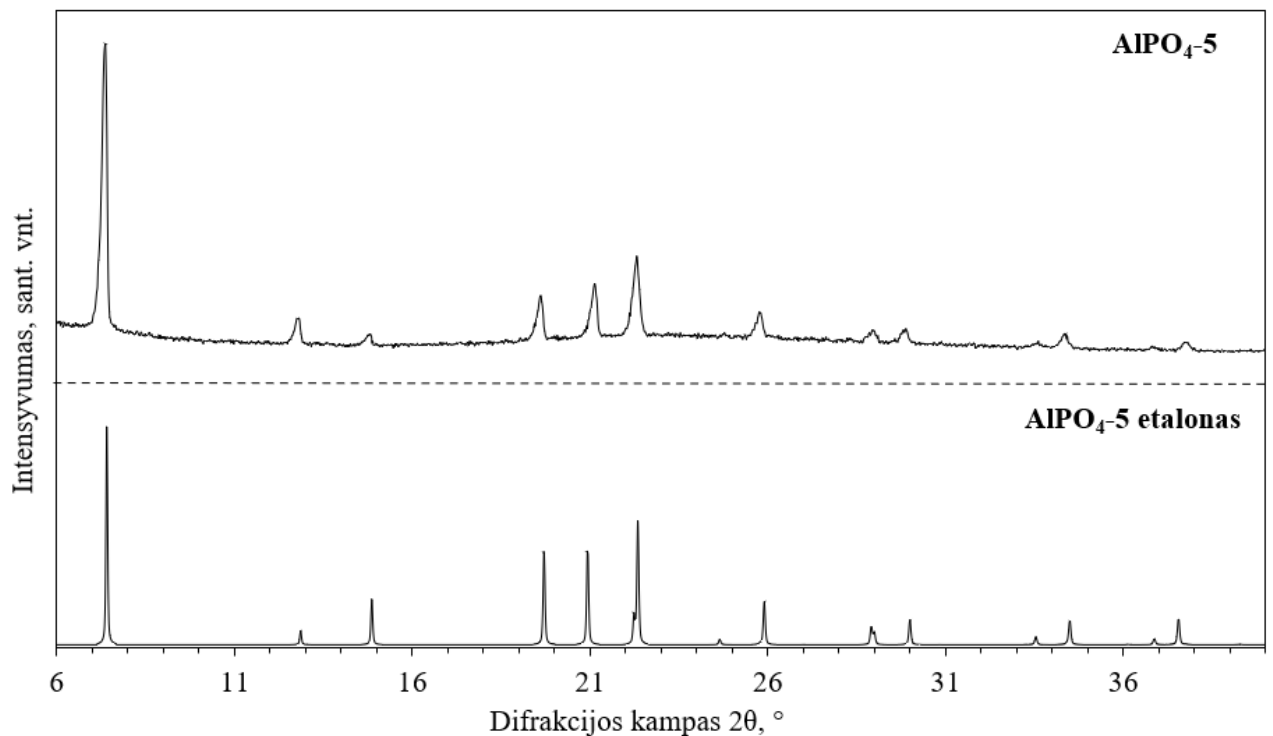
Produktas	Priedas	Molinis mišinio santykis	Priedo molinis santykis mišinyje
Aliumofosfatas	-	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0,8 TEA : 225 H ₂ O	-
Aliumofosfatas su vario oksido priedu	CuO	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0,8 TEA : 0,01 CuO : 225 H ₂ O	0,01

5 lentelės tęsinys

Aliumofosfatas su vario oksido priedu	CuO	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0,8 TEA : 0,05 CuO : 225 H ₂ O	0,05
Aliumofosfatas su vario oksido priedu	CuO	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0,8 TEA : 0,1 CuO : 225 H ₂ O	0,1
Aliumofosfatas su vario nitrato priedu	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0,8 TEA : 0,01 CuO : 225 H ₂ O	0,01
Aliumofosfatas su vario nitrato priedu	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0,8 TEA : 0,05 CuO : 225 H ₂ O	0,05
Aliumofosfatas su vario nitrato priedu	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0,8 TEA : 0,1 CuO : 225 H ₂ O	0,1

2.2.2. Medžiagos charakterizavimas

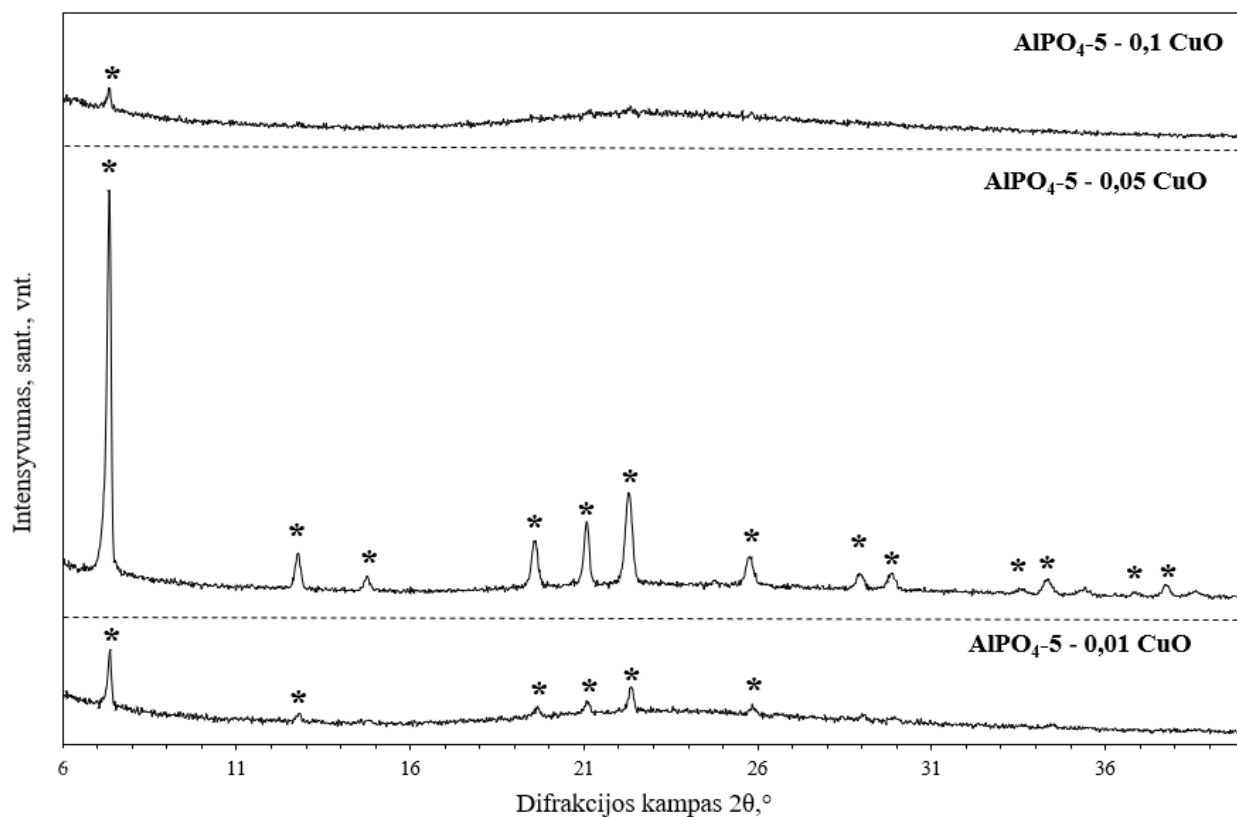
Visoms sintetintoms medžiagoms buvo atlikta rentgeno difrakcinė analizė, siekiant nustatyti, ar pavyko gauti norimą produktą – AlPO₄-5. 10 pav. pateiktos AlPO₄-5 etalono ir susintetinto AlPO₄-5 RSDA kreivės.



10 pav. AlPO₄-5 ir AlPO₄-5 etalono RSDA palyginimas

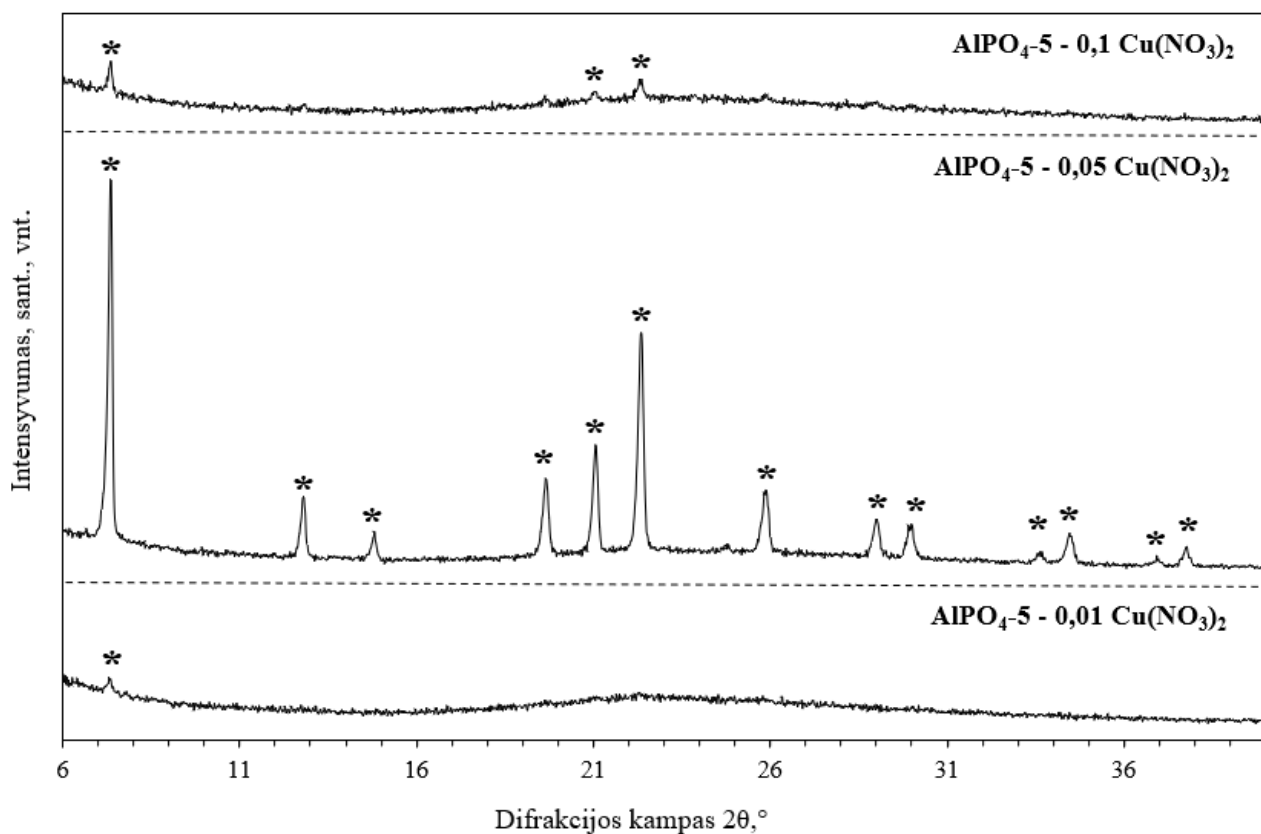
Pagal intensyviausias etalono ir AlPO₄-5 medžiagos smailes galima spręsti, kad medžiaga susintetina sėkmingai, todėl ji bus naudojama sekantiems medžiagos savybių tyrimams.

Toliau pateikiamos difraktogramos yra $\text{AlPO}_4\text{-5}$ su vario priedais (pav. 11 – 12). Išnagrinėjus produktų Me- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ RSDA rezultatus, toliau aktualios bus tik tos medžiagos, kurios mažiausiai pakeitė $\text{AlPO}_4\text{-5}$ difraktogramas (t.y. priedas įmaišytas, bet vis tiek gautas $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ceotipas).



