



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός ζεόλιθου ZSM-5 με χρήση
μεσοπορώδους άνθρακα-σύνθεση περιορισμένου χώρου**

Βαβουλιώτη Μαρίνα

Επίβλεψη: Κ. Κορδάτος Επίκουρος
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2014

Περίληψη.....	2
Abstract	2
Ζεόλιθος	3
ZSM-5.....	11
Υδροθερμική κατεργασία ζεόλιθου	13
Δισκία (pellets) άνθρακα.....	26
Σύνθεση περιορισμένου χώρου (confined space synthesis)	29
Μέθοδοι χαρακτηρισμού	33
Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)	33
Πειραματικό μέρος.....	35
Παρασκευή των pellets άνθρακα.....	35
Χαρακτηρισμός Προϊόντων	47
Μετρήσεις XRD.....	47
Σχολιασμός των διαγραμμάτων XRD	56
Μετρήσεις TGA-DTG.....	58
Μετρήσεις FT-IR	67
Σχολιασμός φασμάτων FT-IR.....	71
Συζήτηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα.....	72
Βιβλιογραφία	73

Περίληψη

Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παρασκευή ζεόλιθου ZSM-5 με σύνθεση περιορισμένου χώρου. Ως πηγή SiO_2 χρησιμοποιήθηκε τετρα-αιθοξυπυρίτιο (TEOS).

Η σύνθεση περιορισμένου χώρου περιλαμβάνει την κρυστάλλωση του ζεόλιθου μέσα σε ένα σύστημα πόρων μιας αδρανούς μήτρας. Με αυτόν τον τρόπο, οι κρύσταλλοι δεν μπορούν να αναπτυχθούν περισσότερο από τους πόρους που τους περιβάλλουν. Χρησιμοποιήθηκε μεσοπορώδης άνθρακας ως αδρανής μήτρα, και απομονώθηκαν οι κρύσταλλοι ζεόλιθου απλά με πύρωση του σύνθετου υλικού σε υψηλή θερμοκρασία (550°C - 700°C) για να εξασφαλιστεί πλήρως η καύση του άνθρακα.

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη σύνθεση περιορισμένου χώρου χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους περίθλασης ακτινών Χ (XRD), θερμικής ανάλυσης (TG-DTG) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR).

Abstract

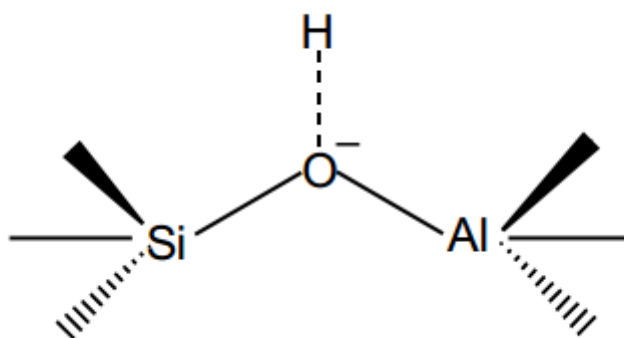
The main aim of this thesis was the preparation of zeolite ZSM-5 using confined space synthesis. The source of SiO_2 used was tetraethyl orthosilicate (TEOS).

The confined space synthesis involves the crystallization of the zeolite inside the pore system of an inert matrix. In this way, the crystals cannot grow larger than the surrounding pores. When a mesoporous carbon material is used as the inert matrix, it is possible to isolate the zeolite crystals, simply by calcining the composite material at high temperature (550°C - 700°C) to ensure complete combustion of the carbon material.¹²

The materials prepared with the confined space synthesis were characterized by X-ray diffraction method (XRD), thermal analysis (TG-DTG) and Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR).

Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά μικροπορώδη πετρώματα που υπάρχουν ευρέως στη φύση και είναι γνωστά περίπου 250 χρόνια. Ο σιβλίτης ανακαλύφθηκε από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Fredrick Cronsted το 1756. Παρατήρησε ότι μεγάλη ποσότητα ατμού δημιουργήθηκε μετά από τη θέρμανση του. Ως εκ τούτου, το υλικό αυτό ονομάστηκε ζεόλιθος, από τις λέξεις ζέω (βράζω) και λίθος (πέτρα) από την αρχαία ελληνική γλώσσα.¹



Σχήμα 1: βασική χημική δομή ζεόλιθου¹

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν από το 1954 ως προσροφητικά μέσα για βιομηχανικούς διαχωρισμούς και καθαρισμούς. Επί του παρόντος υπάρχουν 191 διαφορετικά πλέγματα ζεόλιθων που έχουν εντοπιστεί και πάνω από 40 απαντώνται στη φύση. Εξαιτίας του μοναδικών πορωδών ιδιοτήτων τους, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών με παγκόσμια παραγωγή που εκτιμάται ότι είναι της τάξης των 2.700.000-3.200.000 μετρικούς τόνους για το έτος 2012³. Χρησιμοποιούνται στην πετροχημική πυρόλυση, στην αποσκλήρυνση και στον καθαρισμό του νερού, στο διαχωρισμό και στην απομάκρυνση αερίων και διαλυτών, στη γεωργία, στην κτηνοτροφία και στις κατασκευές.^{2,4}

Η δομή του ζεόλιθου αποτελείται από κατιόντα πυριτίου Si^{+4} και αλουμίνιου Al^{+3} , τα οποία είναι τετραεδρικά διατεταγμένα με τέσσερα ανιόντα οξυγόνου O^{-2} και σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι ενιαία τα κενά και τα κανάλια που έχουν δημιουργηθεί μέσα στους κρυστάλλους. Το μέγεθος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ 4-12 Å. Το αλουμίνιο σε αυτήν την πολυμερική δομή

παράγει αρνητικό φορτίο όπως βλέπουμε από το σχήμα 1 το οποίο αντισταθμίζεται από εξωτερικά κατιόντα όπως το νάτριο Na^+ .¹

Τα πλέγματα των ζεόλιθων μπορεί να αποτελούνται από συνδεδεμένους κλωβούς, κοιλότητες ή κανάλια τα οποία είναι αρκετά μεγάλα ώστε να επιτρέπουν σε μικρά μόρια να εισέρθουν. Τα υλικά αυτά, εξαιτίας των συστημάτων των μεγάλων κενών έχουν μικρή ειδική πυκνότητα. Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου σχηματίζονται μακριά και ευρεία δίκτυα διαφόρων μεγεθών. Αυτά τα δίκτυα επιτρέπουν την εύκολη ολίσθηση των μορίων που βρίσκονται μέσα και έξω από τη δομή του ζεόλιθου. Τα αλουμινοπυριτικά πλέγματα είναι αρνητικά φορτισμένα και έλκουν θετικά κατιόντα που βρίσκονται μέσα στους κλωβούς προκειμένου να αντισταθμίσουν το αρνητικό φορτίο του πλέγματος. Σε αντίθεση με τα άλλα τεκτοπυριτικά υλικά οι ζεόλιθοι έχουν μεγαλύτερους κλωβούς στις δομές τους.²

Συναφή υλικά και ανακάλυψη νέων τύπων ζεόλιθων

Υπάρχουν υλικά παρεμφερή με τους ζεόλιθους που έχουν παρόμοιες δομές αλλά αποτελούνται από διαφορετικά στοιχεία από τα Si, Al και O. Για παράδειγμα, η ισο-ηλεκτρονιακή υποκατάσταση των 2 ατόμων Si από Al και P οδήγησε στην ανακάλυψη ενός ευρέως φάσματος AIPO δομών και συναφών φωσφορικών υλικών. Σημαντική επιτυχία έχει πραγματοποιηθεί πρόσφατα στη δημιουργία τετράεδρων πλεγμάτων με ομοειδή στοιχεία των Al και Si από την επόμενη περίοδο του περιοδικού πίνακα, δηλαδή των Ga και Ge, αντίστοιχα, και μόνο πρόσφατα το πρώτο χηλικό γερμανιοπυριτικό ITQ-37 ανακαλύφθηκε με ένα πλέγμα παρεμφερές του ζεόλιθου που αποτελείται εξολοκλήρου από τετραεδρικές συντονισμένες θέσεις που καταλαμβάνονται από γερμάνιο και πυρίτιο. Αν και εκατοντάδες εργαστήρια προσπαθούν να συνθέσουν νέα υλικά με δομή ζεόλιθου, μόνο 191 τύποι πλεγμάτων ζεόλιθου έχουν εγκριθεί από την Διεθνή Ένωση Ζεόλιθου (International Zeolite Association IZA) και την Επιτροπή Δομής (IZA-SC).^{2,5}

Βιομηχανική σπουδαιότητα των ζεόλιθων

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μια σημαντική κατηγορία ορυκτών για τη βιομηχανία και για άλλες χρήσεις. Η ανακάλυψη το 1957 μεγάλων ορυκτών κοιτασμάτων ζεόλιθου με σχετικά μεγάλη καθαρότητα σε ηφαιστιογενή εδάφη στις

δυτικές ΗΠΑ και σε ορισμένες άλλες χώρες σηματοδότησε την αρχή της εμπορικής εκμετάλλευσης των φυσικών ζεόλιθων. Πριν από εκείνη την εποχή δεν υπήρχαν ενδείξεις ότι ο ορυκτός ζεόλιθος ο οποίος εμφανίζεται σε μεγάλα κοιτάσματα έχει χρήσιμες ιδιότητες ως μοριακό κόσκινο. Η εμπορευματοποίηση των φυσικών ζεόλιθων χαμπαζίτη, εριονίτη και μοντερνίτη ως μοριακά κόσκινα ξεκίνησε το 1962 με την εισαγωγή τους ως νέα προσροφητικά υλικά. Οι εφαρμογές κάποιου άλλου ζεόλιθου, του κλινοπτιλόλιθου στην ανάκτηση ραδιενεργών απόβλητων και στην επεξεργασία λυμάτων κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '60 βασιζόταν όχι μόνο στα παραπάνω χαρακτηριστικά σταθερότητας αλλά και στην υψηλή εκλεκτικότητα ανταλλαγής κατιόντων για το καίσιιο, το στρόντιο και τα αμμωνιακά ιόντα.²

Οι γνωστοί και σημαντικοί στη βιομηχανία ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν στο διάστημα 1950-1970 και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την αναλογία Al/Si στο πλέγμα τους.