11 pav. Skirtingų molinių santykių $\text{AlPO}_4\text{-5-CuO}$ palyginimas

Čia * – $\text{AlPO}_4\text{-5}$ smailės



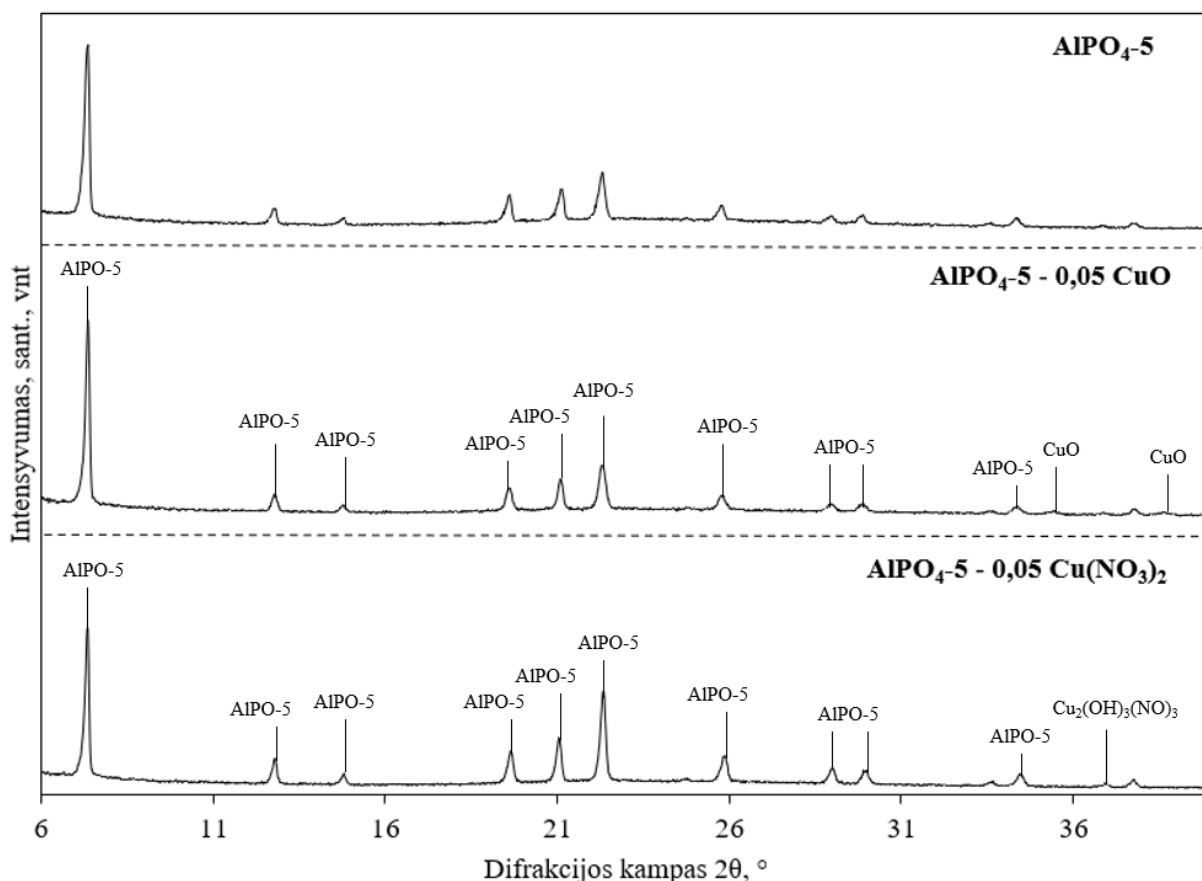
12 pav. Skirtingų molinių santykių AlPO₄-5-Cu(NO₃)₂ palyginimas

Čia * – AlPO smailės

RSDA kreivėse matosi, kad sintezėse su priedo įterpimu intensyviausios AlPO₄-5 ceotipo kristalų buvimą identifikuojančios smailės yra produktuose AlPO₄-5 – 0,05 CuO ir AlPO₄-5 – 0,05 Cu(NO₃)₂, kurie dėl šios priežasties pasirinkti naudoti tolimesniems produkto savybių tyrimams ir įterpimo įvertinimui.

2.2.3. Priedo įterpimo įvertinimas

AlPO₄-5 struktūros tipui būdingos RSDA smailės matomos abiejuose produktuose su priedu (13 pav.), todėl juos galima toliau analizuoti vertinant vario izomorfinį įsiterpimą produktuose AlPO₄-5 – 0,05 CuO ir AlPO₄-5 – 0,05 Cu(NO₃)₂. Sekančiu Cu įsiterpimo vertinimo etapu atliekami kristalinės gardelės parametrų skaičiavimai.



13 pav. Gryno AlPO₄₋₅, AlPO₄₋₅ – 0,05 CuO ir AlPO₄₋₅ – 0,05 Cu(NO₃)₂ RSDA palyginimas

Kokybiniam priedo įvertinimui naudojama formulė nr. 13. Remiantis RSDA duomenimis, identifikuojami kreivės maksimumai, kuriuos atitinkantys kampai 2θ laikomi tam tikrais kristalinių gardelių plokštumas atitinkančiais kampais.

Produktuose AlPO₄₋₅ – 0,05 CuO ir AlPO₄₋₅ – 0,05 Cu(NO₃)₂, gautų AlPO₄₋₅ ceotipų elementariosios kristalinės gardelės parametrai matomi 6 lentelėje. Parametrų nustatymui pasirinktos kristalinės gardelės plokštumos (200) parametru a ir (002) parametru c . Jos įstatomos į formulę:

$$\frac{4}{3} \left[\frac{2^2 + 2 \times 0 + 0^2}{a^2} \right] + \frac{0^2}{c^2} = \frac{1}{d^2} \rightarrow \frac{4}{3} \times \frac{4}{a^2} = \frac{1}{d^2} \rightarrow a = \frac{12d}{3}$$

$$\frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d^2} \rightarrow \frac{2^2}{c^2} = \frac{1}{d^2} \rightarrow c = 2d$$

Skaičiavimų rezultatai pateikiami 6 lentelėje.

6 lentelė. Aliumofosfatinių medžiagų kristalinės gardelės parametrai

Produktas	Milerio indeksai (hkl)	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Grynas AlPO₄-5 ceotipas	(200)	14,81	5,98	13,80	8,40
	(002)	21,13	4,20		
AlPO₄-5 – 0,05 CuO ceotipas	(200)	14,77	5,99	13,84	8,42
	(002)	21,09	4,20		
AlPO₄-5 – 0,05 Cu(NO₃)₂ ceotipas	(200)	14,81	5,97	13,81	8,43
	(002)	21,07	4,21		

AlPO₄-5 – 0,05 CuO ceotipo kristalinės gardelės parametras **a** nuo gryno AlPO₄-5 pasikeitė per 0,04 Å (iš 13,80 į 13,84), o parametras **c** – per 0,02 Å (iš 8,40 į 8,42). Tuo tarpu AlPO₄-5 – 0,05 Cu(NO₃)₂ ceotipo parametras **a** pakito vos per 0,01 Å (iš 13,80 į 13,81), o parametras **c** pakito per 0,03 Å (iš 8,40 į 8,434). Tokie kristalinės gardelės geometriniai pokyčiai, nors ir nedideli, galėtų reikšti sėkmingą vario įsiterpimą į aliumofosfatų struktūrą.

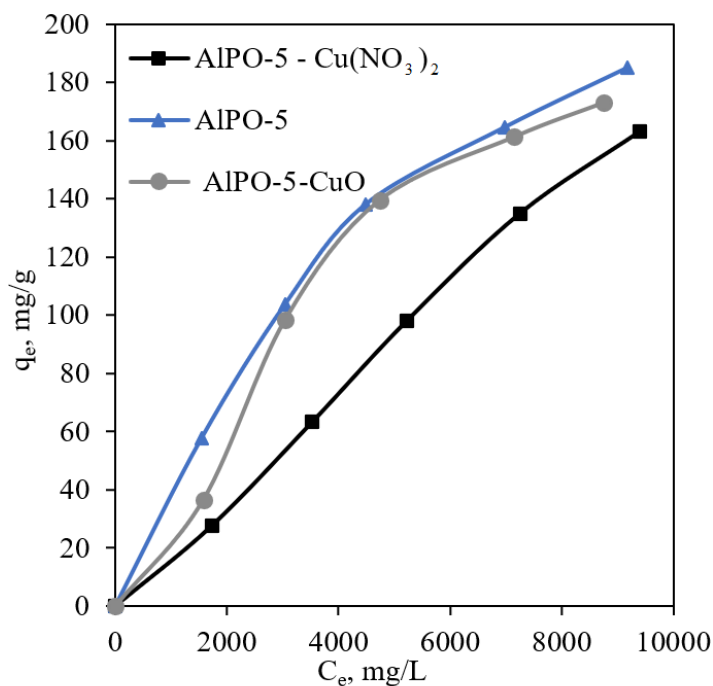
2.2.4. Adsorbcijos pusiausvyra ir kinetika

Skyriuje nagrinėjama chromo jonų Cr³⁺ adsorbcijos AlPO₄-5, AlPO₄-5-Cu(NO₃)₂ ir AlPO₄-5-CuO ceotipais pusiausvyra bei kinetika.

Adsorbcijos pusiausvyra

Stebint visas tris adsorbcijos pusiausvyros kreives pavaizduotas 14 pav. galima teigti, kad nėra pasiektas pilnas medžiagos prisotinimas adsorbtyvu ir pusiausvyra nebuvo pasiekta, nes tokiu atveju paskutiniai eksperimentiniai C_e taškai turėtų būti išsidėstę lygiagrečiai x ašiai. Ko gero taip atsitiko dėl to, kad pasirinktas koncentracijų intervalas yra per mažas (buvo norima pamodeliuoti chromo valymą nutekamuosiuose vandenyse), ir visi šie produktai galėtų adsorbuoti didesnės Cr³⁺ koncentracijos tirpalus. Kaip ir tikėtasi, adsorbentų pusiausvyros izotermose matoma, jog adsorbuotų Cr³⁺ jonų koncentracija adsorbente didėja didėjant adsorbato koncentracijai.

7 lentelėje pateikiami apskaičiuoti pagrindiniai Lengmiūro, Freundlichio, Temkino ir Dubinino-Raduškevičiaus pusiausvyros izotermų modelių parametrai, o 15 – 18 pav. matomos šių adsorbcijos pusiausvyros modelių izotermos.



14 pav. Cr^{3+} adsorbcijos pusiausvyros izotermos

Cr^{3+} jonų ant AlPO-5 adsorbcija:

remiantis apskaičiuotais determinacijos koeficientais R^2 , šiai adsorbcijai aprašyti iš esmės galėtų būti tinkami visi modeliai, kadangi R^2 artimi vienetui.

Pagal *Lengmiūro modelį* matoma, jog šio adsorbento adsorbcijos talpa q_∞ - 377 mg/g.

Freundlichio modelio adsorbcijos intensyvumo matas n lygus 1,54, taigi, $n > 1$ indikuoja, jog didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai tirpale, adsorbcijos proceso pajėgumas didėja ir tai galėtų lemti polimolekulinio sluoksnio formavimąsi.

Pagal *Temkino modelį*, izotermos konstanta b_T lygi 33,9 J/mol $<$ 20 kJ/mol, vadinasi vyksta fizikinė adsorbcija.

Pagal *D-R modelį*, adsorbcijos energija E yra pakankamai maža - 0,024 kJ/mol, todėl galima teigti, kad adsorbcija yra fizikinė (patenka į intervalą 0,01-1 kJ/mol).

Cr^{3+} jonų ant AlPO-5-Cu(NO₃)₂ adsorbcija:

remiantis apskaičiuotais determinacijos koeficientais R^2 , adsorbcijai ant AlPO-5-Cu(NO₃)₂ aprašyti taip pat galėtų būti tinkami visi modeliai, kadangi R^2 reikšmės artimos vienetui.

Pagal *Lengmiūro modelį* matoma, jog adsorbento maksimali adsorbcijos talpa q_∞ siekia net 1121 mg/g.

Freundlichio modelio adsorbcijos intensyvumo matas n lygus 1,02, taigi, $n < 1$ nurodo, jog didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai tirpale, adsorbcijos proceso pajėgumas didėja ir tai galėtų lemti polimolekulinio sluoksnio formavimąsi.

Pagal *Temkino modelį*, izotermos konstanta b_T lygi $31,1 \text{ J/mol} < 20 \text{ kJ/mol}$, vadinasi vyksta fizikinė adsorbicija.

Pagal *D-R modelį*, adsorbicijos energija E yra pakankamai maža – $0,018 \text{ kJ/mol}$, todėl galima teigti, kad adsorbicija yra fizikinė (patenka į intervalą $0,01-1 \text{ kJ/mol}$).

7 lentelė. Adsorbicijos pusiausvyros izotermų modelių parametrai

Modelis	Parametras	AIPO-5	AIPO-5-Cu(NO ₃) ₂	AIPO-5-CuO
Lengmiūro	R ²	0,995	0,997	0,957
	q _∞ , mg/g	377	1121	305
	K, L/mg	0,00012 = 1,2 x 10 ⁻⁴	0,0000184 = 1,8 x 10 ⁻⁵	0,00016 = 1,6 x 10 ⁻⁴
Freundlichio	R ²	0,970	0,995	0,963
	K _f	0,00001 = 1 x 10 ⁻⁵	0,01 = 1 x 10 ⁻²	0,06 = 6 x 10 ⁻²
	n	1,54	1,02	1,12
Temkino	R ²	0,998	0,970	0,992
	A _T , L/mg	0,0014 = 1,4 x 10 ⁻³	0,0007 = 7 x 10 ⁻⁴	0,0010 = 1 x 10 ⁻³
	b _T , J/mol	33,9	31,1	28,9
Dubinino - Raduškevičiaus	R ²	0,992	0,973	0,997
	q _∞ , mg/g	224	210	260
	B, mol ² /kJ ²	877	1492	1261
	E, kJ/mol	0,024	0,018	0,020

Cr³⁺ jonų ant AIPO-5-CuO adsorbicija:

remiantis apskaičiuotais determinacijos koeficientais R², šiai adsorbicijai aprašyti taip pat galėtų būti tinkami visi modeliai, kadangi R² reikšmės artimos vienetui.

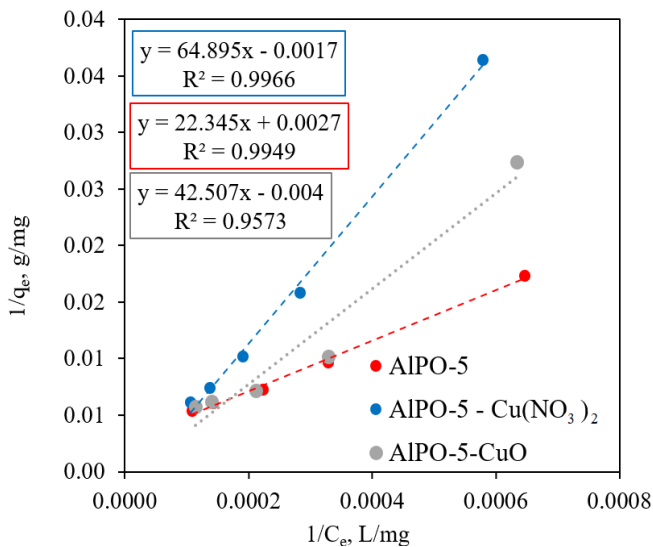
Pagal *Lengmiūro modelį*, maksimali adsorbicijos talpa q_∞ lygi 305 mg/g.

Freundlichio modelio adsorbicijos intensyvumo matas n lygus 1,10, taigi, n > 1 ir nurodo, jog didėjant Cr³⁺ jonų koncentracijai tirpale, adsorbicijos proceso pajėgumas didėja ir tai galėtų lemti daugiamolekulinio sluoksnio formavimąsi.

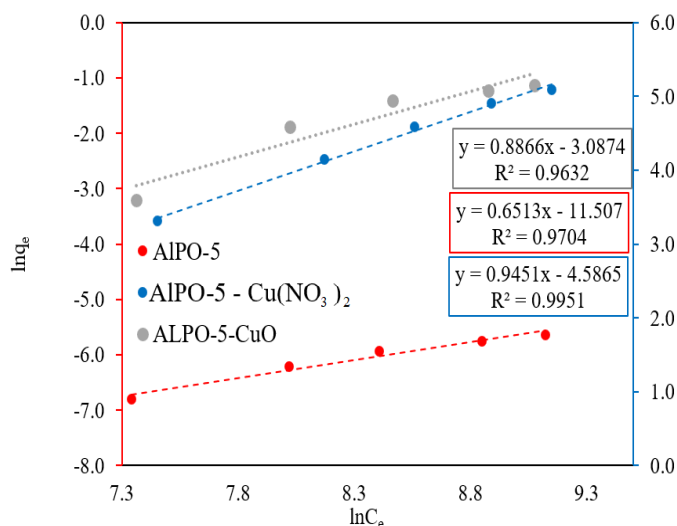
Pagal *Temkino modelį*, izotermos konstanta b_T lygi $28,9 \text{ J/mol} < 20 \text{ kJ/mol}$, vadinasi vyksta fizikinė adsorbicija.

Pagal *D-R modelį*, adsorbcijos energija E yra pakankamai maža – 0,020 kJ/mol, todėl galima teigti, kad adsorbcija yra fizikinė (patenka į intervalą 0,01-1 kJ/mol).

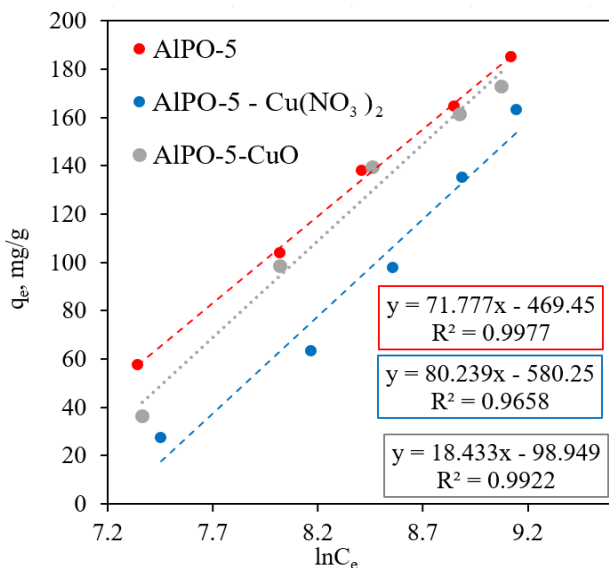
Remiantis apskaičiuotais pusiausvyros modelių parametrais sunku nustatyti, kuris iš modelių labiausiai tinka adsorbcijai ant šių medžiagų aprašyti (visų modelių determinacijos koeficientai artimi vienetui), tačiau pagal matomas adsorbcijos kreives, visiems trimis produktams artimiausias būtų Freundlichio modelis, o tai reiškia, jog adsorbcija ant adsorbento vyksta formuojantis daugiau nei vienam molekuliniam sluoksniui, o katalizatoriaus paviršius – heterogeninis. Freundlichio modelio determinacijos koeficientas adsorbcijai ant AlPO-5 produkto aprašyti lygus 0,970, AlPO-5-Cu(NO₃)₂ R² vertė lygi 0,995, o produktui AlPO-5-CuO determinacijos koeficientas lygus 0,963. Didžiausią vertę turinčią Freundlichio konstantą K_f , kuri norodo adsorbcijos gebą, turi AlPO-5-CuO adsorbentas. Ji lygi 6×10^{-2} . Iš gautų rezultatų galima daryti išvadą, kad variu pakeisti aliumofosfatai reikšmingai nepakeitė AlPO adsorbcinių savybių.



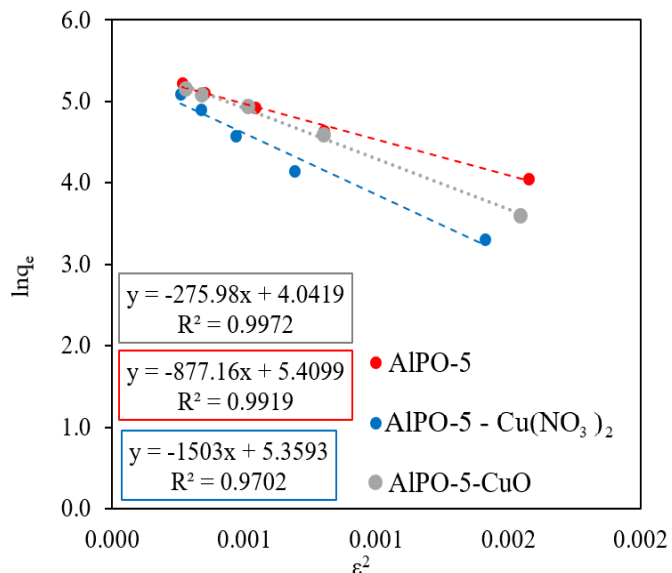
15 pav. Adsorbcijos izotermos Lengmiūro lygties koordinatėse



16 pav. Adsorbcijos izotermos Freundlichio lygties koordinatėse



17 pav. Adsorbcijos izotermos Temkino lygties koordinatėse

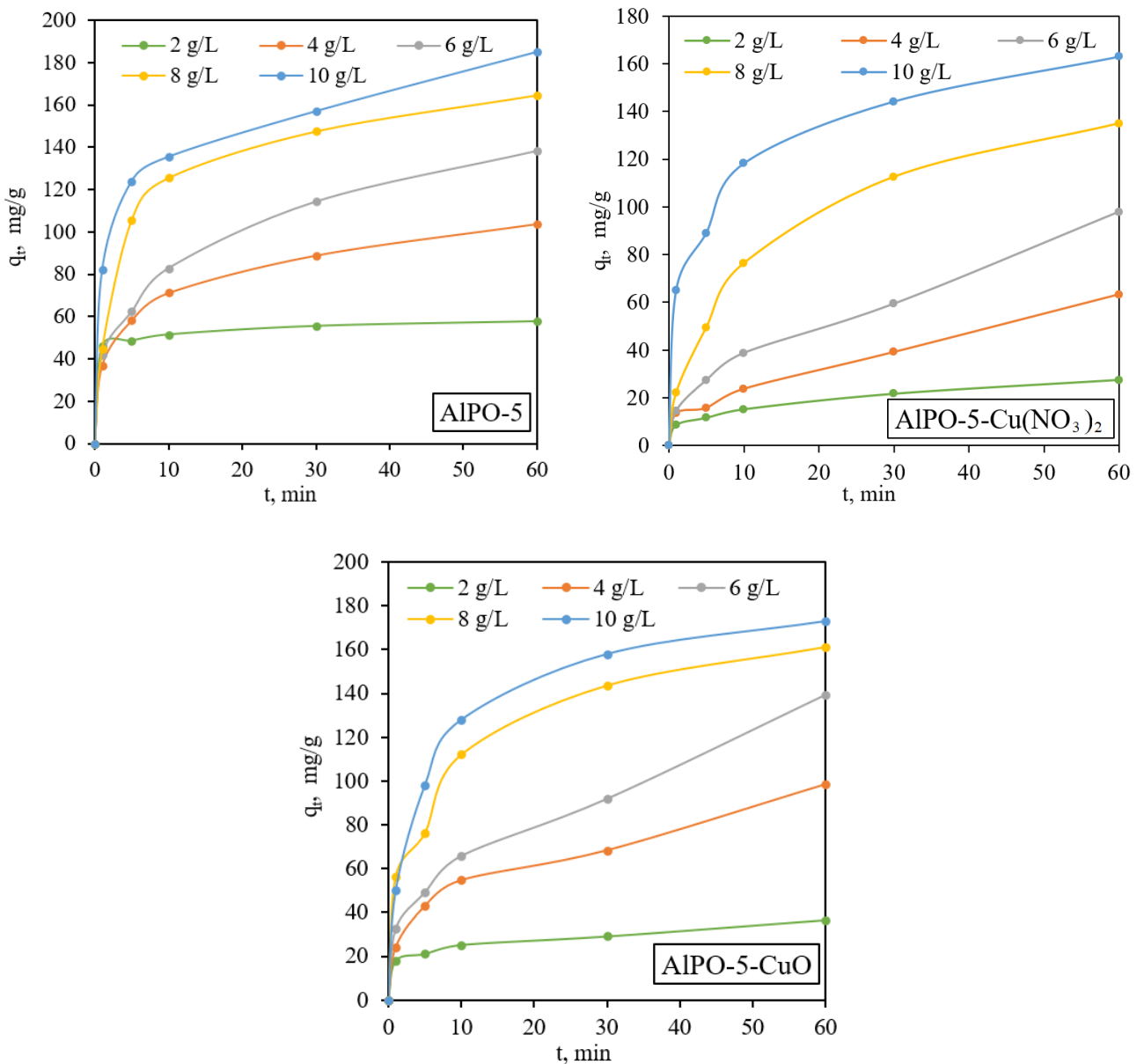


18 pav. Adsorbcijos izotermos D – R lygties koordinatėse

Adsorbcijos kinetika

6 – 8 prieduose pateikiamos adsorbcijos kinetinės kreivės pseudo-pirmojo laipsnio, pseudo-antrojo laipsnio ir Elovičiaus lygties koordinatėse.

Pirmomis 10 adsorbcijos proceso minučių visose kinetinėse kreivėse (19 pav.) pastebimas staigus adsorbuotos medžiagos kiekio (q_t) didėjimas, toliau adsorbcija šiek tiek sulėtėja. Taip pat pastebima koreliacija tarp pusiausvyros ir kinetikos kreivių – nei vieno produkto kreivės neužlinksta ir nepasiekia pusiausvyros, todėl skaičiavimuose paskutinės eksperimentų koncentracijos vertės yra priimanamos kaip pusiausvyrosios adsorbente esančio adsorbtyvo reikšmės.



19 pav. Adsorbcijos kinetinės kreivės

Adsorbcijos kinetiniai parametrai ant AlPO-5 adsorbento yra pateikiami 8 lentelėje.

8 lentelė. AlPO-5 adsorbcijos kinetikos modelių parametrai

Modelis	Parametras	Pradinė $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ tirpalo koncentracija, g/L				
		2	4	6	8	10
Pseudo-pirmojo laipsnio	k_1, min^{-1}	0,057	0,049	0,047	0,060	0,039
	$\Delta q_e, \%$	79	41	31	44	54
	R^2	0,994	0,964	0,991	0,897	0,887

8 lentelės tęsinys

Pseudo-antrojo laipsnio	k_2 , g/(mg×min)	0,027	0,003	0,002	0,002	0,003
	Δq_e , %	2	8	8	3	12
	R^2	0,999	0,996	0,985	1	0,999
Elovičiaus	β , g/mol	0,359	0,065	0,047	0,033	0,045
	α , mg/(g×min)	31646204	158	119	154	1014
	R^2	0,991	0,995	0,953	0,977	0,990

Duomenys rodo, kad adsorbciją ant AIPO-5 geriausiai aprašo pseudo – antrojo laipsnio modelis, nes jo Δq_e svyruoja 2 – 12 % intervale, lyginant su pseudo pirmuoju, kurio parametras Δq_e pakankamai aukštas (31 – 79 %). Determinacijos koeficientas R^2 taip pat nurodo geresnį pseudo – antrojo modelio tinkamumą. R^2 vidutinė vertė lygi 0,996, tuo tarpu pseudo – pirmojo laipsnio modelio vidutinė vertė lygi 0,945, o Elovičiaus modelio – 0,920.