- «χαμηλής πυριτίας» ή πλούσιοι σε αλουμίνιο ζεόλιθοι π.χ. A και X (αναλογία Si/Al περίπου ίση με 1)

Οι ζεόλιθοι A και X (τα πιο εμπορικά προσροφητικά υλικά) ανακαλύφθηκαν από τον R.M. Milton όπου παρουσίασε μια βέλτιστη σύνθεση, σε μέγεθος πόρων και σε δομή καναλιών. Και οι δύο ζεόλιθοι είναι σχεδόν «κορεσμένοι» σε αλουμίνιο με μοριακή αναλογία Si/Al περίπου ίση με 1, η οποία θεωρείται η υψηλότερη δυνατή περιεκτικότητα αλουμινίου σε τετράεδρα αλουμινοπυριτικών πλεγμάτων. Ως συνέπεια, περιέχουν το μέγιστο αριθμό θέσεων ανταλλαγής κατιόντων ώστε να εξισορροπηθεί το φορτίο του αλουμινίου, και συνεπώς έχουν υψηλότερο περιεχόμενο κατιόντων και δυνατότητες ιοντοεναλλαγής. Αυτά τα χαρακτηριστικά στη σύσταση σε συνδυασμό δίνουν τη πιο μεγάλη ετερογενή επιφάνεια ανάμεσα στα πορώδη υλικά. Η επιφάνεια τους παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα στο νερό, σε πολικά και πολώσιμα μόρια και κατά συνέπεια αποτελούν τη βάση για πολλές εφαρμογές και πιο συγκεκριμένα στη ξήρανση και στον καθαρισμό από βαρέα μέταλλα.^{2,6}

- «μέσης πυριτίας» ζεόλιθοι, π.χ. ζεόλιθος Y, μοντερνίτης, ζεόλιθος L, φυσικοί ζεόλιθοι (αναλογία Si/Al= 2-5).

Στις αρχές της δεκαετίας του 1950 παρατηρήθηκε από τους επιστήμονες ότι στις τετραεδρικές θέσεις αλουμινίου στα πλέγματα ζεόλιθου παρουσιαζόταν αστάθεια από την προσβολή οξέος και από τους υδρατμούς. Έτσι, οι συνθετικοί ζεόλιθοι χαμηλής πυριτίας αποδείχθηκαν λιγότερο σταθεροί από ότι οι φυσικοί, οι οποίοι έχουν ανώτερα χαρακτηριστικά σταθερότητας, εξαιτίας της υψηλότερης μοριακής αναλογίας Si/Al που είναι 3-5. Ως εκ τούτου, δημιουργήθηκε η ανάγκη για συνθετικούς ζεόλιθους με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, κυρίως για να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά σταθερότητας.^{2,6}

Το τρίτο εμπορικώς σημαντικό μοριακό κόσκινο είναι ο ζεόλιθος Y με αναλογία Si/Al από 1,5 σε 3,0 και πλέγμα παρόμοιο με εκείνο του ζεόλιθου X καθώς και ο σπάνιος ορυκτός ζεόλιθος φωγιαζίτης. Από την εμπορική εισαγωγή του το 1959 ο ζεόλιθος Y, εκτός από τη βελτίωση στη σταθερότητα, σε σχέση με τον πιο αργιλώδη ζεόλιθο X, οι διαφορές στη σύσταση και στη δομή του έχουν μια εντυπωσιακή και απρόβλεπτη επίδραση στις ιδιότητες του, ορίζοντας το ζεόλιθο Y ως καταλύτη σε σημαντικές εφαρμογές κατάλυσης συμπεριλαμβάνοντας εκείνης της μετατροπής υδρογονανθράκων.²

Ο επόμενος εμπορικά σημαντικός συνθετικός ζεόλιθος, που εισήχθηκε τη δεκαετία του 1960, ήταν ο μοντερνίτης με μεγάλους πόρους και με αναλογία Si/Al περίπου ίση με 5. Η βελτιωμένη θερμική, υδροθερμική, και όξινη σταθερότητα του σε συνδυασμό με τη δομή και τη χαρακτηριστική του σύσταση συνέβαλαν στη χρήση του μοντερνίτη ως προσροφητικού υλικού και καταλύτη μετατροπής υδρογονανθράκων.²

Ο ζεόλιθος L ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 50 από τον D.W. Breck και N.A. Acara με Si/Al=3,0 και χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε επιλεκτικές αντιδράσεις μετατροπής υδρογονανθράκων.²

- «Υψηλής πυριτίας» ζεόλιθοι: ζεόλιθος Βήτα, ZSM-5 (αναλογία Si/Al >10)

Η αναζήτηση για περισσότερο πυριτικές δομές μοριακών κόσκινων πραγματοποιήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970 με τη σύνθεση στο Mobil Research and Development Laboratories,

«υψηλής πυριτίας ζεόλιθου». Πρώτα, σε αυτή τη σειρά ήταν ο ζεόλιθος Βήτα που ανακαλύφθηκε από τους R.L. Wadlinger, G.T. Kerr και E.J. Rosinski, και αργότερα ο ZSM-5 ανακαλύφθηκε από τους R.J. Argauer και G.R. Landolt. Αυτά τα μοριακά κόσκινα είναι ζεόλιθοι με αναλογία Si/Al από 10 σε 100 ή υψηλότερη, με διαφορετικά χαρακτηριστικά επιφάνειας. Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους «χαμηλής» και «ενδιάμεσης» πυριτίας, που παρουσιάζουν ετερογενή υδρόφιλη επιφάνεια μέσα στον πορώδη κρύσταλλο, η επιφάνεια του ζεόλιθου υψηλής πυριτίας είναι περισσότερο ομογενής με οργανόφιλη-υδρόφιλη επιλεκτικότητα. Απορροφούν ισχυρότερα τα μη-πολικά μόρια και αντιδρούν ασθενώς με το νερό και άλλα πολικά μόρια.^{2,6}

Οι υψηλής πυριτίας ζεόλιθοι περιέχουν μια μικρή συγκέντρωση αλουμινίου στο πλέγμα τους και στις θέσεις ανταλλαγής κατιόντων. Ακόμα και αν η περιεκτικότητα του αργιλίου είναι χαμηλή, η οξύτητα που εκδηλώνεται από αυτούς τους ζεόλιθους είναι επαρκής ώστε να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες σε αντιδράσεις μετατροπής υδρογονανθράκων. Έτσι, η ιδιότητα ανταλλαγής κατιόντων επιτρέπει την εισαγωγή H^+ στις θέσεις αργιλίου στο εσωτερικό των ζεόλιθων, όταν είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη όξινων ιδιοτήτων στην κατάλυση υδρογονανθράκων.^{2,6}

Οι πρώτες συνθέσεις ζεόλιθου που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν στην υδροθερμική κρυστάλλωση των αλκαλικών αλουμινοπυριτικών αντιδρώντων σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C) και είχαν σαν αποτέλεσμα προϊόντα με χαμηλή αναλογία Si/Al κάτι που οδήγησε στη διερεύνηση του ρόλου των αλκαλικών κατιόντων στη δομή του ζεολιθικού πλέγματος. Πρόσθετες οργανικές ενώσεις σε αλουμινοπυριτικά και πυριτικά gel οδήγησαν στη σύνθεση ζεόλιθων υψηλής πυριτίας και σε μοριακά κόσκινα πυριτίας. Η θερμοκρασία σε αυτές τις συνθέσεις ήταν πάνω από 100°C και το οργανικό αντιδραστήριο δρούσε ως πληρωτικό υλικό, φορτίο εξισορρόπησης, μορφοποιητής πλέγματος και κατεύθυνσης.⁶

Κατεργασία μετά τη σύνθεση του ζεόλιθου για εμπλουτισμό του πλέγματός του σε πυρίτιο έχει αναφερθεί με διάφορες διεργασίες όπως υδροθερμικές κατεργασίες με ατμό, καθώς και με χρήση υδατικού $(NH_4)_2SiF_6$ και $SiCl_4$ και αέριου F_2 . Η κατεργασία μετά τη σύνθεση του ζεόλιθου είναι σημαντική, όπως για

παράδειγμα στην παραγωγή ζεόλιθου Y με απομάκρυνση του πλαισίου αλουμινίου για τις εφαρμογές καταλυτικής πυρόλυσης. Το αλουμίνιο, αν και μπορεί να μετατοπιστεί από το πλέγμα, μπορεί ακόμα να είναι παρόν στο ζεόλιθο και να τροποποιήσει τις καταλυτικές του ιδιότητες. Σε όλες τις περιπτώσεις, το μικροπορώδες του ζεόλιθου προκύπτει από τις άμορφες περιοχές του τροποποιημένου ζεόλιθου, και εξαρτάται από την κατόπιν κατεργασία του.⁶

Εφαρμογές

Οι ιδιότητες των πορωδών υλικών εξαρτώνται τόσο από τη δομή των πόρων όσο και από τη χημεία του πλέγματος. Η συνεχώς αυξημένη ζήτηση για υλικά με χημικές και φυσικές ιδιότητες όπως οι ζεόλιθοι ενέπνευσαν του επιστήμονες να δημιουργήσουν πορώδη υλικά με μοναδικές δομές.²