Adsorbcijos kinetiniai parametrai ant AIPO-5-Cu(NO₃)₂ adsorbento yra pateikiami 9 lentelėje.

9 lentelė. AIPO-5-Cu(NO₃)₂ adsorbcijos kinetikos modelių parametrai

Modelis	Parametras	Pradinė Cr(NO ₃) ₃ tirpalo koncentracija, g/L				
		2	4	6	8	10
Pseudo-pirmojo laipsnio	k_1 , min ⁻¹	0,040	0,026	0,026	0,055	0,055
	Δq_e , %	30	18	17	17	42
	R^2	0,997	0,994	0,979	0,990	0,969
Pseudo-antrojo laipsnio	k_2 , g/(mg×min)	0,008	0,002	0,001	0,001	0,002
	Δq_e , %	12	27	28	2	5
	R^2	0,979	0,932	0,975	0,984	0,994
Elovičiaus	β , g/mol	0,264	0,136	0,077	0,038	0,042
	α , mg/(g×min)	26	27	31	50	306
	R^2	0,917	0,814	0,949	0,963	0,963

Duomenys rodo, kad adsorbciją ant AIPO-5-Cu(NO₃)₂ geriausiai aprašo pseudo – antrojo laipsnio modelis, nes jo Δq_e svyruoja 2 – 28 % intervale, lyginant su pseudo pirmuoju, kurio Δq_e yra didesnis

(17 – 42 %). Determinacijos koeficientas R^2 taip pat nurodo, nors ir nežymiai, bet geresnį pseudo – antrojo modelio tinkamumą adsorbicijai ant šio produkto aprašyti. Vidutinė determinacijos koeficiento R^2 vertė lygi 0,989, o pseudo – pirmojo laipsnio modelio vidutinė vertė šiek tiek mažesnė, ji lygi 0,982, o Elovičiaus modelio – 0,921.

Adsorbicijos kinetiniai parametrai ant AlPO-5-CuO adsorbento yra pateikiami 10 lentelėje.

10 lentelė. AlPO-5-CuO adsorbicijos kinetikos modelių parametrai

Modelis	Parametras	Pradinė $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ tirpalo koncentracija, g/L				
		2	4	6	8	10
Pseudo-pirmojo laipsnio	k_1, min^{-1}	0,031	0,028	0,027	0,061	0,069
	$\Delta q_e, \%$	52	32	26	34	36
	R^2	0,942	0,903	0,974	0,981	0,967
Pseudo-antrojo laipsnio	$k_2, \text{g}/(\text{mg} \times \text{min})$	0,015	0,003	0,001	0,002	0,002
	$\Delta q_e, \%$	17	24	26	1	1
	R^2	0,997	0,996	0,984	0,986	0,998
Elovičiaus	$\beta, \text{g}/\text{mol}$	0,302	0,076	0,058	0,038	0,031
	$\alpha, \text{mg}/(\text{g} \times \text{min})$	609	80	88	172	150
	R^2	0,954	0,996	0,951	0,929	0,95

Duomenys rodo, kad adsorbiciją ant AlPO-5-CuO geriausiai aprašo pseudo – antrojo laipsnio modelis, nes jo Δq_e svyruoja 1 – 26 % intervale, lyginant su pseudo pirmuoju, kurio Δq_e didesnis (26 – 52 %). Determinacijos koeficientas R^2 taip pat nurodo geresnį pseudo – antrojo modelio tinkamumą. R^2 vidutinė vertė lygi 0,990, tuo tarpu pseudo – pirmojo laipsnio modelio vidutinė vertė lygi 0,952, o Elovičiaus modelio – 0,951.

Remiantis apskaičiuotais kinetikos modelių parametrais, geriausiai adsorbiciją ant visų trijų produktų aprašo pseudo – antrojo laipsnio kinetinis modelis. Jo tinkamumą pagrindžia nedidelės (1 – 28%) parametro Δq_e vertės ir didesnės nei kituose kinetikos modeliuose R^2 vertės.

Nors ir pseudo – pirmojo laipsnio modelis dažniausiai reiškia fizikinę adsorbiciją, o pseudo – antrojo laipsnio modelis – chemisorbciją, vis tik šiuo atveju pseudo – antrojo laipsnio modelio artimumas galėtų reikšti tai, jog ant produktų vykstantis adsorbicijos procesas yra fizikinės prigimties, tačiau pats mechanizmas daug sudėtingesnis – tikėtina, jog adsorbicija neapsiriboja vienu sluoksniu, o adsorbento paviršius heterogeninis ir būtent šiuos duomenis pseudo – antrojo laipsnio modelis fiksuoja tiksliau.

Tokią prielaidą patvirtina ir adsorbcijos pusiausvyros rezultatai, kurie buvo artimiausi Freundlichio modeliui, teigiančiam, jog adsorbcija vyksta formuojantis polimolekuliniam sluoksniui, o adsorbento paviršius – heterogeninis.

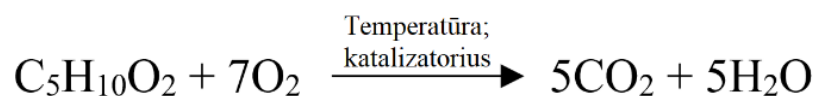
Verta paminėti, jog adsorbcijos tyrimo metu taip pat buvo tiriama, ar įterptas varis stabilus – ar nepasišalino nuo paviršiaus. Apskaičiuota, kad maksimali Cu koncentracija, kuri būtų, jei varis būtų visas ištirpęs į tirpalą, lygi 78 mg/l. Rezultatai parodė, jog adsorbcijos proceso metu, ties 60 min didžiausios koncentracijos (10 g/l) Cr³⁺ tirpaluose buvo desorbavęsi tik 0,18 mg/l vario iš AlPO-5-Cu(NO₃)₂ produkto ir 0,27 mg/l vario iš AlPO-5-CuO produkto. Tai tik patvirtina, kad varis tikrai sudarė kristalinį junginį su AlPO, nes jei varis būtų neišterpęs į struktūrą, chromas būtų privertęs jį desorbuotis.

Taigi, net ir metalu pakeisti aliumofosfatai yra puikūs adsorbentai, nes jų tikėtina maksimali adsorbcinė geba lygi 1121 mg/g (produktui AlPO-5-Cu(NO₃)₂) ir 305 mg/g (produktui AlPO-5-CuO). Be to, varis yra aktyvusis komponentas katalizatoriuose, todėl pagaminti ceotipai toliau tirti ir visiško oksidavimo reakcijoje (žr. 2.2.5. skyrių).

2.2.5. Katalizinis aktyvumo tyrimas

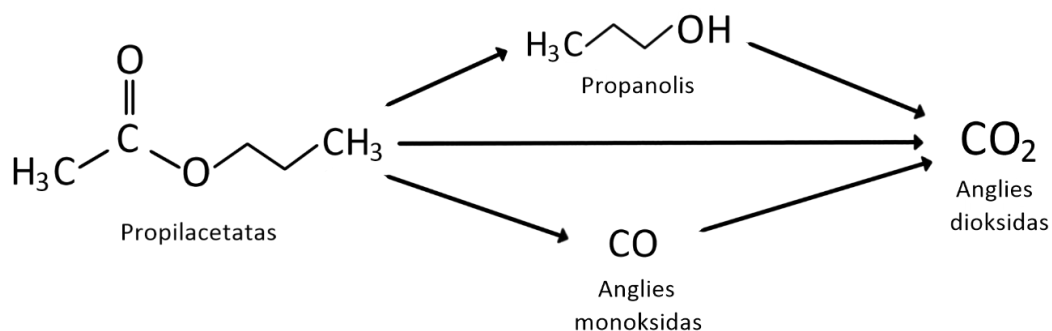
Katalizinio aktyvumo eksperimento metu tiriamos susintetintų produktų AlPO-5-Cu(NO₃)₂ ir AlPO-5-CuO katalizinės savybės. Šie katalizatoriai heterogeniniai – ant didelį paviršiaus plotą turinčio aliumofosfato sukoncentruotas aktyvusis komponentas – Cu. Nors oksidavimo reakcijose pati aktyviausia yra platina, jos naudojimą riboja didelė jos kaina, todėl ji dažniausiai keičiama pereinamųjų metalų oksidais. Vienas pačių aktyviausių – vario oksidas.

Eksperimento metu propilacetatas buvo oksiduojamas veikiant 150 – 300 C° temperatūrai kaip katalizatorius naudojant AlPO-5-CuO ir AlPO-5-Cu(NO₃)₂ medžiagas.



20 pav. Pilna propilacetato katalizinės oksidacijos reakcija

Nustatyta, kad nepilno propilacetato oksidavimo atveju gali susidaryti CO bei propanolis, todėl eksperimento metu fiksuojamos ne tik CO₂, tačiau ir CO bei propanolio koncentracijos.

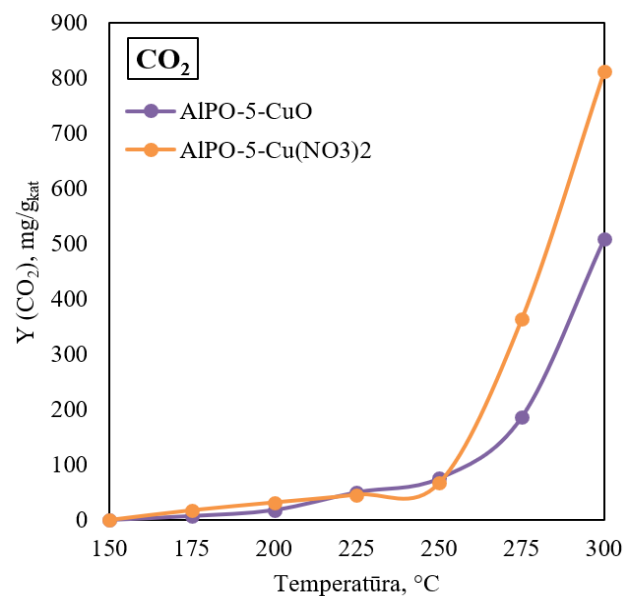
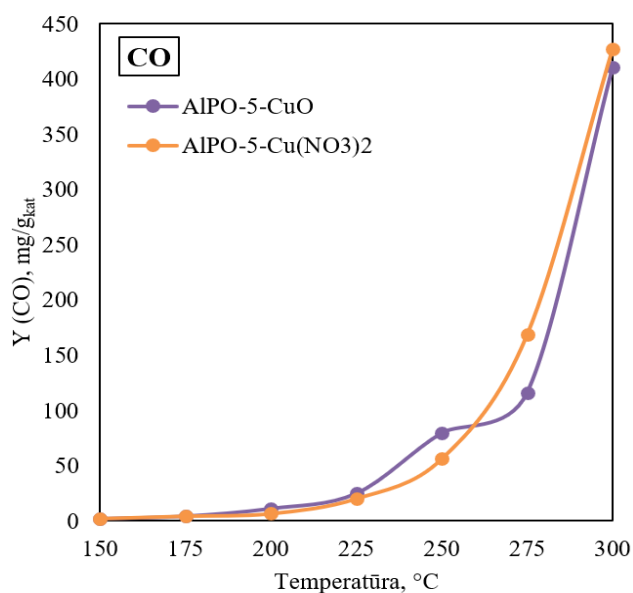
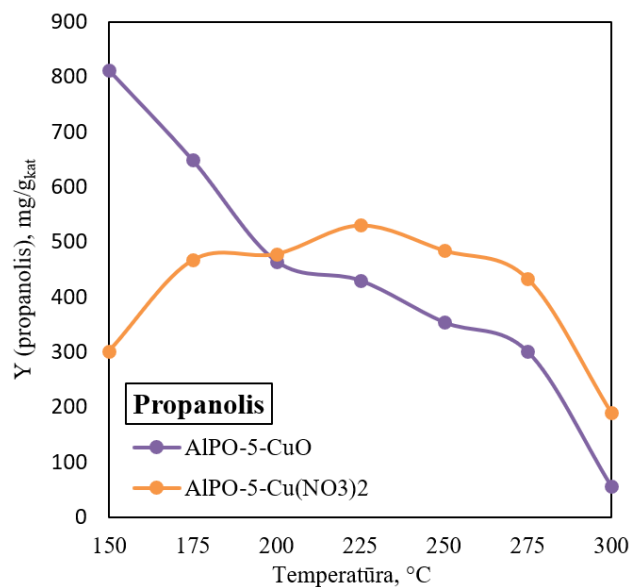
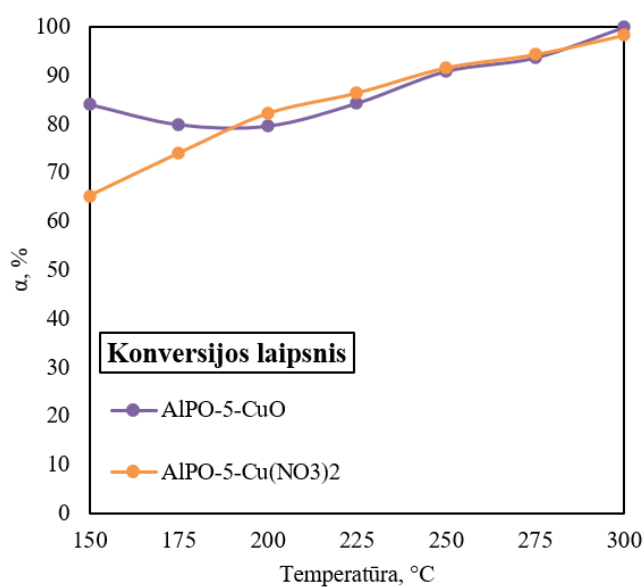


21 pav. Lygiagrečiai nuoseklūs propilacetato katalizinio oksidavimo produktų mechanizmai

150 – 300 °C temperatūros režime atliktų katalizės eksperimentų rezultatai pateikiami 25 pav. Didžiausiu propilacetato konversijos laipsniu α pasireiškia AlPO-5-CuO produktas su maksimalia α verte – 100% (prie 300 C° temperatūros), tačiau žemesnėse temperatūrose didesnę propilacetato konversijos laipsnį išlaiko AlPO-5-Cu(NO₃)₂. Šio katalizatoriaus CO₂ išeiga taip pat yra didesnė praktiškai visame matuotame temperatūrų intervale, todėl galima manyti, jog būtent ši medžiaga yra geresnis katalizatorius, nei AlPO-5-CuO.