❖ Ανταλλαγή ιόντων

Οι ιδιότητες ανταλλαγής κατιόντων των αλουμινοπυριτικών ζεόλιθων προκύπτουν από την τοποθέτηση του αλουμινίου στις τετραεδρικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτό επιβάλλει ένα αρνητικό φορτίο στο πλέγμα ($\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) όπου αντισταθμίζεται με τα κατιόντα που συγκρατούνται μέσα στις κοιλότητες και στα κανάλια. Σε υδατικά διαλύματα, ο ιοντικός χαρακτήρας του δεσμού μεταξύ των διαμέσων κατιόντων και του πλέγματος παρέχουν στο ζεόλιθο με ανοιχτό πλέγμα εύκολη ανταλλαγή κατιόντων, αν και σε ορισμένα πλέγματα με στενούς πόρους όπως σε εκείνα του νατρόλιθου, η ανταλλαγή κατιόντων είναι αργή και δύσκολη.²

Η ανταλλαγή κατιόντων χρησιμοποιείται στην αποσκλήρυνση του νερού, όπου αλκαλικά μέταλλα όπως Na^+ και K^+ στο ζεολιθικό πλέγμα αντικαθίστανται από τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} του νερού. Πολλές εμπορικές σκόνες πλυσίματος περιέχουν μεγάλες ποσότητες ζεόλιθου έτσι ώστε να ενισχύεται η αποδοτικότητα του πλυσίματος.²

Η μοναδική ιδιότητα ανταλλαγής ιόντων του ζεόλιθου μπορεί να είναι χρήσιμη για τον καθαρισμό εμπορικών λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα και για το καθορισμό πυρηνικών απόβλητων που περιέχουν ραδιενεργά ισότοπα. Με

παρόμοιο τρόπο οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα και να απορροφούν ιόντα και μόρια για τον έλεγχο οσμών και για την απομάκρυνση τοξινών.²

Τα κατιόντα των ζεόλιθων που συγκρατούνται μέσα στους πόρους μπορούν να ανταλλάγουν με άλλα κατιόντα ώστε να τροποποιηθεί το μέγεθος των πόρων του ζεόλιθου. Για παράδειγμα, τα κατιόντα νατρίου δημιουργούν στο ζεόλιθο Α ένα μέσο μέγεθος πόρων της τάξεως περίπου των 4 Å. Αν το Ca^{2+} αντικαταστήσει δύο κατιόντα Na^+ , το μέγεθος των πόρων αυξάνεται περίπου στα 5 Å. Η ανταλλαγή ιόντων με άλλα κατιόντα εφαρμόζεται μερικές φορές για ειδικές χρήσεις διαχωρισμού.²

Μια άλλη πιθανή εφαρμογή των ζεόλιθων είναι στη χορήγηση φαρμάκου, όπου το νερό μπορεί να αντικατασταθεί από άλλη υγρή σε μορφή ένωση. Τέτοιοι επεξεργασμένοι ζεόλιθοι μπορούν να δράσουν ως συστήματα διανομής για το νέο υγρό – δραστική ουσία φαρμάκου.²

❖ Προσρόφηση και διαχωρισμός

Το σχήμα και οι εκλεκτικότητες των ζεόλιθων είναι η βάση για τη χρήση τους στην μοριακή προσρόφηση. Η ικανότητα επιλεκτικής προσρόφησης συγκεκριμένων μορίων, με αποκλεισμό άλλων, άνοιξαν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών των μοριακών κοσκίνων. Σε κάποιες περιπτώσεις η πρόσβαση στο ζεολιθικό πλέγμα εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, ενώ σε άλλες περιπτώσεις, διαφορετικού τύπου μόρια εισέρχονται στο ζεόλιθο και μερικά διαχέονται μέσα στα κανάλια πιο γρήγορα, αφήνοντας άλλα πίσω τους κολλημένα, όπως στον καθαρισμό του παρά-ξυλενίου από του ζεόλιθους X και Y.²

Οι ζεόλιθοι που περιέχουν κατιόντα χρησιμοποιούνται εκτενώς ως αφυγραντικά εξαιτίας της μεγάλης συγγένειας τους με το νερό, και επίσης βρίσκουν εφαρμογές στο διαχωρισμό αερίων, όπου τα μόρια διαφοροποιούνται με βάση τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τα ιόντα μετάλλων. Σε αντίθεση, υδρόφοβοι ζεόλιθοι υψηλής πυριτίας απορροφούν κατά προτίμηση οργανικούς διαλύτες

Συνοψίζοντας, οι ζεόλιθοι μπορούν να διαχωρίζουν μόρια με βάση το μέγεθος, το σχήμα και την πολικότητα.²

❖ Κατάλυση

Οι ζεόλιθοι έχουν την δυνατότητα να δρουν ως καταλύτες για χημικές αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται μέσα σε πόρους. Ουσιαστικά, οι ζεόλιθοι έχουν δύο ιδιότητες που τους κάνουν ιδιαίτερα κατάλληλους ως πρώτες ύλες για την παρασκευή καταλυτών:

- I. Ανταλλάζουν κατιόντα, και ως εκ τούτου είναι δυνατόν να εισάγουν μεγάλη ποικιλία κατιόντων με διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες μέσα στο εσωτερικό κρυσταλλικό σύστημα πόρων, κάτι που έχει σαν συνέπεια να δημιουργούνται διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες, σε αντιδράσεις καταλυόμενες από οξέα και μέταλλα.²
- II. Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά πορώδη υλικά με διαστάσεις πόρων ίδιες με τις διαστάσεις απλών μορίων, ως εκ τούτου διαθέτουν ιδιότητες μοριακών κοσκίνων όταν το σχήμα και το μέγεθος ενός συγκεκριμένου πορώδους συστήματος ασκεί στερεοχημική επίδραση στην αντίδραση, ελέγχοντας την είσοδο των αντιδρώντων και την έξοδο των προϊόντων.²

Στην περίπτωση επιλεκτικής, λόγω σχήματος, κατάλυσης από ζεόλιθους, ο συνδυασμός και των δύο ιδιοτήτων εκμεταλλεύεται για τον έλεγχο της επιλεκτικότητας των διεξαγόμενων καταλυτικών αντιδράσεων.²

Χρησιμοποιώντας ζεόλιθους ως καταλύτες υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα καθώς μπορούν να ανακτηθούν και να ανακυκλωθούν με μεγαλύτερη ευκολία και χαμηλό κόστος, οδηγώντας σε λιγότερα απόβλητα και λιγότερα παραπροϊόντα. Συχνά λειτουργούν με υψηλότερη δραστηριότητα, μπορούν να συνδυάζουν πολλά καταλυτικά στάδια, να μειώνουν την μόλυνση του περιβάλλοντος με την υποκατάσταση ομογενών καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην παραδοσιακή χημική βιομηχανία (ανόργανα οξέα, άλατα, βαρέα μέταλλα).²

Οι ζεόλιθοι που ανταλλάσσουν υδρογόνα, διαθέτουν πλέγματα στα οποία δεσμεύονται πρωτόνια και αξιοποιούνται ως όξινοι καταλύτες σε πολλές οργανικές

αντιδράσεις, συμπεριλαμβανόμενων της πυρόλυση αργού πετρελαίου, του ισομερισμού και της σύνθεσης καυσίμων. Εξαιτίας της υψηλής εκλεκτικότητας των ζεόλιθων, η κατάλυση με πρώτη ύλη ζεόλιθους είναι συχνά η πιο αποτελεσματική και αποδοτική μέθοδος για αρκετές διεργασίες μετατροπών που πραγματοποιούνται στα διυλιστήρια.²

Οι ζεόλιθοι που ανταλλάσσουν μέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αναγωγικοί ή οξειδωτικοί καταλύτες, για παράδειγμα ο ζεόλιθος Ti-ZSM-5 στην παραγωγή καπρολακτάμης και οι Cu-ζεόλιθοι στην αποσύνθεση NO_x. Τέτοιοι ζεόλιθοι, έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πετρελαιοκίνητα οχήματα ως μία λιγότερο δαπανηρή και περισσότερο αποτελεσματική επιλογή για την αφαίρεση NO_x από τον καταλυτικό μετατροπέα τριών δρόμων.²

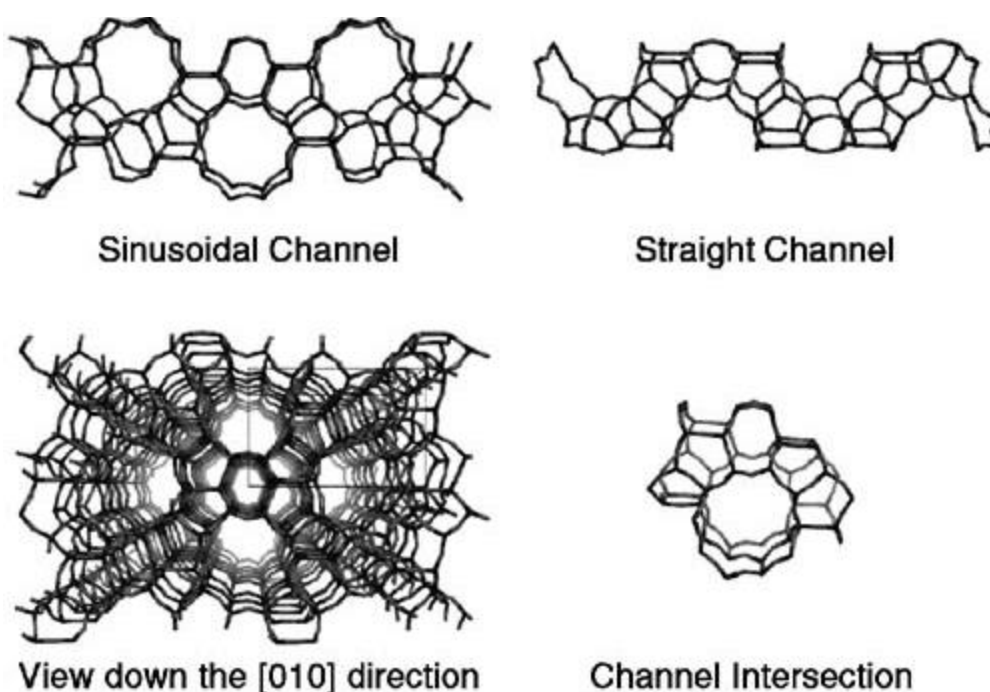
Οι ζεόλιθοι βρίσκουν αυξανόμενη εφαρμογή στην παραγωγή πετροχημικών, αντικαθιστώντας συνήθως καταλύτες μη φιλικούς προς το περιβάλλον. Οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες συνήθως έχουν υψηλότερη χωρητικότητα και έχουν μεγαλύτερη αποδοτικότητα. Σε αντίθεση με τους πιο επικίνδυνους όξινους καταλύτες που είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν όπως καταλύτες φωσφορικού οξέος και υδροφθορίου, οι ζεόλιθοι είναι ακίνδυνοι και μπορούν να αναγεννηθούν.²