Iš sudarytų kreivių matoma, kad pilnas propilacetato oksidavimas palankus vykti aukštesnėse temperatūrose (250 – 300 C°), nes būtent tokiam temperatūrų intervale reikšmingai padidėja konversijos laipsnis bei CO₂ išeiga – veikiant AlPO-5-CuO katalizatoriui, CO₂ išeiga padidėja nuo 75 mg/g_{kat} iki 509 mg/g_{kat}, o kai naudojamas AlPO-5-Cu(NO₃)₂ – nuo 67 mg/g_{kat} iki 812 mg/g_{kat}.

Tikėtina, jog didesnei organinio junginio išeigai įtaką gali turėti ir desorbcija. Tam tikslui katalizinio eksperimento pabaigoje elektrinės krosnies pagalba reaktoriuje temperatūra pakeliama iki 400 °C, o propilacetato srautas atjungiamas nuo bendro srauto. Išsiskyrusi CO₂ koncentracija, lyginant su paskutine, matuota 300 °C temperatūroje, šoktelėjo 2 kartus (nuo 700 ppm iki 1500 ppm katalizatoriui AlPO-5-CuO, ir nuo 800 ppm iki 1700 ppm katalizatoriui AlPO-5-Cu(NO₃)₂). Kadangi oksidacijos produktai gali fiziškai adsorbuotis ant katalizatoriaus, proceso metu, pasiekus pakankamai aukštą temperatūrą, dujos desorbuojasi, todėl pastebimas toks didelis šuolis išsiskiriančių medžiagų kiekiuose.

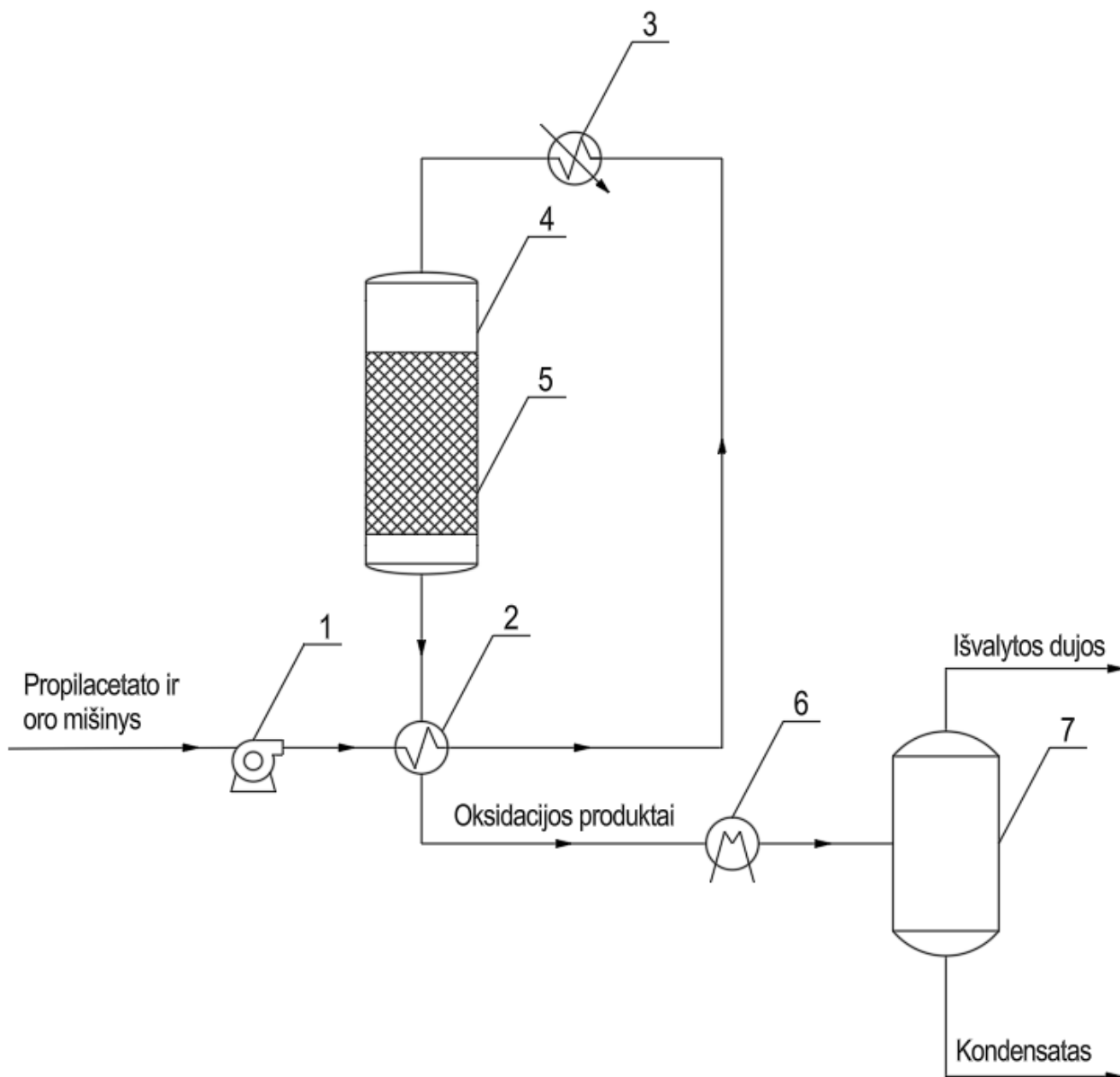


22 pav. Katalizinės propilacetato oksidacijos produktų kiekių bei konversijos laipsnio priklausomybės nuo temperatūros

3. Inžinerinė dalis

Remiantis gautais visiško katalizinio oksidavimo eksperimento rezultatais, susintetintas medžiagas nuspręsta naudoti lakiųjų organinių junginių (LOJ) nukenksminimui. Projektuojama oro valymo nuo propilacetato technologinė schema. Išskiriami svarbiausi įrenginių parametrai – tai įkrovos ir konversijos kolonos temperatūra. Svarbiausi srautų parametrai – propilacetato konversijos laipsnis ir išvalytų dujų temperatūra.

Kaip katalizatorius naudojamas $\text{AlPO}_5\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ ceotipas. Technologinė schema pateikiama 26 pav.



23 pav. Oro valymo nuo propilacetato technologinė schema

Čia: 1 – kompresorius, 2 – ekonomizeris, 3 – šildytuvas, 4 – konversijos kolona, 5 – įkrova, 6 – kondensatorius, 7 – separatorius

Atmosferinio oro (apie 20 C°) ir propilacetato garų mišinys suslegiamas kompresoriumi (1) ir yra transportuojamas į ekonomaizerį (2). Šiame vamzdelinio tipo rekuperaciniame šilumokaityje tiekama dujų srauto temperatūra pakyla (iki 150 – 200 C°), nes tarpvamzdelinė ekonomaizerio ertmė yra prisipildžiusi aukštos temperatūros reakcijos produktų mišiniu. Papildomai srautas yra nukreipiamas į šildytuvą (3) optimaliai (270 – 300 C°) katalizinės oksidacijos temperatūrai palaikyti. Pagrindinei reakcijai vykti pašildytas dujų mišinys yra tiekiamas į konversijos koloną (4), kurioje yra patalpinta AlPO-5-Cu(NO₃)₂ katalizatoriaus įkrova (5). Šiame etape vyksta propilacetato katalizinė oksidacija, reaktoriuje palaikant pastovią, 300 C° temperatūrą. Iš konversijos kolonos ištekancio srauto sudėtis pasipildo katalizinės propilacetato oksidacijos produktais – CO, CO₂, propanoliu bei vandens garais. Vis dar aukštos (300 C°) temperatūros dujų mišinys nukreipiamas į ekonomaizerį (2), kuriame jis atvėsta iki maždaug 140 – 150 C° temperatūros. Tokia dujų temperatūra nėra tinkama išleidimui į atmosferą, todėl srautas papildomai atvėsinamas naudojantis kondensatoriumi (6). Jo pagalba srauto temperatūra sumažėja iki 10 – 20 C°. Tokioje temperatūroje didžioji dalis vandens ir propanolio yra skystos agregatinės būsenos, todėl projektuojamas separatorius, atskiriantis dujų srautą nuo kondensato. Kondensatas nukreipiamas į nuotekų sistemą, jo pagrindą sudaro nedideli vandens ir propanolio kiekiai. Išvalytos, 10 – 20 C° temperatūros dujos išleidžiamos į atmosferą. Norint šią technologiją pritaikyti platesnei teršalų sričiai, reikėtų atlikti daugiau eksperimentų tiriant jos efektyvumą specifiniams junginiams. Tokio tipo oro valymo technologija galėtų būti taikoma pramonės įmonėse, kurios savo veikimo metu į atmosferą išleidžia didelius lakiųjų organinių junginių (LOJ) kiekius.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Šiame skyriuje nagrinėjama darbuotojų sauga ir eksperimentuose naudojamų medžiagų poveikis sveikatai. Gilinamasi į galimą riziką, kylančią darbo aplinkoje, pabrėžiant kenksmingus veiksnius ir atsargumo priemonės. Aprašomos cheminių junginių pavojingumo ir atsargumo fazės, įspėjamieji ženklai, pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės.

Aliumofosfatų ceotipų sintezėje ir tyrime naudotos šios cheminės medžiagos:

- Aliuminio izopropoksidai
- Fosforo rūgštis
- Trietilaminas (TEA)
- Vario (II) nitrato trihidratas
- Vario (II) oksidas
- Chromo (III) nitratas
- Propilacetatas

4.1. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės

Kolektyvinės priemonės – traukos spinta. Darbo metu patalpoje išsiskiria kenksmingos dujos ir (ar) garai, todėl turi būti įrengta traukos spinta. Priklausomai nuo to, su kokiais cheminėmis medžiagomis dirbama, traukos spintose pro 15–20 cm pravertą traukos spintos sąvarą oro greitis turi būti [49]:





- ne mažesnis kaip 0,5 m/s, jeigu teisės akto nustatytas cheminės medžiagos neviršytinas ribinis dydis didesnis kaip 10 mg/m³;
- 0,6–1,0 m/s, jeigu teisės akto nustatytas cheminės medžiagos neviršytinas ribinis dydis 0,1–10 mg/m³;
- 1,0–1,5 m/s, jeigu teisės akto nustatytas cheminės medžiagos neviršytinas ribinis dydis mažesnis kaip 0,1 mg/m³.

Aliumofosfatų ceotipų sintezės metu kolektyvinės apsaugos priemonės pilnai neužtikrina darbuotojų apsaugos nuo cheminių medžiagų galimo pavojaus, todėl būtinos ir asmeninės apsaugos priemonės – apsauginės pirštinės, , apsauginiai akiniai ir kaukė.




4.2. Pavojingumo, atsargumo frazės ir įspėjamieji ženklai

Naudotoms pavojingoms cheminėmis medžiagoms, kurioms Europos Sąjungoje yra nustatyta ribinė poveikio darbo aplinkoje vertė, nurodomos pavojingumo, atsargumo frazės ir įspėjamieji ženklai.

11 lentelė. Naudotų medžiagų pavojingumo, atsargumo frazės ir išpėjamieji ženklai

Medžiaga	Ženklinimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP)	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės - prevencinės
Aluminio izopropoksidas	GHS02 	H228 – degi kietoji medžiaga [50].	P210 – laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. P240 – įžeminti ir įtvirtinti talpyklą ir priėmimo įrangą. P241 – naudoti sproгимui atsparią elektros/ventiliacijos/apšvietimo įrangą. P280 – mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones [50]. P370+P378 – gaisro atveju gesinimui naudoti sausą smėlį, sausą cheminę medžiagą ar alkoholiui atsparias putas [50].
Fosforo rūgštis	GHS05 	H290 – gali ėsdinti metalus [54].	P234 – Laikyti tik originalioje pakuotėje [54].
Trietilaminas	GHS02, GHS05, GHS06 	H225 – labai degūs skystis ir garai. H302 – kenksminga prarijus. H318 – smarkiai pažeidžia akis. H311+H331 – toksiška susilietus su oda arba įkvėpus. H335 – gali dirginti kvėpavimo takus [53].	P210 – Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. Nerūkyti P280 – Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones [53].
Vario (II) nitrato trihidratas	GHS03, GHS07, GHS09 	H272 – gali padidinti gaisrą, oksidatorius. H302 – kenksminga prarijus. H315 – dirgina odą. H319 – sukelia smarkų akių dirginimą. H410 – labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus [52].	P220 – Laikyti/sandėliuoti atokiau nuo degių medžiagų P273 – Saugoti, kad nepatektų į aplinką P280 - Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones [52].

11 lentelės tęsinys

<p>Vario (II) oksidas CuO</p>	<p>GHS09</p> 	<p>H410 – labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus [51].</p>	<p>P273 – saugoti, kad nepatektų į aplinką. P391 – surinkti ištekėjusią medžiagą. P501 - turinį arba tarą šalinti atitinkamoje atliekų šalinimo arba perdirbimo aikštelėje, vadovaujantis vietos ir nacionaliniais reikalavimais [51].</p>
<p>Chromo (III) nitratas</p>	<p>GHS03, GHS07</p> 	<p>H272 – gali padidinti gaisrą, oksidatorius. H315 – dirgina odą. H317 – gali sukelti alerginę odos reakciją. H319 – sukelia smarkų akių dirginimą [55].</p>	<p>P221 – imtis visų atsargumo priemonių, kad nebūtų sumaišyta su degiomis medžiagomis. P280 - mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones [55].</p>
<p>Propilacetatas</p>	<p>GHS03, GHS07</p> 	<p>H225 – labai degūs skystis ir garai. H319 – sukelia smarkų akių dirginimą. H336 – gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą [57].</p>	<p>P210 – laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. P280 – mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones [57].</p>

4.3. Pirmosios pagalbos priemonių duomenys

Naudotoms pavojingoms cheminėms medžiagoms, kurioms Europos Sąjungoje yra nustatyta ribinė poveikio darbo aplinkoje vertė, nurodomos numatytos pirmosios pagalbos priemonės pagal saugos duomenų lapus.

12 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų pirmosios pagalbos priemonių duomenys

Medžiagos pavadinimas	Bendrosios pastabos	Įkvėpus	Patekus ant odos	Patekus į akis	Prarijus
Aliuminio izopropoksidas	Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius [50].	Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [50].	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [50].	Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją [50].	Praskalauti burną vandeniu (jei nukentėjęs turi sąmonę). Skambinti ir į kreiptis į gydytoją [50].
Fosforo rūgštis	Nusivilkti užterštus drabužius [54].	Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [54].	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle [54].	Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [54].	Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją [54].
Trietilaminas	Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą teikiančio asmens apsaugos priemonės [53].	Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Pasireiškus kvėpavimo sutrikimams arba sustojus kvėpavimui reikia daryti dirbtinį kvėpavimą [53].	Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos [53].	Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį [53].	Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite vandens. Praskalauti burną vandeniu Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis) [53].

12 lentelės tęsinys

Vario (II) nitrato trihidratas	Nusivilkti užterštus drabužius [52].	Įleiskite gyno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [52].	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Sudirginus odą kreipkitės į gydytoją [52].	Mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švairiu vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją [52].	Praskalauti burną vandeniu (jei nukentėjusysis turi sąmonę). Skambinti į kreiptis į gydytoją [52].
Vario (II) oksidas	Nusivilkti užterštus drabužius.	Įleiskite gyno oro [51].	Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens [51].	Gausiai skalaukite vandeniu, išsiimkite kontaktinius lęšius [51].	Gerti vandens (bent 2 stiklines). Blogai pasijutus, skambinti gydytojui [51].
Chromo (III) nitratas	Nusivilkti užterštus drabužius [55].	Įleiskite gyno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [55].	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Pasireiškus odos reakcijai, kreiptis į gydytoją. Sudirginus odą kreipkitės į gydytoją [55].	Mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švairiu vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją [55].	Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją [55].
Propilacetatas	Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius [57].	Įleiskite gyno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [57].	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją [57].	Nuskalauti dideliu kiekiu vandens. Iškviesti oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius [57].	Iškart duoti nukentėjusiajam išgerti vandens (bent dvi stiklines). Kreiptis į gydytoją [57].

4.4. Priešgaisrinių priemonių duomenys

Naudotoms pavojingoms cheminėms medžiagoms, kurioms Europos Sąjungoje yra nustatyta ribinė poveikio darbo aplinkoje vertė, nurodomos numatytos priešgaisrinės priemonės pagal saugos duomenų lapus.

13 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų numatytos priešgaisrinės priemonės

Medžiagos pavadinimas	Tinkamos gesinimo priemonės	Netinkamos gesinimo priemonės	Specialūs medžiagos keliami pavojai	Pavojingi degimo produktai	Patarimai gaisrininkams
Aliuminio izopropoksidas	Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai [50].	Vandens srovė [50].	Degioji. Galimas kenksmingų degių dujų ar garų susidarymas gaisro atveju [50].	Anglies oksidai, aliuminio oksidas [50].	Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [50].
Fosforo rūgštis	Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas (CO ₂) [54].	Vandens srovė [54].	Nedegioji [54].	-	Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [54].
Trietilaminas	Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas (CO ₂) [53].	Vandens srovė [53].	Degioji [53].	Azoto oksidai (NO _x), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO ₂) [53].	Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gesinimo vandens neišpilti į kanalizaciją arba vandens telkinius. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Dėvėkite chemikalams atsparų apsauginį kombinezoną [53].

13 lentelės tęsinys

<p>Vario (II) nitrato trihidratas</p>	<p>Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai [52].</p>	<p>Vandens srovė [52].</p>	<p>Oksidacinė savybė. Nedegioji [52].</p>	<p>Azoto oksidai (NOx) [52].</p>	<p>Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gesinimo vandens neišpilti į kanalizaciją arba vandens telkinius. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Dėvėkite chemikalams atsparų apsauginį kombinezoną [52].</p>
<p>Vario (II) oksidas</p>	<p>Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai [51].</p>	<p>Šiai medžiagai/mišiniui gesinimo medžiagų apribojimai nenurodyti [51].</p>	<p>Nedegioji [51].</p>	<p>Vario oksidai [51].</p>	<p>Gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [51].</p>
<p>Chromo (III) nitratas</p>	<p>Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai [55].</p>	<p>Vandens srovė [55].</p>	<p>Oksidacinė savybė. Nedegioji [55].</p>	<p>Azoto oksidai (NOx) [55].</p>	<p>Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [55].</p>

13 lentelės tęsinys

Propilacetatas	Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas (CO ₂) [57].	Šiai medžiagai/mišiniui gesinimo medžiagų apribojimai nenurodyti [57].	Anglies oksidai. Degus. Garai yra sunkesni už orą ir gali pasklisti palei grindis. Galimas keksmingų degių dujų argarų susidarymas gaisro atveju. Sudaro sprogius mišinius su oru aplinkos temperatūroje [57].	Anglies monoksidas (CO), Anglies dioksidas (CO ₂) [57].	Gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [57].
----------------	---	--	--	---	---

Darbo aplinkoje galintys pasireikšti kenksmingi ir pavojingi (fizikiniai, fiziniai, cheminiai, biologiniai, ergonominiai ir psichosocialiniai) profesinės rizikos veiksniai pateikiami 1-5 prieduose.

Išvados

1. Išanalizavus literatūrą, parinktos tinkamos sąlygos variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų sintezei vykdyti. Medžiagos susintetintos naudojant mikrobangų hidroterminės sintezės būdą, o geriausi rezultatai pasiekiami mišinyje palaikant 1 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : 0,8 TEA : **0,05** CuO : 225 H₂O santykį.
2. Ištirtos pagamintų ceotipų adsorbcinės savybės chromo jonams ir apskaičiuoti pagrindiniai Lengmiūro, Freundlichio, Temkino ir Dubinino-Raduškevičiaus adsorbcijos pusiausvyros izotermų modelių parametrai bei pseudo – pirmojo, pseudo – antrojo ir Elovičiaus kinetinių modelių parametrai. Gautus eksperimentinius duomenis geriausiai aprašo Freundlichio pusiausvyros modelis (visų adsorbentų R² artimos 1) bei pseudo – antrojo laipsnio kinetikos modelis.
3. Variu pakeistų aliumofosfatų ceotipų katalizinis aktyvumas ištirtas vykdant propilacetato visiško oksidavimo reakciją. Geresnėmis katalizinėmis savybėmis pasižymi AlPO-5-Cu(NO₃)₂ ceotipas – veikiant šiam katalizatoriui, 300 C° temperatūros propilacetato konversijos laipsnio vertė lygi net 98 %, o visiško oksidavimo reakcijos produkto CO₂ išeiga lygi 812 mg/g_{kat}.
4. Identifikuoti katalizės metu vykstančiose šalutinėse reakcijose susidarantys tarpiniai junginiai – tai propanolis ir anglies monoksidas. Visiško katalizinio propilacetato oksidavimo mechanizmą sudaro šio organinio junginio oksidacija į tarpinius junginius bei galutinius produktus – anglies dioksidą ir vandenį.
5. Parinktas efektyviausias katalizatorius – AlPO-5-Cu(NO₃)₂ ir pateikta technologinė schema, skirta oro valymui nuo propilacetato.

Literatūros sąrašas

1. Nagashima H., Martineau-Corcus C., Tricot G., Trebosc J., Pourpoint F., Amoureux J., Lafon O. (2018). Recent Developments in NMR Studies of Aluminophosphates. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 94, 113-185. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0066410317300376>.
2. Rajic N. (2005). Open-Framework Aluminophosphates: Synthesis, Characterization and Transition Metal Modifications. *Cheminform*, 70(3), 372-375. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/26404594_OpenFramework_Aluminophosphates_Synthesis_Characterization_and_Transition_Metal_Modifications
3. Nemeth L., Bare S. (2014). Science And Technology of Framework Metal-Containing Zeolite Catalysts. *Advances in Catalysis*, 57, 4-6. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128001271000011>
4. Weckhuysen B., Rao R., Martens J., Schoonheydt R. (1999). Transition Metal Ions in Microporous Crystalline Aluminophosphates: Isomorphous Substitution. *European journal of inorganic chemistry*, 4, 566. Prieiga per: https://kuleuven.limo.libis.be/discovery/fulldisplay?docid=lirias1115189&context=SearchWebhook&vid=32KUL_KUL:Lirias&lang=en&search_scope=lirias_profile&adaptor=SearchWebhook&tab=LIRIAS&query=any,contains,LIRIAS1115189&offset=0
5. Colella C. (2010). A short history of the International Zeolite Conference. *International Zeolite Association*, 15-18. Prieiga per: https://www.iza-online.org/history/documents/History_of_IZC.pdf
6. Sherman J. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 3476. Prieiga per: <https://www.pnas.org/doi/epdf/10.1073/pnas.96.7.3471>
7. Wilson S., Brent L., Messina C., Cannan T., Flanigen E. (1982). Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *American Chemical Society*, 104(4), 1146-1147. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00368a062>
8. Hartmann M., Elangovan S. (2010). Catalysis with Microporous Aluminophosphates and Silicoaluminophosphates Containing Transition Metals, *Advances in Nanoporous Materials*, 1(1), 23-27. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/241071205_Catalysis_with_Microporous_Aluminophosphates_and_Silicoaluminophosphates_Containing_Transition_Metals
9. Jung S., Chang J., Hwang Y., Park S. (2004). Crystal morphology control of AFI type molecular sieves with microwave irradiation, *Journal of Materials Chemistry*, 2, 280-285. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2004/jm/b309142b/unauth#!divAbstract>
10. Sankar G., Sanchez M. (2018). Metal-Substituted Microporous Aluminophosphates, *Structure and Bonding*, 178, (251-303). Prieiga per: https://link.springer.com/chapter/10.1007/430_2018_25.
11. Framework Type AFI. Database of Zeolite Structures. Prieiga per: https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=AFI
12. Kannan C., Muthuraja K., Devi M. (2013). Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 10-20. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412011077>