ZSM-5

Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι πιθανόν ο πιο ευέλικτος γνωστός όξινος στερεός καταλύτης. Υπάρχουν παραπάνω από 50 διεργασίες που χρησιμοποιείται ο ζεόλιθος ZSM-5 ως το κύριο συστατικό καταλυτών. Είναι ο δεύτερος πλέον χρησιμοποιούμενος καταλύτης ζεόλιθου μετά το ζεόλιθο Y. Ο ζεόλιθος σχηματίζεται εκτενώς από 5-δακτυλίους που οργανώνονται σε στήλες και συνδέονται μεταξύ τους όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Αυτός ο ζεόλιθος ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα (P_{nma} , $a=20.1$, $b=19.9$, $c=13.4$ Å) αλλά αυτό το πλαίσιο είναι αρκετά εύκαμπτο και η ακριβής κρυσταλλογραφική συμμετρία εξαρτάται από τη σύσταση, τη θερμοκρασία και την παρουσία προσροφημένων μορίων. Υπάρχουν δύο διακριτά κανάλια 10-δακτυλίων σε φαινομενικά ανοίγματα περίπου 5.6 Å. Ένα ίσιο κανάλι εκτείνεται κατά μήκος της κατεύθυνσης [0 1 0] και ένα ημιτονοειδές κανάλι εκτείνεται κατά μήκος της κατεύθυνσης (100). Στο σχήμα 2, απεικονίζεται η

γεωμετρία των διασταυρώσεων του καναλιού. Αν και τα κανάλια εκτείνονται μόνο κατά δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις, τα μόρια μπορούν να κινούνται κατά μήκος των τριών κρυσταλλογραφικών κατευθύνσεων.⁶

Ένας από τους λόγους για την καταλυτική ευελιξία αυτού του ζεόλιθου είναι το ευρύ φάσμα συνθέσεων με τις οποίες είναι δυνατόν να προετοιμαστεί. Είναι δυνατό να προετοιμαστεί ZSM-5 με Si/Al αναλογία από 8 μέχρι άπειρο. Επιπλέον, είναι δυνατό να συντεθούν υλικά με δομή MFI με B, Ga, Fe, Ti, Co και πολλά άλλα στοιχεία στο πλέγμα. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει στον βιομηχανικό χημικό ή μηχανικό να συντονίζει τις καταλυτικές ιδιότητες στο επιθυμητό βέλτιστο.⁶



Σχήμα 2: δομή του πλαισίου του ζεόλιθου ZSM-5 οι ευθείες και ημιτονοειδείς πόροι και οι διασταυρώσεις των πόρων⁶

Ένας συνήθης τρόπος σύνθεσης ζεόλιθου είναι η υδροθερμική κατεργασία και αυτός ο τρόπος σύνθεσης μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Υδροθερμική κατεργασία ζεόλιθου

Μηχανισμός σύνθεσης

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται ο πιθανότερος μηχανισμός σύνθεσης ζεόλιθων με την εξής σειρά: περίοδος επαγωγής, πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλων.

1. Περίοδος επαγωγής (t)

Η περίοδος επαγωγής είναι ο χρόνος t ανάμεσα στην θεωρητική έναρξη της αντίδρασης και του σημείου όπου το κρυσταλλικό προϊόν παρατηρείται για πρώτη φορά. Εξαρτάται από το πότε θα ορίσουμε το χρόνο $t=0$ (συχνά λαμβάνεται ο χρόνος στον οποίο τα αντιδραστήρια φτάσουν στην απαιτούμενη θερμοκρασία) και από τη μέθοδο ανάλυσης η οποία χρησιμοποιείται για να ανιχνευτεί το προϊόν (συνήθως η περίθλαση ακτίνων X). Για αντιδράσεις καθίζησης, η κλασική θεωρεία πυρήνωσης διαιρεί την περίοδο (t) σε υποπεριόδους: $t = t_r + t_n + t_g$.

Ως t_r αναφέρεται ο χρόνος χαλάρωσης και είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε το σύστημα να επιτύχει μια σταθερή και μόνιμη κατανομή των μοριακών συγκροτημάτων. Όσον αφορά τους ζεόλιθους, αυτός ο χρόνος μπορεί να εξισωθεί με τις αντιδράσεις ισορροπίας που λαμβάνουν χώρα ώστε να αναμιχθούν τα συστατικά τους και να φτάσουν στην θερμοκρασία αντίδρασης. Κατά τη διάρκεια αυτή παρατηρείται η διανομή των ιόντων πυριτίου και αλουμινίου (και άλλων ειδών) που είναι εγκατεστημένα. Η υποπερίοδος t_n είναι ο χρόνος για το σχηματισμό ενός σταθερού πυρήνα και t_g είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να μεγαλώσει ο πυρήνας σε ένα ανιχνεύσιμο μέγεθος.^{7,8}

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει όλα τα σημαντικά γεγονότα που απαιτούνται για το σχηματισμό του ζεόλιθου. Πριν από αυτή την περίοδο, υπάρχουν μόνο τα επιμέρους αντιδρώντα και μετά το μίγμα της αντίδρασης περιέχει μυριάδες μικρούς κρυστάλλους ζεόλιθου, που έχουν ήδη διαμορφωθεί και είναι στη διαδικασία της ανάπτυξης. Ωστόσο, η διαδικασία ανάπτυξης που βρίσκεται σε εξέλιξη είναι συνεχής, έτσι ώστε ο μηχανισμός

περεταίρω ανάπτυξης είναι απαραίτητο να έχει ήδη ξεκινήσει στα πρώτα στάδια. Ο Subotic και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης καθορίζεται από το τ και είναι εκείνη που απαιτείται για όλη τη διαδικασία της δημιουργίας κρυστάλλων.⁹ Επίσης, η εξαρτώμενη από το μέγεθος διαλυτότητα του κρυστάλλου (το φαινόμενο του Κέλβιν) δεν έχει σημαντική συνεισφορά στον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων.⁸

Η εξέλιξη της διαδικασίας

❖ Η φύση των άμορφων υλικών

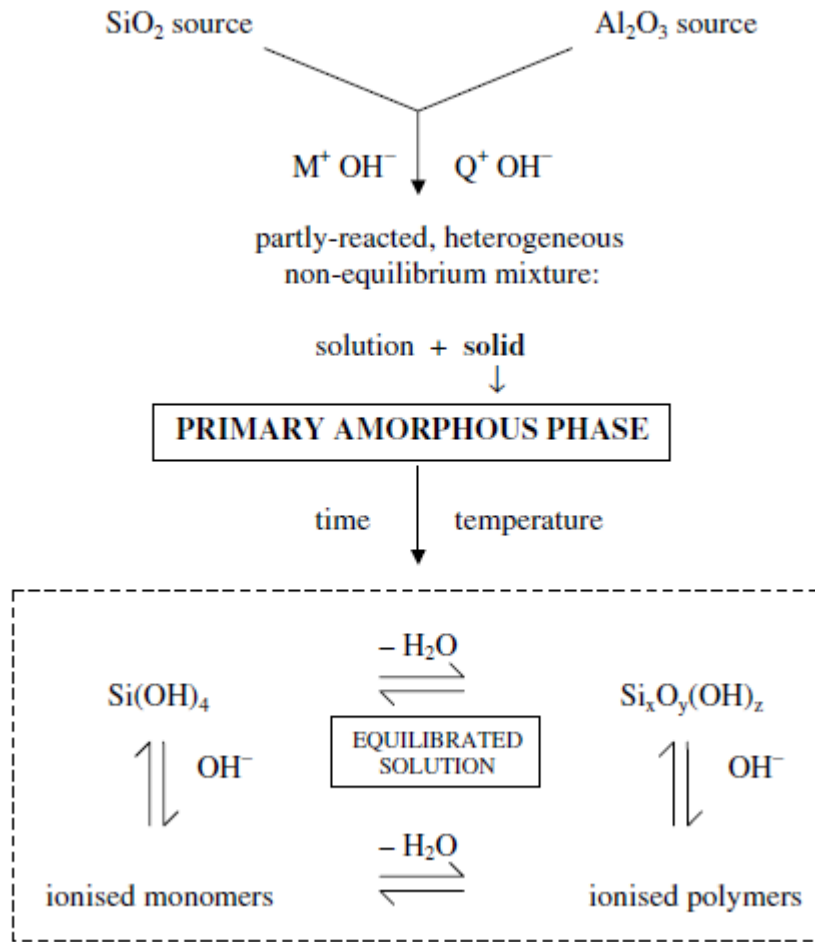
Ο Flanigen και ο Breck θεώρησαν ότι η μετατροπή της άμορφης φάσης γίνεται με πολυμερισμό και αποπολυμερισμό καταλυόμενη από ανιόντα υδροξυλίου ενώ ο Zhdanov και ο Kerr θεώρησαν ότι το αρχικά άμορφο gel με την πάροδο του χρόνου, καθώς ερχόταν σε ισορροπία με την υγρή φάση απελευθέρωνε ενεργά διαλυτά σωματίδια μέσα στο διάλυμα. Αυτή η μετατροπή της άμορφης φάσης στα αρχικά στάδια της αντίδρασης είναι πολύ σημαντική.⁸