13. Chen T., Wu Z., Hu X., Aladejana J., Niu M., Liu Z., Peng X., Wu B. (2020). Constructing hydrophobic interfaces in aluminophosphate adhesives with reduced graphene oxide to improve the performance of wood-based boards, *Composites Part B: Engineering*, 198(1), 108-115. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836820316085>
14. Vijayasankar A., Nagaraju N. (2011). Preparation and characterization of amorphous mesoporous aluminophosphate and metal aluminophosphate as an efficient heterogeneous catalyst or transesterification reaction, *Comptes Rendus Chimie*, 14(12), 1109-1116. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074811001949>
15. Jeong M., Frei H. (2000). Acetaldehyde as a probe for chemical properties of aluminophosphate molecular sieves. An in situ FT-IR study, *Journal of Molecular Catalysis*, 156(1-2), 245-253. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116999004215>
16. Zhu G., Qiu S., Gao F., Wu G., Gao B., Xu X., Terasaki Q. (2001). Synthesis of aluminophosphate molecular sieve ALPO4-11 nanocrystals, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 169-135. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181101004310>
17. Jaenchen J., Ackermann D., Stach H. (2022). Adsorption properties of aluminophosphate molecular sieves - Potential applications for low temperature heat utilization, *Journal of Materials Science*, 40, 122-126. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/284192910_Adsorption_properties_of_aluminophosphate_molecular_sieves_-_Potential_applications_for_low_temperature_heat_utilization
18. Mbuvi H. (2016). Remediation of Water Contaminated with Cr 6+ and Cd 2+ Using Aluminophosphates Derived from Ashes of Tea Leaves and Pumpkin Seeds, *Chemistry and Materials Research*, 8(7), 64-106. Prieiga per: https://www.academia.edu/27493639/Remediation_of_Water_Contaminated_with_Cr_6_and_Cd_2_Using_Aluminophosphates_Derived_from_Ashes_of_Tea_Leaves_and_Pumpkin_Seeds
19. Liu Q., Cheung N., Bennett A., Hedin N. (2011). Aluminophosphates for CO₂ separation, *ChemSusChem*, 17(1), 7-19. Prieiga per: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21226217/>
20. Annath H., Manayil J., Thompson J., Marr A., Raja R. (2021). Contrasting structure-property relationships in amorphous, hierarchical and microporous aluminophosphate catalysts for Claisen-Schmidt condensation reactions, *Applied catalysis A: General*, 627, 115-128. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X21003902>
21. An H., Li H., Zhou J., Zhang J., Ye M. (2021). Kinetics of steam regeneration of SAPO-34 zeolite catalyst in methanol-to-olefins (MTO) process, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 35, 231-238. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S100495412100344X>
22. Fan W., Weckhuysen B. (2003). Synthesis of Co-rich CoAPO-5 molecular sieves: a comparison between glycerol and water as solvent, *J Nanosci Nanotechnol*, 3, 271-276. Prieiga per: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/14503413/>
23. Yuhas B., Mowat J., Miller M., Sinkler W. (2018). AIPO-78: A 24-Layer ABC-6 Aluminophosphate Synthesized Using a Simple Structure-Directing Agent, *Chemistry of Materials* 30(3), 582-586. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.7b04891>
24. Clark H., Rievert W., Olken M. (1996). Synthesis and characterization of AIPO-41 in a mixed solvent system, *Microporous Materials*, 6(3), 115-124. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0927651395000844>

25. Rasmussen R., Morse J., Morse K. (2003). Main Group Elements, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 1-30. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B0122274105003987>
26. Li D., Yao J., Wang H. (2012). Hydrothermal synthesis of AlPO₄-5: Effect of precursor gel preparation on the morphology of crystals, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(6), 684-692. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007112001165>.
27. Zhang P., Ren L., Sun Q. (2011). Solvent-free synthesis of thermally stable and hierarchically porous aluminophosphates (SF-APOs) and heteroatom-substituted aluminophosphates (SF-MAPOs), *Journal of Materials Chemistry*, 32, 122-134. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c1jm11451d/unauth>.
28. Gharibeh M., Tompsett G. (2008). Microwave synthesis of SAPO-11 and AlPO-11: Aspects of reactor engineering, *ChemPhysChem*, 10, 2580-2591. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/23498738_Microwave_synthesis_of_SAPO-11_and_AlPO-11_Aspects_of_reactor_engineering.
29. Azim M., Mohsim U. (2020). An efficient method for the ionothermal synthesis of aluminophosphate with the LTA framework type, *Microporous and Mesoporous Materials*, 295, 264-279. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181119308169>.
30. Chen B., Huang Y. (2009). Dry gel conversion synthesis of SAPO- and CoAPO-based molecular sieves by using structurally related preformed AlPO precursors as the starting materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 123(1-3), 71-77. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181109001619>.
31. Hocevar S. (1993). Acidity and catalytic activity of MeAPSO-44 (Me = Co, Mn, Cr, Zn, Mg), SAPO-44, AlPO₄-5, and AlPO₄-14 molecular sieves in methanol dehydration, *Journal of Catalysis*. Prieiga per: https://www.academia.edu/8450745/Acidity_and_catalytic_activity_of_MeAPSO_44_Me_Co_Mn_Cr_Zn_Mg_SAPO_44_AlPO_sub_4_5_and_AlPO_sub_4_14_molecular_sieves_in_methanol_dehydration
32. Chen J., Wright P., Thomas J. (1994). Understanding The Brønsted Acidity of Sapo-5, Sapo-17, Sapo-18 and SAPO-34 and Their Catalytic Performance for Methanol Conversion to Hydrocarbons, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 10, 1016-1027. Prieiga per: <https://www.semanticscholar.org/paper/Understanding-The-Br%C3%B8nsted-Acidity-of-Sapo-5%2C-and-Chen-Wright/ad83ccdfd9f4de1636e0e69466536fd592f4b544>.
33. Bond G., Gelsthorpe M., Sing K. (1985). Incorporation of zinc in an aluminophosphate microporous phase, *Journal of the Chemical Society*, 15, 165-174. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1985/c3/c39850001056>.
34. Dawaymeh F., Elmutasim O., Gaber D., Reddy S., Basina G. (2021). Metal substitution effects of aluminophosphate AlPO₄-5 as solid acid catalyst for esterification of acetic acid with ethanol, *Molecular Catalysis*, 501, 236-242. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468823120306349>.
35. Zhan T. (2017). A crystalline AlPO₄-5 intermediate: designed synthesis, structure, and phase transformation, *Dalton Transactions*, 36, 21-38. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/dt/c7dt02772a>.

36. Pai M., Newalkar L., Choundary N. (2008). Rapid Synthesis and Characterization of Aluminophosphate Molecular Sieve: EMM-8, *Material Letters*, 62(7), 929-931. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/248269747_Rapid_synthesis_and_characterization_of_aluminophosphate_molecular_sieve_EMM8
37. Fang Y., Li X., Liang X., Wang S., Gao X. (2016). Characterization and fluorine-free microwave hydrothermal synthesis of AlPO₄-5 molecular sieves as adsorbents, *J Porouus Mater*, 24, 315-325. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-016-0265-1>.
38. Dawaymeh F., Gaber D., Ismail O. (2022). Water adsorption behavior of Mg and Fe substituted microporous AlPO₄-5, *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103-109. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714422005232>
39. Jochen J., Ackermann D. (2022). Adsorbtion properties of aluminophosphate molecular sieves – potential applications for low temperature heat utilization, *Journal of Materials Science*, 4, 65-71. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/284192910_Adsorption_properties_of_aluminophosphate_molecular_sieves_-_Potential_applications_for_low_temperature_heat_utilization.
40. Ghouti M., Danna D. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122-143. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438942030371X>.
41. Gokhale A, Kandoi S. (2004). Molecular-level descriptions of surface chemistry in kinetic models using density functional theory, *Chemical Engineering Science*, 59(22-23), 4679-4691. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009250904006980>.
42. Heyden H., Munz G., Schnabel L., Schmidt F. (2009). Kinetics of water adsorption in microporous aluminophosphate layers for regenerative heat exchangers, *Applied Thermal Engineering*, 29(8-9), 1514-1522. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359431108002949>.
43. Vaickelionis G., Valančius Z. *Chemijos inžinerija I*. Kaunas: Technologija, 2006.
44. Raghav S., Kumar D. (2018). Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies of Fluoride Adsorbed by Tetrametallic Oxide Adsorbent, *Journal of Chemical Engineering data*, 63(5), 1682-1697. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jced.8b00024>
45. Dada A., Olalekan A. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 35-45. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/284791520_Langmuir_Freundlich_Temkin_and_Dubinin-Radushkevich_Isotherms_Studies_of_Equilibrium_Sorption_of_Zn_2_Unto_Phosphoric_Acid_Modified_Rice_Husk
46. Sahoo T., Prelot B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology, *Micro and Nano Technologies*, 161-222. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128184899000074>
47. Song X., Wang L. (2018). Application of adsorption potential theory in prediction of CO₂ and CH₄ adsorption on carbon molecular sieves, *Adsorption Science and Technology*. Prieiga per: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0263617418802570>.

48. Wu F., Tseng R., Juang R. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal*, 150(3), 366-373. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894709000163>.
49. LIETUVOS HIGIENOS NORMA HN 129:2012. Žin. 2012, Nr. V-142. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.418923/asr>.
50. Thermo Fisher Scientific, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Aliuminio izopropoksidai. Prieiga per: <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC205170051&productDescription=ALUMINIUM+ISOPROPOXIDE+5KGALU&vendorId=VN00032119&countryCode=US&language=en>.
51. Thermo Fisher Scientific, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Vario (II) oksidai. Prieiga per: <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC405860250&countryCode=US&language=en>.
52. Carl Roth, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Vario (II) nitrato trihidratas. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-P754-AU-EN.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNTkzMtV8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGg3Yy9oYmYvOTE0OTM3MDg1OTU1MC9TREJfUDc1NF9BVV9FTi5wZGZ8OTEyYTY5MDFhYTk3Nzc4ZGEzZDE1OWRhNzQ1NTg0OTc5MzU3ODcxMTIwYW E4YWZkOGM0NjRiODZhMjk2ZDg5ZQ>.
53. Thermo Fisher Scientific, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Trietilaminai. Prieiga per: <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=O4884100&productDescription=TRIETHYLAMINE+HPLC+100ML&vendorId=VN00033897&countryCode=US&language=en>.
54. Carl Roth, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Fosforo rūgštis. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-2614-IE-EN.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZWUvaDg3LzkwMzg1NjQ3MjA2NzAucGRmfGI4OTk5NDExMGUwZjY5YzI5NmYyZmQ5NmM0ZWQ5ZDhjNjQ2Nzg5NmNIYTg5OWU0Y2E5ODc3ZTdmYWxNjg2N2U>.
55. Thermo Fisher Scientific, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Chromo (III) nitratai. Prieiga per: https://www.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-c/S25250A.pdf.
56. Thermo Fisher Scientific, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Etilo acetatai. Prieiga per: https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-e/S25305.pdf.
57. Sigma Aldrich, Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), Propilacetatai. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/lt/sds/ALDRICH/133108?userType=undefined>.

Priedai

1 priedas. Fizikinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas

Tipinių veiksnių, galinčių kelti pavojų profesinei saugai ir sveikatai, sąrašas	Veiksnių pasireiškimo charakteristikos, atsižvelgiant į nustatytą poveikį ar pavojų	Ar buvo nustatytas poveikis ar pavojus		Ar būtinos prevencinės priemonės	
		Ne	Taip	Ne	Taip
Darbo vietos šiluminė aplinka (patalpų mikroklimatas)	23 laipsniai, atitinka HN 69:2003 normines vertes Ib kategorijos darbui.	X		X	
Darbo vietos apšvietimas	Ar yra natūralus apšvietimas, pakankama darbo vietos apšvieta (tenkina HN 98 : 2000 ribines vertes, nurodytas tikslų matavimų laboratorijoje darbui).	X		X	
Triukšmas	Neviršija žemutinės ekspozicijos vertės (LEX, 8h=80 dB (A) ir atitinkamai peak =112 Pa (135 dB (C), kai pamatinis slėgis 20μPa).	X		X	
Vibracija, darbas su vibruojančiais įrankiais, vibraciją keliančios mašinos	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Jonizuojantis spinduliavimas	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Infragarsas	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Ultragarsas	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Elektrostatinis laukas	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Elektromagnetinis laukas	Mikrobangų reaktorius <i>Monowave 300</i> skleidžia 2455 MHz elektromagnetines bangas, tačiau įrenginys yra izoliuotas nuo galimybės paveikti aplinkoje esantį žmogų.	X		X	
Infraraudonasis spinduliavimas	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Ultravioletinis spinduliavimas	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	

2 priedas. Fizinį veiksmų sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas

Tipinių veiksmų, galinčių kelti pavojų profesinei saugai ir sveikatai, sąrašas	Veiksnių pasireiškimo charakteristikos, atsižvelgiant į nustatytą poveikį ar pavojų	Ar buvo nustatytas poveikis ar pavojus		Ar būtinos prevencinės priemonės	
		Ne	Taip	Ne	Taip
Besisukančios ar judamos mašinų dalys	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Pjovimo įrankiai (rankiniai ir mechaniniai)	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Transportavimo įranga, kranai, liftai ir kt.	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Transporto ir priėjimo keliai, pastoliai, kopėčios ir kt.	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra	X		X	
Karštos medžiagos ir/ar paviršiai	Mėginys, paimamas iš mikrobangų reaktoriaus neviršija 55°C temperatūros. Jei kontaktavimo laikas su oda pakankamai ilgas, gali sukelti 1 laipsnio nudegimus.		X		X (AAP-karščiui atsparios pirštinės)
Medžiagų išmetimas (pvz., plastinių medžiagų liejimo metu), ruošinių išmetimas	Sintezės metu susidarantys medžiagų garai, dujos yra ištraukiami traukos spintos. Taip pat naudojamos AAP (apsauginiai akiniai, nitrilinės pirštinės). Eksperimentų metu susidariusių medžiagų atliekos yra kaupiamos ir atiduodamos atitinkamoms pavojingų medžiagų surinkimo įmonėms.	X		X	
Slėginiai indai	Naudojami kompresoriai yra pakankamo standumo atlaikyti 6 bar slėgį.	X		X	
Elektros įtampa	Prietaisai tinkamai įžeminti, yra saugikliai.	X		X	
Darbo vietos priešgaisrinis parengimas	Patalpoje yra gesintuvai, nurodyti evakuacijos planai, išėjimai.	X		X	