❖ Πρωτογενής και δευτερογενής άμορφη φάση

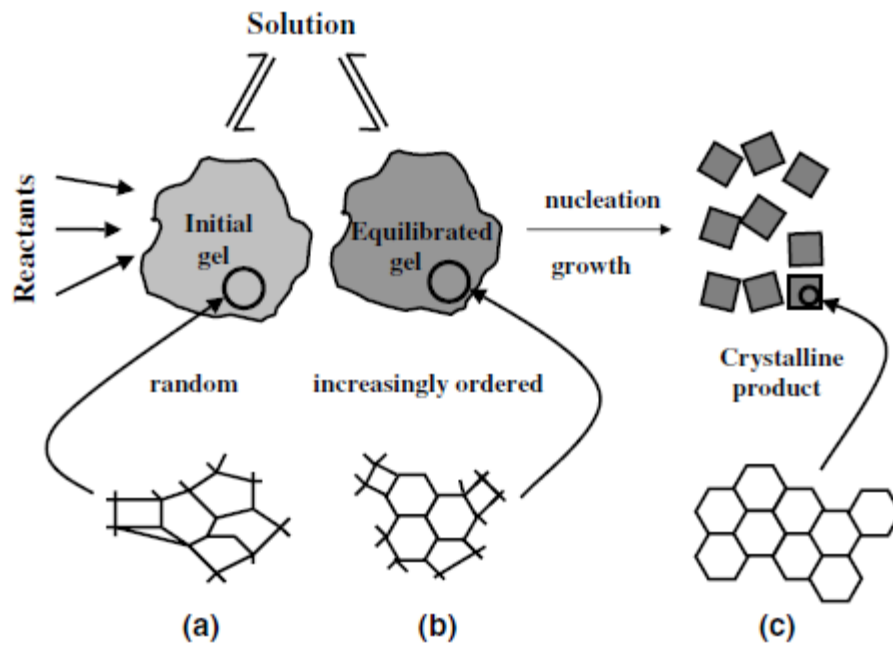
Τα αρχικά αναμεμιγμένα αντιδρώντα της σύνθεσης σχηματίζουν ένα gel, αυτό αναφέρεται ως πρωτογενής άμορφη φάση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, (διαυγή διαλύματα) η πρωτογενής φάση είναι κολλοειδής και είναι ορατή με γυμνό μάτι, αλλά η λειτουργία και η συμπεριφορά της είναι ουσιαστικά η ίδια. Η πρωτογενής άμορφη φάση είναι το άμεσο προϊόν από τα αντιδρώντα τα οποία δεν είναι σε ισορροπία δηλαδή είναι ένα ετερογενές προϊόν που περιέχει:

- i. Ίζημα άμορφων αλουμινοπυριτικών
- ii. Ίζημα πυριτίου και αλουμινίου από τα αντιδρώντα που έχουν αποσταθεροποιηθεί από την αλλαγή του pH και την αύξηση της περιεκτικότητας σε άλατα
- iii. Αμετάβλητα αντιδρώντα

Το pH ενός τέτοιου μίγματος δεν είναι συνήθως μια χρήσιμη και χαρακτηριστική μέτρηση, γιατί εξαρτάται από συγκεκριμένες παραμέτρους που αλλάζουν με το χρόνο. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, το παραπάνω μίγμα υφίσταται μεταβολές εξαιτίας των αντιδράσεων ισορροπίας που πραγματοποιούνται και μετατρέπεται σε ένα ψευδό ενδιάμεσο σταθερής κατάστασης το οποίο είναι η δευτερογενής άμορφη φάση. Συνεπώς, η στερεή και η διαλυτή φάση φτάνουν σε ισορροπία και καθιερώνεται μια χαρακτηριστική κατανομή των αλουμινοπυριτικών ανιόντων. Μια μέτρηση pH τώρα δίνει μια χρήσιμη αναφορά από την οποία, σε υψηλής πυριτίας ζεόλιθους, μπορεί να ανιχνευτεί η πρόοδος της αντίδρασης με παρακολούθηση συνεχών μεταβολών. Στο τελικό στάδιο της αντίδρασης σύνθεσης (συνήθως σε υψηλή θερμοκρασία για μια παρατεταμένη περίοδο) η δευτερογενής άμορφη φάση μετατρέπεται σε κρυσταλλικό προϊόν ζεόλιθου. Η ισορροπία ανάμεσα στην στερεή και διαλυτή φάση μπορεί να ανιχνευτεί με αναλυτικές και φασματομετρικές μεθόδους.⁸



Σχήμα 3: εξισορρόπηση του αρχικού μίγματος για να καθιερωθεί ένα μερικώς ενδιάμεσο (δευτερογενής άμορφη φάση) και μια χαρακτηριστική κατανομή των στοιχείων του διαλύματος⁸



Σχήμα 4: η εξέλιξη της διαδικασίας, από τη πρωτογενής άμορφη φάση (a), διαμέσου της δευτερογενούς άμορφης φάσης (b), στο τελικό κρυσταλλικό προϊόν (c)⁸

2. Πυρήνωση

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι η ισορροπία που επιτρέπει τη μετατροπή της πρωτογενούς άμορφης φάσης στη δευτερογενή άμορφη φάση διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σύνθεσης του ζεόλιθου. Το αρχικό gel αντιδρά με τις ουσίες του διαλύματος για να επιτευχθεί μια ψευδό-σταθερή κατάσταση των υγρών φάσεων των ουσιών, που είναι κυρίως ιοντικές αλλά με ευρείς αναλογίες φορτίου προς μάζα. Οι αλλαγές της άμορφης φάσης συνεπάγονται και μια αύξηση στη δομή της διάταξης χωρίς όμως να ταυτοποιούν την ύπαρξη του κρυσταλλικού πλέγματος του ζεόλιθου. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαίο να συμβεί ο σχηματισμός πυρήνων. Σε αυτό το σημείο γίνεται μια στατιστική επιλογή των ανασυσταθέντων περιοχών που έχουν φτάσει σε ένα κρίσιμο μέγεθος πυρήνα και βαθμού διάταξης ώστε αυτή η περιοδική δομή να μπορέσει να πολλαπλασιαστεί και η ανάπτυξη των κρυστάλλων να αρχίσει.^{7,8}

❖ Προσθήκη κρυστάλλων

Είναι μια συχνή και πολύ χρήσιμη τεχνική η προσθήκη κρυστάλλων σε μίγματα ζεόλιθων και μπορούν με αυτή την τεχνική να ληφθούν εξαιρετικά αποτελέσματα. Δύο σημαντικά αποτελέσματα που αναμένονται με αυτή την τεχνική είναι: Πρώτον, η μείωση του χρόνου σύνθεσης και δεύτερον η κατεύθυνση της σύνθεσης σε μια επιθυμητή φάση όπου είναι επακόλουθη η μείωση των παραπροϊόντων. Είναι επίσης δυνατόν να ασκηθεί έλεγχος στο προϊόν όσον αφορά τη κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων.⁸

Η βασική λειτουργία της προσθήκης κρυστάλλων (όταν προστίθενται αποτελεσματικά) είναι να παρέχουν επιφάνεια πάνω στην οποία μπορεί το προϊόν να αναπτυχθεί. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι αναγκαία η δημιουργία αυτής της επιφάνειας από τον πρωτογενή σχηματισμό πυρήνων και έτσι μειώνεται ο χρόνος επαγωγής.⁸

❖ Σχηματισμός πυρήνων με αυτοκατάλυση

Μια προσέγγιση από τον Zhdanov που αφορά σε μια από τις μορφές των πυρήνων είναι ότι πιθανόν κάποια στελέχη παραμένουν αδρανή μέσα στην άμορφη φάση μέχρι να ενεργοποιηθούν με την απελευθέρωση και τη διαλυτοποίηση τους μέσα στο διάλυμα.¹⁰ Η διαδικασία θεωρείται ως «αυτοκαταλυόμενη» γιατί ο ρυθμός της διαλυτοποίησης του gel πρέπει να αυξάνεται με το ρυθμό της κατανάλωσης των αναπτυσσόμενων ειδών καθώς αυξάνεται η επιφάνεια του κρυστάλλου.⁸

❖ Η φύση της αντίδρασης

Συνήθως είναι εμφανή:

- Άμορφα υλικά
- Μια φάση διαλύματος
- Μία ή περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις

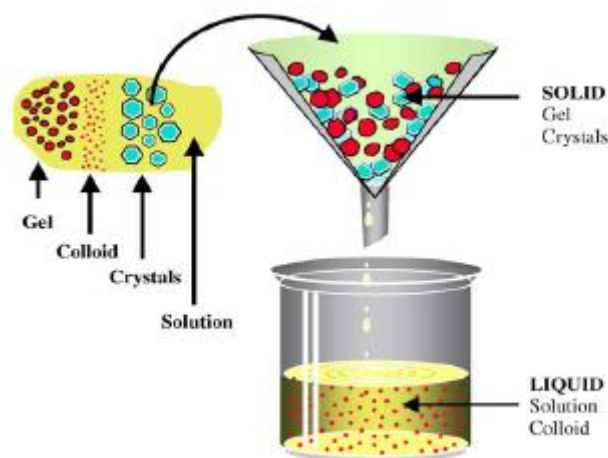
Οι κρυσταλλικές φάσεις μπορούν να προσδιοριστούν ακόμα και όταν είναι σε κολλοειδείς διαστάσεις. Η διάκριση μεταξύ των άμορφων φάσεων και του διαλύματος είναι περισσότερο ασαφής και δημιουργεί πολλές παρερμηνεύσεις.⁸

Η απλούστερη περίπτωση είναι εκείνη όπου τα περισσότερα υλικά είναι ορατά ως στερεά, όπως στη φύση είναι οι κλασικές συνθέσεις των χαμηλής πυριτίας ζεόλιθων Α ή Χ. Σε μικρές αναλογίες Si/Al και υψηλές τιμές pH αυτών των παρασκευασμάτων, τα συστατικά Si και Al υπάρχουν ως στερεές φάσεις με μορφή gel σε ισορροπία με τα μονομερή και ολιγομερή και έχουν χαμηλό μοριακό βάρος σε ένα ισχυρά αλκαλικό διάλυμα (NaOH). Ο διαχωρισμός της στερεάς με την υγρή φάση γίνεται με κλασικές εργαστηριακές μεθόδους (διήθηση, φυγοκέντρηση) όπου επιτυγχάνεται ένας αποτελεσματικός διαχωρισμός του αντιδρώντος μίγματος στην υγρή φάση που περιέχει το διάλυμα με τα συστατικά του και τη στερεή φάση, από την οποία η αναλογία κρυσταλλικού προς άμορφου υλικού μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο XRD.⁸

Σε μεγαλύτερες αναλογίες Si/Al και σε χαμηλότερο pH, η κατάσταση γίνεται περίπλοκη από το ολοένα και αυξανόμενο ποσοστό των μοριακών βαρών των αλουμινοπυριτικών συστατικών. Η διάκριση μεταξύ του διαλύματος που περιέχει πολυμερή και των κολλοειδών συστημάτων είναι ένα πρόβλημα που αποτελεί τη βάση για την κατανόηση της χημείας του πυριτίου. Ωστόσο η αλληλουχία των πολυμερών ειδών $Si_1, Si_2, Si_3, \dots, Si_n$ δεν μπορεί να θεωρηθεί ως συνεχής, δεδομένου ότι οι μεγαλύτερες συνιστώσες συμπεριφέρονται ως σωματίδια διαχωρισμένων φάσεων που μοιάζει με αόρατο ίζημα. Έτσι, ένα μέρος των πυριτικών και αλουμινοπυριτικών της υγρής φάσης συμπεριφέρονται ως συστατικά του διαλύματος και το άλλο μέρος ως κολλοειδές που μοιάζει με άμορφη φάση. Αυτό αργότερα είναι ισοδύναμο όσο αφορά την δυναμική με το στερεό, ορατό, άμορφο gel αλλά είναι μη ανιχνεύσιμο και δεν διαχωρίζεται από την υγρή φάση με διήθηση ούτε με φυγοκέντρηση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα με το διαχωρισμό της υγρής και στερεάς φάσης να μην απομακρύνονται οι άμορφες φάσεις από το υγρό (σχήμα 5).⁸

Πράγματι, στα περισσότερα λεγόμενα «διαυγή διαλύματα» όλη η άμορφη πρώτη ύλη είναι αποθηκευμένη στο σύστημα με αυτό τον τρόπο και σχηματίζει τα

θρεπτικά συστατικά που παρέχουν την κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση του ζεόλιθου. Έτσι, κάθε παράγοντας πυρήνωσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης στην υδροθερμική σύνθεση του ζεόλιθου πρέπει να λαμβάνει υπόψη το ρόλο των άμορφων συστατικών σε όλα τα επίπεδα των υποδιαίρεσεων.⁸



Σχήμα 5: το πρόβλημα των κολλοειδών: η υγρή φάση που προκύπτει από συμβατικούς διαχωρισμούς στερεού-υγρού είναι πιθανόν να περιέχουν τόσο συστατικά του διαλύματος όσο και κολλοειδή άμορφα συστατικά⁸

❖ Ο σχηματισμός πυρήνων είναι ομογενής ή ετερογενής;

Στη σύνθεση των ζεόλιθων υπάρχουν ενδείξεις για τη συμμετοχή τόσο πρωτογενούς όσο και δευτερογενούς (καταλυόμενης από κρυστάλλους) πυρήνωσης, αν και η πρωτογενής θεωρείται η επικρατέστερη. Επιπλέον, υπάρχει διαφωνία σχετικά με το αν ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι ομογενής ή ετερογενής. Για παράδειγμα, μια πρόσφατη μελέτη που συνδυάζει θεωρητική και πειραματική εργασία πάνω στην πυρήνωση του ζεόλιθου A κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός πυρήνων είναι ομογενής εκτός από την περίπτωση προσθήκης τιτανίου μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Σχετικές συγκρίσεις με τη συμπεριφορά των ζεόλιθων A και Y έδειξαν ότι η ομογενής πυρήνωση είναι αμελητέα. Όμως, στη φύση της υγρής φάσης υπάρχει μια πιο ανεπαίσθητη ασάφεια στο πλαίσιο της πρωτογενούς κατάταξης για το κατά πόσο μια φαινομενικά ομογενής πυρήνωση μπορεί να είναι πράγματι έτσι, ή στην πράξη να είναι ετερογενής, και αυτό εξαρτάται από το αν εμπλέκεται η κολλοειδής φάση ή όχι.⁸

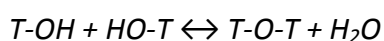
❖ Μηχανισμός πυρήνωσης

Σε αυτό το κομμάτι εξετάζεται το αποτέλεσμα των αντιδράσεων ισορροπίας που οδηγούν στο σχηματισμό της ημι-διαμορφωμένης δευτερογενής άμορφης φάσης και πως οι σχετικές διεργασίες οδηγούν στη δημιουργία πυρήνων ζεόλιθου. Στο σχήμα 4, η πρωτογενής άμορφη φάση απεικονίζεται διαγραμματικά ως ένα υαλόμορφο δίκτυο χωρίς τα στοιχεία του να βρίσκονται σε σειρά. Υπάρχει κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό ζεόλιθου, όπως η αρνητική ΔG στην εξίσωση:

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{K_{s,gel}}{K_{s,zeolite}} \right)$$

Μετά θα υπάρξει μια συνολική τάση για αυτή τη φάση ώστε να γίνει πιο διατεταγμένη, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4 στη δευτερογενή άμορφη φάση με ομαδοποιημένα εξάγωνα και με ένα δίκτυο εξαγώνων που σηματοδοτεί την περιοδικότητα της δομής του κρυσταλλικού προϊόντος.^{7,8}

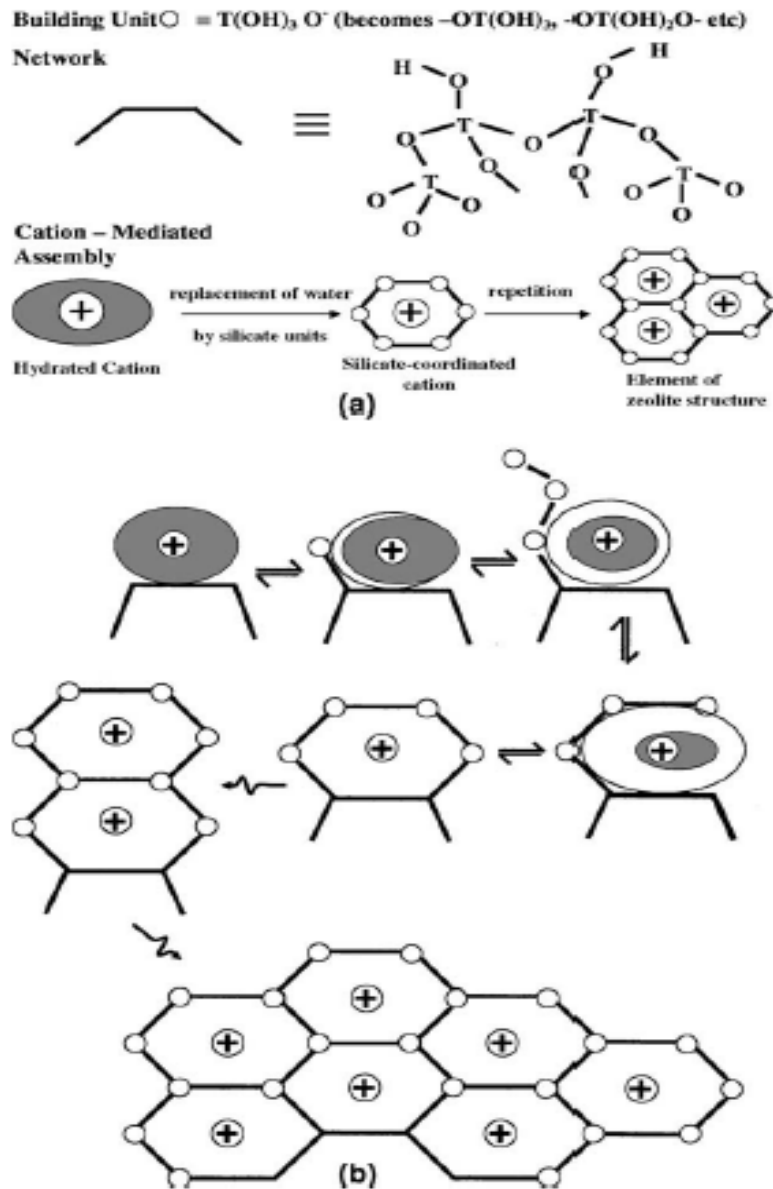
Η χημική διαδρομή μέσω της οποίας γίνεται σταδιακή κρυστάλλωση προκαλεί τη θραύση και την επαναδημιουργία των Si, Al-O-Si, Al (T-O-T) δεσμών που καταλύεται από το υδροξύλιο. Επιπλέον, η σχετική αντίδραση συμπύκνωσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο:



Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στη διαδικασία διαδραματίζουν τα κατιόντα που είναι παρόντα στο σύστημα σύνθεσης. Αυτά θα προσελκύσουν γύρω τους, δημιουργώντας ενώσεις συναρμογής, τις σφαίρες των οξυγόνων των τετραέδρων (T-O-T) και με αυτόν τον τρόπο θα δημιουργηθούν συγκεκριμένες προτιμώμενες γεωμετρίες. Έτσι, τα στοιχεία που ενώνονται με τα κατιόντα σταδιακά θα συναθροιστούν σχηματίζοντας το τελικό ζεολιθικό προϊόν.⁸

Στο σχήμα 6, θεωρείται ότι τα κατιόντα μεταναστεύουν σε μια προσωρινή θέση της αναπτυσσόμενης δομής στην οποία η γεωμετρία συναρμογής είναι κατάλληλη αλλά όχι ιδανική. Βέβαια, τα κατιόντα μεσολαβούν για την απόκτηση νέων T-μονάδων από το διάλυμα (μέσω της αντίδρασης συμπύκνωσης που δίνεται