3 priedas. Cheminių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas

Tipinių veiksnių, galinčių kelti pavojų profesinei saugai ir sveikatai, sąrašas	Veiksnių pasireiškimo charakteristikos, atsižvelgiant į nustatytą poveikį ar pavojų	Ar buvo nustatytas poveikis ar pavojus		Ar būtinos prevencinės priemonės	
		Ne	Taip	Ne	Taip
<p>Naudojamos bei procese išskiriamos kenksmingos medžiagos, kurių trumpalaikis poveikis labai kenksmingas, sukelia ūmius arba lėtinius profesinius susirgimus.</p> <p>Trumpalaikio poveikio ribinis dydis (TPRD) – cheminės medžiagos, kuri ne ilgiau kaip 15 minučių ir ne daugiau kaip 4 kartus per darbo pamainą kasdien veikdama darbuotoją neturėtų sukelti neigiamų pojūčių ar pakenkti jo sveikatai, darbuotojo kvėpavimo erdvėje vidutinės koncentracijos, išmatuotos per 15 minučių, didžiausias leistinas dydis;</p>	<p>1. Fosforo rūgšties TPRD – 2 mg/m³. Klasifikuojamas kaip kvėpavimo takus arba odą jautrinantis.</p> <p>2. Trietilamino TPRD – 12,6 mg/m³ arba 3 ppm. Įkvėpus – lėtinis bei ūmus poveikiai. Medžiaga gali prasiskverbti pro nepažeistą odą.</p> <p>3. Propilacetato TPRD – 800 mg/m³ arba 200 ppm. Žmogui įkvėpus lėtinis bei ūmus poveikiai, per odą – lėtinis.</p>		X		X
<p>Naudojamos bei procese išskiriamos kenksmingos medžiagos, kurių ilgalaikis poveikis sukelia ūmius arba lėtinius profesinius susirgimus.</p> <p>Ilgalaikio poveikio ribinis dydis (IPRD) – 8 valandų matuotas ar apskaičiuotas dinaminis svertinis vidurkis (jei nenurodyta kitaip).</p>	<p>1. Fosforo rūgšties IPRD – 1 mg/m³. Klasifikuojamas kaip kvėpavimo takus arba odą jautrinantis.</p> <p>2. Trietilamino IPRD – 8,4 mg/m³ arba 2 ppm. Įkvėpus – lėtinis bei ūmus poveikiai. Medžiaga gali prasiskverbti pro nepažeistą odą.</p> <p>3. Vario (II) nitrato trihidrato IPRD – 10 mg/m³ įkvepiamajai frakcijai, 5 mg/m³ alveolinei frakcijai. Įkvėpus pasižymi lėtiniu-sisteminio bei lėtiniu-vietiniu poveikiu. Dirgina odą, sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>4. Propilacetato IPRD - 420 mg/m³ arba 100 ppm. Įkvėpus – lėtinis bei ūmus poveikiai. Medžiaga gali prasiskverbti pro nepažeistą odą.</p>		X		X
<p>Cheminės medžiagos, sukeliančios sprogimo, gaisro pavojų</p>	<p>1. Aliuminio izopropoksidas skaitomas kaip degus degi medžiaga, negalima atsikratyti į vandentiekį, gali sudaryti sprogų mišinį.</p> <p>2. Vario (II) nitrato trihidratas reaktyvi medžiaga, oksidacinė savybė. Reaguojant su acetilenu, amoniaku, acetanhidridu, metalo milteliais, reduktoriais susidaro sprogūs mišiniai.</p> <p>3. Chromo (III) nitratas – reaktyvi medžiaga, oksidacinė savybė. Gali padidinti gaisrą, oksidatorius. Imtis visų atsargumo priemonių, kad nebūtų sumaišyta su degiomis medžiagomis.</p>		X		X

Dulkės	<p>1. Vario (II) nitrato trihidrato dulkės yra ir įkvepiamosios frakcijos bei alveolinės frakcijos. (Kietųjų dalelių filtro įtaisas (EN 143, P2 filtro tipas)).</p> <p>2. Vario (II) oksido dulkės yra ir įkvepiamosios frakcijos bei alveolinės frakcijos. (Kietųjų dalelių filtro įtaisas (EN 143, P1 filtro tipas)).</p> <p>3. Chromo (III) nitrato dulkės yra ir įkvepiamosios frakcijos bei alveolinės frakcijos. (Kietųjų dalelių filtro įtaisas (EN 143, P1 filtro tipas)).</p>		X		X
Kelių vienos krypties cheminių medžiagų poveikis	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra		X		X

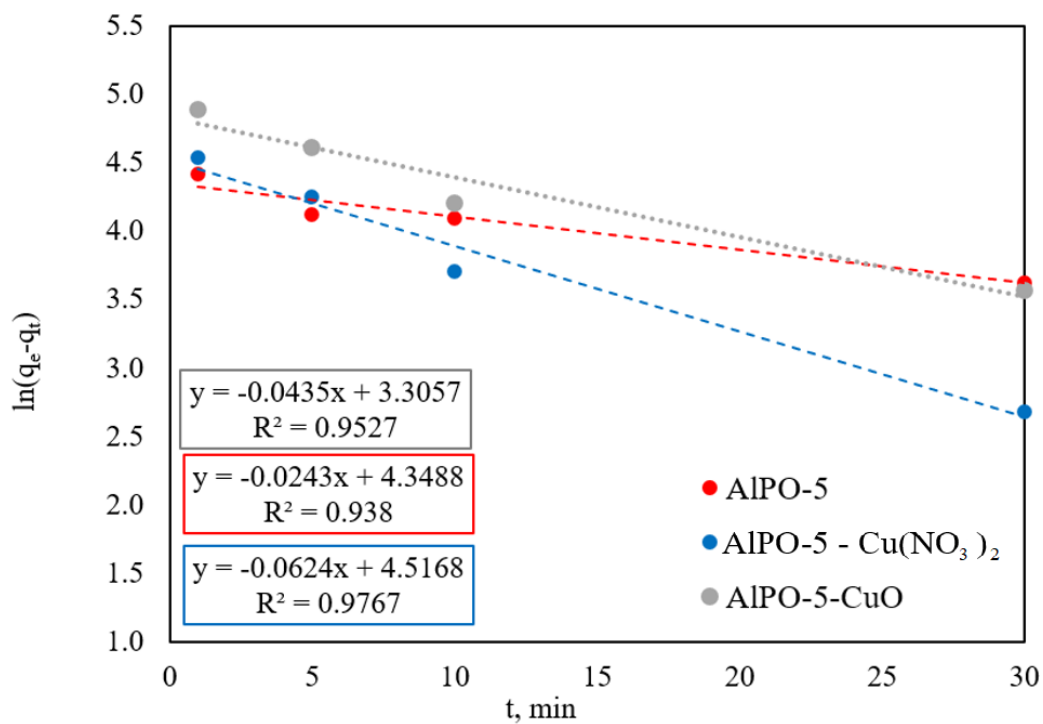
4 priedas. Biologinių veiksmų sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas

Tipinių veiksmų, galinčių kelti pavojų profesinei saugai ir sveikatai, sąrašas	Veiksnių pasireiškimo charakteristikos, atsižvelgiant į nustatytą poveikį ar pavojų	Ar buvo nustatytas poveikis ar pavojus		Ar būtinos prevencinės priemonės	
		Ne	Taip	Ne	Taip
Mikroorganizmai	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra.	X		X	
Baltyminiai preparatai	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra.	X		X	
Natūralūs organizmo komponentai (amino rūgštys, vitaminai)	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra.	X		X	

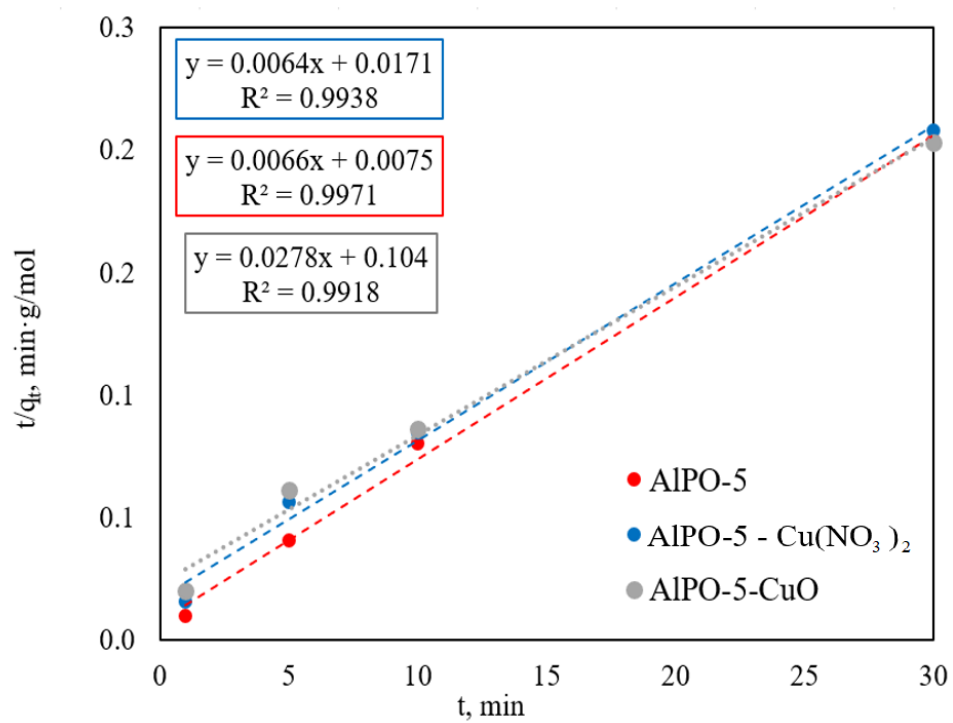
5 priedas. Ergonominių ir psichosocialinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas

Tipinių veiksnių, galinčių kelti pavojų profesinei saugai ir sveikatai, sąrašas	Veiksnių pasireiškimo charakteristikos, atsižvelgiant į nustatytą poveikį ar pavojų	Ar buvo nustatytas poveikis ar pavojus		Ar būtinos prevencinės priemonės	
		Ne	Taip	Ne	Taip
Darbo sunkumas (Dinaminis darbas)	Darbas nesusijęs su keliamaisiais svoriais. Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra.	X		X	
Darbo sunkumas (Statinis darbas)	Darbas nesusijęs su keliamaisiais svoriais. Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra.	X		X	
Valdymo įrangos išdėstymas nuolatinėje darbo vietoje	Įrangos išdėstymas tinkamas.	X		X	
Pastangų dydis, judinant valdymo įrangą	Valdymo įrangos judinti nereikia.	X		X	
Darbo poza	Darbas būna tiek stovimas, tiek sėdimas – pakankamai dinamiškas, todėl pavojaus nekelia.	X		X	
Judėjimo atstumas darbo aplinkoje	Judėjimo atstumas tarp reikalingų technologinių įrenginių per visą darbo dieną neviršija 3 km, daromos pertraukos, todėl pavojaus nėra.	X		X	
Darbo įtampa (dėmesys)	Norint optimizuoti adsorbcijos procesą, stebimi trys objektai (laikmačiai). Koncentravimo trukmė – 3 val.(30%), informacinių signalų skaičius per val. – 9. Pavojaus nėra.	X		X	
Darbo įtampa (Regos ir klausos analizatoriai)	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra.	X		X	
Darbo emocinė įtampa	Šio veiksnio darbo pobūdyje ar jo aplinkoje nėra.	X		X	
Darbo monotonija	Elementų skaičius besikartojančioje operacijoje – neviršija 10. Besikartojančios operacijos atlikimo trukmė – virš 100s. Darbo proceso pasyvaus stebėjimo trukmė iki 80 %. Pavojaus nėra.	X		X	
Darbas izoliuotoje vietoje (kai darbuotojas dirba vienas arba izoliuotoje patalpoje)	Darbo vieta nėra izoliuota, gaunama kitų darbuotojų pagalba.	X		X	
Jaunų darbininkų, nėščių moterų, neįgalių asmenų darbas	Užtikrintos darbo įstatymuose įtvirtintos garantijos jauniems darbininkams, nėščioms moterims bei neįgaliesiems.	X		X	
Darbo patalpų dydis, dizainas	Darbo patalpoje vietos pakanka ir viskas suprojektuota tinkamai.	X		X	

6 priedas. Adsorbcijos kinetinės kreivės pseudo-pirmojo laipsnio lygties koordinatėse



7 priedas. Adsorbcijos kinetinės kreivės pseudo-antrojo laipsnio lygties koordinatėse



8 priedas. Adsorbcijos kinetinės kreivės Elovičiaus lygties koordinatėse