παραπάνω), και οδηγούν σε μια γεωμετρία ευνοϊκότερης συναρμογής και με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μια περιοδική, κανονική δομή.⁸



Σχήμα 6: ο βασικός μηχανισμός για τη μεσολάβηση των κατιόντων στην συνένωση διατεταγμένων περιοχών: (α) ονοματολογία και συμβολισμός (β) λεπτομέρειες της διαδικασίας ανάπτυξης από την προσθήκη μονάδων από το διάλυμα σε μια περιοχή της επιφάνειας. Ο ίδιος μηχανισμός μπορεί να εφαρμοστεί και στην ανάπτυξη κρυστάλλων στο ζεόλιθο⁸

Στατιστικά, ορισμένες περιοχές του συνολικού σκελετού θα είναι πιο διατεταγμένες από άλλες και είναι εύλογο να συσταθούν τυχαία «islands of order» σε ολόκληρο το μέχρι στιγμής ημί-διατεταγμένο δίκτυο (σχήμα 4). Το συνολικό σύστημα είναι δυναμικό και σε οποιαδήποτε στιγμή τέτοια νησιά δημιουργούνται, τελειοποιούνται ή καταστρέφονται. Ωστόσο, η συνολική τάση είναι να αυξάνεται η τάξη. Τελικά, μερικές περιοχές του σκελετού γίνονται αρκετά διατεταγμένες ώστε τα περιοδικά πλέγματα να μπορούν να πολλαπλασιαστούν δηλαδή να πραγματοποιηθεί πυρήνωση. Σε αυτή τη ασυνέχεια πραγματοποιείται αναδιάταξη ώστε να γίνει ισομερισμός. Ένας τέτοιος μετασχηματισμός μπορεί να θεωρηθεί ως μετάπτωση πρώτης τάξης. Από αυτό το σημείο, η κινητική της συσσώρευσης αντισταθμίζει επαρκώς την κινητική της διάλυσης ώστε το αποτέλεσμα να είναι καθαρή αύξηση.⁸

Η πυρήνωση του ζεόλιθου είναι ένα διακριτό γεγονός που μπορεί να καθοριστεί ως «μια μεταβολή φάσης μέσω της οποίας ένας κρίσιμος όγκος ενός ημι-διατεταγμένου δικτύου gel μετατρέπεται σε μια δομή η οποία είναι επαρκώς διατεταγμένη ώστε να διαμορφώσει ένα βιώσιμο κέντρο ανάπτυξης από το οποίο το κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να αναπτυχθεί». Ο κρίσιμος όγκος αναφέρεται στην απαίτηση της δομής να έχει ένα συγκεκριμένο ελάχιστο μέγεθος που να ανταποκρίνεται στην κρίσιμη ακτίνα r_c . Βέβαια, η κρίσιμη ακτίνα εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως η θερμοκρασία και ο υπερκορεσμός.⁸

3. Μηχανισμός ανάπτυξης κρυστάλλων

Σε γενικές γραμμές τα σωματίδια μπορούν να αυξηθούν σε μέγεθος με δύο τρόπους: πρώτον με την προσθήκη αναπτυγμένων μονάδων και δεύτερον, με τη συσσωμάτωση. Ο δεύτερος τρόπος είναι ουσιαστικά μια ειδική περίπτωση του πρώτου τρόπου με τον οποίο τα σωματίδια που προστίθενται είναι συγκρίσιμου μεγέθους με τα υπάρχοντα σωματίδια, ενώ οι μονάδες ανάπτυξης θεωρούνται οριακές σε σχέση με το μέγεθος. Παρόλο που είναι πολλές οι ενδείξεις για την συσσωμάτωση και συνένωση των μακροκρυστάλλων του ζεόλιθου κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, ο κυρίαρχος μηχανισμός ανάπτυξης περιλαμβάνει σαφώς την προσθήκη βήμα προς βήμα μικρότερων μονάδων.⁸

Σε περιπτώσεις νανοκλίμακας, η διάκριση ανάμεσα στους δύο τρόπους αύξησης μεγέθους είναι πολύ λιγότερο σαφής. Σε όσα θα αναφερθούν παρακάτω θεωρείται ότι η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα σε μακροσκοπικούς κρυστάλλους ζεόλιθου των οποίων το μέγιστο μέγεθος είναι $\sim 0,5$ μm και ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι κατά κύριο λόγο από την μοναδιαία προσθήκη. Επιπλέον, τα αναπτυσσόμενα είδη λαμβάνονται ως μικρές μονάδες του διαλύματος, κυρίως τα μονομερή ανιόντα πυριτίου και αλουμινίου $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ και $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.⁸

Στην παράγραφο σχετικά με το μηχανισμό του σχηματισμού πυρήνων περιγράφεται ο αναγνωρισμένος, πολύ απλός αλλά θεμελιώδης μηχανισμός ισορροπίας της δημιουργίας του δεσμού T-O-T και της διάσπασης του με βάση τις αντιδράσεις συμπύκνωσης και πυρηνόφιλης αντικατάστασης. Αυτό διευκολύνει τη δυναμική τροποποίηση της δομής των πυρήνων μέσω υδρόξυ-καταλυόμενου πολυμερισμού-αποπολυμερισμού του πυριτικού και αλουμινοπυριτικού δικτύου gel. Περαιτέρω δόμηση επιτυγχάνεται κυρίως με την απορρόφηση κατιόντων στην επιφάνεια και με την αντίδραση τους με μικρές αναπτυγμένες μονάδες από τη φάση του διαλύματος για να δημιουργηθούν διατεταγμένες περιοχές. Μέσω αυτής της διαδικασίας συνάθροισης, με τη μεσολάβηση των κατιόντων, ένα μέρος ή όλα τα μόρια νερού της σφαίρας συναρμογής του κατιόντος αντικαθίσταται με μονάδες πυριτίου.⁸

Στη διαδικασία σύνθεσης του ζεόλιθου, ο πρώτος σημαντικός μετασχηματισμός είναι η μετατροπή της αρχικής τυχαίας δομής του gel (πρωτογενής άμορφη φάση) σε ένα ημι-διατεταγμένο δίκτυο (δευτερογενής άμορφη φάση). Στο επόμενο στάδιο, είναι η δημιουργία ετερογενών θέσεων πυρήνωσης που πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο. Το τρίτο στάδιο στη διαδικασία σύνθεσης του ζεόλιθου είναι η ανάπτυξη κρυστάλλων. Αυτό μπορεί να ακολουθήσει το ίδιο μοντέλο με αυτό που φαίνεται στο σχήμα 4 αλλά πρέπει να έχει τη δυνατότητα αυτό-διαίωσης. Ωστόσο, αυτή είναι η περίπτωση της «αναπαραγωγικής επιτυχίας» καθώς όσο πιο τέλεια είναι η (n-1) δομή τόσο πιο εύκολο είναι να δημιουργηθεί χωρίς λάθη η νιόστη επανάληψη.⁸

Η αλληλουχία είναι ως εξής: ένα κατιόν επιλέγει να προσεγγίσει μια θέση στην επιφάνεια ενός άμορφου σωματιδίου. Στη συνέχεια, μονάδες μονομερών του διαλύματος συνδέονται στο αναπτυσσόμενο μέρος και συναθροίζονται σε μια διάταξη γύρω από το κατιόν ώστε να δημιουργήσουν μια κυκλική μονάδα, (η απεικόνιση των εξαγωνικών μονάδων στο σχήμα 6 είναι ενδεικτική και δεν έχει συγκεκριμένη χημική σημασία). Είναι απαίτηση, κατά τη διάρκεια της διεργασίας, μια νέα θέση κατιόντος να δημιουργείται έτσι ώστε να γίνουν επαναλήψεις των σταδίων συντονισμού και ο κύκλος να συνεχιστεί. Η ισορροπία του gel, ο σχηματισμός πυρήνων και η ανάπτυξη κρυστάλλων έχουν κοινό μηχανισμό. Ωστόσο, καθώς η δομή αναπτύσσεται, διαφορετικά στάδια της συνολικής διαδικασίας ανάπτυξης μπορεί να έχουν διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης και ποσοστά.⁸

Δισκία (pellets) άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή είτε κόκκου είτε πούδρας ήταν από τα πρώιμα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την απορρόφηση ακαθαρσιών στον καθαρισμό τόσο του νερού όσο και του αέρα. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης και ως καταλύτης και ως ηλεκτρόδιο σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Πρόσφατα ο μεσοπορώδης ενεργός άνθρακας (2-50 nm) έχει λάβει εκτενή προσοχή επειδή έχει ένα μοναδικό χαρακτηριστικό στις παρακάτω εφαρμογές:

- Έχει αποτελεσματική απορροφητικότητα σε μεγάλα μόρια όπως το χουμικό οξύ και η βιταμίνη E
- Στο σχεδιασμό υλικών υποστήριξης στην ηλεκτροκατάλυση και σε ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειας, του πορώδους, της μεγάλης ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της μεγάλης αντοχής του στην διάβρωση
- Αποσυμφόρηση σε πόρους που συμβαίνει ταυτόχρονη απορρόφηση από ρύπους και φυσικές οργανικές ουσίες

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται από πρόδρομες οργανικές ουσίες όπως γαιάνθρακας, ξύλο, κελύφη αμυγδάλων ή καρύδας τα οποία με υπέρθερμό CO₂ ή με ατμό ενεργοποιούν το υλικό και με τη δημιουργία πόρων αυξάνεται η επιφάνεια του. Με τον παραπάνω τρόπο ενεργοποίησης του άνθρακα δημιουργούνται μικροπορώδεις δομές. Έτσι, με τις συμβατικές μεθόδους είναι δύσκολο να παραχθεί μεσοπορώδης ενεργοποιημένος άνθρακας. Όμως, διάφορες προσεγγιστικές μέθοδοι έχουν επιχειρηθεί ώστε να ληφθεί μεσοπορώδης ενεργοποιημένος άνθρακας, όπως ο εμποτισμός πρόδρομων υλικών με μεταλλικά άλατα ή με σύμπλοκα, η αποφθορίωση ή φθορίωση πολυμερών με μεταλλικό νάτριο και με χρήση πορώδων πολυμερικών μιγμάτων σαν πρώτες ύλες.¹¹

Γενικά, ο άνθρακας σε μορφή πούδρας δεν μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί ενώ ο άνθρακας σε μορφή κόκκων μπορεί να αναγεννηθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί. Κατά συνέπεια, ένα θέμα για διερεύνηση είναι να βρεθεί μια νέα μέθοδος

κατάλληλη για να φτιαχτούν δισκία (pellets) άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλό μεσοπορώδες ώστε να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος εφαρμογών.¹¹

Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι ένας αριθμός πολυμερών μπορεί να μετατραπεί σε ίνες άνθρακα με μεγάλη επιφάνεια με διάλυση του πολυμερούς μέσα σε διαλύτη μαζί με χημικό αντιδραστήριο ενεργοποίησης. Αυτό το διάλυμα επιστρώνεται πάνω σε ένα υαλώδες υπόστρωμα και στη συνέχεια ενεργοποιείται με μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιούνται διαλύματα πολυμερών αναμεμιγμένα με χημικά αντιδραστήρια και άνθρακα για να σχηματίσουν μεσοπορώδη pellet άνθρακα με μεγάλη επιφάνεια. Αυτή η προσέγγιση εκμεταλλεύεται τα πλεονεκτήματα των ιδιοτήτων συνδετικών πορωδών υλικών άνθρακα, για να εξασφαλιστεί μια μεγάλη επιφάνεια, μεγάλη απόδοση του άνθρακα, μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και χρήση χαμηλού κόστους άνθρακα¹¹

Σύνθεση pellet άνθρακα

Προγενέστερες μελέτες έχουν δείξει ότι η παρασκευή pellet άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις παρακάτω δύο συνθέσεις.

- *Φαινολική ρητίνη με ενεργοποίηση NaOH*

Φαινολική ρητίνη διαλύεται σε υδατικό διάλυμα NaOH σε θερμοκρασία δωματίου για να δώσει ένα διάλυμα στο οποίο αργότερο προστίθενται διαφορετικές ποσότητες άνθρακα (carbon black). Το μίγμα ζυμώνεται επανειλημμένα για να σχηματιστεί μια μαύρη ομοιόμορφη μάζα. Η μαύρη ζύμη στη συνέχεια μορφοποιείται σε pellet και ξηραίνεται στους 150 °C για μία ώρα. Τα pellet τοποθετούνται σε ένα κεραμικό σκεύος και ενεργοποιούνται σε ένα κυλινδρικό φούρνο σε ατμόσφαιρα N₂ με θέρμανση περίπου 30°C/min μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία και κρατώντας την επιλεγμένη θερμοκρασία για 30 λεπτά. Στη συνέχεια με ψύξη σε ατμόσφαιρα N₂, κάθε δείγμα εκπλένεται καλά με απιονισμένο νερό και 0,5 M HCl και κατόπιν με απιονισμένο νερό. Τέλος, τα δείγματα ξηραίνονται σε φούρνο θερμού αέρα για μία ώρα στους 120°C και στη συνέχεια μεταφέρονται σε ένα κλίβανο κενού και ξηραίνονται περαιτέρω στους 150°C για τουλάχιστον 12 ώρες.¹¹

- *Κυτταρίνη ή πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) με ενεργοποίηση $ZnCl_2$*

Κυτταρίνη ή PAN διαλύονται πρώτα σε συμπυκνωμένο υδατικό διάλυμα $ZnCl_2$ στους $90^\circ C$, ώστε να παραχθεί ένα παχύρευστο μίγμα. Η αναλογία βάρους είναι 1:5:33:16 για το διάλυμα κυτταρίνης, $ZnCl_2$ και H_2O και 1:33:16 για το διάλυμα PAN, $ZnCl_2$ και H_2O , αντίστοιχα. Άνθρακας (1 g) αναμιγνύετε με το διάλυμα κυτταρίνης περίπου 7 g ή διάλυμα PAN περίπου 8,4 g τα οποία ζυμώνονται για να σχηματίσουν μια ομοιόμορφη μαύρη μάζα που μοιάζει με ζύμη. Η μαύρη ζύμη μορφοποιείται σε pellet και ξηραίνεται στους $150^\circ C$ για μία ώρα. Τα pellet μεταφέρονται μετά σε φούρνο σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες ανάμεσα στους 500 με $800^\circ C$ σε ροή N_2 . Τέλος, τα ενεργοποιημένα pellet άνθρακα κατεργάζονται όπως περιγράφηκε προηγουμένως.¹¹

Σύνθεση περιορισμένου χώρου (confined space synthesis)

Η παρασκευή νανοκρυσταλλικών ζεόλιθων με χρήση της τεχνικής σύνθεσης περιορισμένου χώρου επιτρέπει την προετοιμασία υψηλής κρυσταλλικότητας ζεόλιθων με ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους. Η μέθοδος περιλαμβάνει την κρυστάλλωση του ζεόλιθου μέσα σε ένα σύστημα πόρων μιας αδρανούς μήτρας. Με αυτόν τον τρόπο, οι κρύσταλλοι δεν μπορούν να αναπτυχθούν περισσότερο από τους πόρους που τους περιβάλλουν. Όταν χρησιμοποιείται μεσοπορώδης άνθρακας ως αδρανής μήτρα, είναι δυνατό να απομονωθούν οι κρύσταλλοι ζεόλιθου απλά με πύρωση του σύνθετου υλικού σε μια επαρκώς υψηλή θερμοκρασία για να εξασφαλιστεί πλήρως η καύση του άνθρακα.^{12,13}

Οι νανοκρύσταλλοι των ζεόλιθων έχουν λάβει σημαντική προσοχή στην κοινότητα κατάλυσης και αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν δημιουργήσει συνθήκες σύνθεσης που δίνουν μικρούς κρυστάλλους ζεόλιθου. Μελέτες έχουν δημοσιευτεί για την αυξανόμενη καταλυτική δράση της χρήσης μικρού μεγέθους κρυστάλλων για μεγάλο αριθμό αντιδράσεων συμπεριλαμβανομένης της υδρογονοπυρόλυσης, της καταλυτικής πυρόλυσης, της υδροξυλίωσης φαινόλων, του ισομερισμού του ξυλολίου και του n-εξανίου, της μετατροπή από μεθανόλη σε ολεφίνη και της αμίνωσης της μεθανόλης.¹²

Σε αρκετές αντιδράσεις η εκλεκτικότητα εξαρτάται από μέγεθος των κρυστάλλων του ζεόλιθου. Αυτό μπορεί να είναι πλεονέκτημα σε κάποιες εφαρμογές. Έχει βρεθεί ότι μειώνοντας το μέγεθος των κρυστάλλων του ζεόλιθου Y από περίπου 0,92 σε 0,27 μm, βελτιώνεται η εκλεκτικότητα σε ενδιάμεσα προϊόντα πυρόλυσης όπως βενζίνη και πετρέλαιο εσωτερικής καύσης στην καταλυτική πυρόλυση του πετρελαίου κίνησης. Εκτός από την αυξημένη καταλυτική δράση, η μείωση στο μέγεθος των κρυστάλλων έχει επίσης αναφερθεί για τη μείωση της απενεργοποίησης του ZSM-5 στον ολιγομερισμό του αιθυλενίου.¹²

Η confined space synthesis έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους για τη λήψη πολύ μικρών κρυστάλλων ζεόλιθου. Πρώτα από όλα, είναι δυνατή η πρόβλεψη του μέγιστου μεγέθους του κρυστάλλου του παραγόμενου

ζεόλιθου από τη διανομή του μεγέθους των πόρων της μήτρας. Επιπλέον, με επιλογή των συνθηκών της σύνθεσης μπορούν να ληφθούν ζεόλιθοι υψηλής κρυσταλλικότητας. Αυτό δεν είναι συνήθως δυνατό με τη σύνθεση μικρών κρυστάλλων ζεόλιθου με χρήση διακοπτόμενης κρυστάλλωσης, καθώς προκαλείται αναγκαστικά επιμόλυνση του ζεόλιθου από τα αντιδρώντα που δεν έχουν μετατραπεί σε προϊόντα.¹²

Στη σύνθεση περιορισμένου χώρου, μπορεί να προχωρήσει μέχρι να ολοκληρωθεί, και πολύ καθαρά δείγματα ζεόλιθου μπορούν να ληφθούν χωρίς αποτελέσματα επιμόλυνσης μετά την πυρόλυση του άνθρακα, εφόσον έχει χρησιμοποιηθεί καθαρή πηγή άνθρακα. Επιπλέον, η ανάκτηση και η ανταλλαγή ιόντων των ζεόλιθων είναι απλή καθώς δεν εμπλέκεται σε φιλτράρισμα κολλοειδών όπου είναι συνηθισμένο πρόβλημα στην παραγωγή πολύ μικρών κρυστάλλων ζεόλιθου. Τέλος, η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αναπαραγωγική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προετοιμασία ενός ευρέως φάσματος ζεόλιθων και πιθανόν και άλλων υλικών.¹²

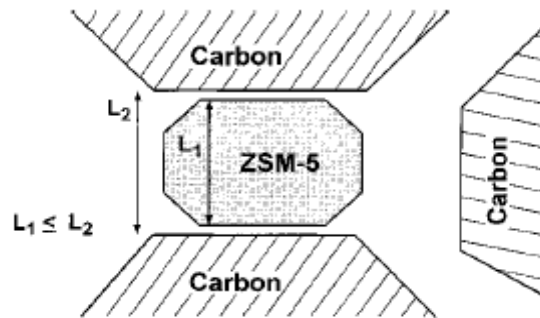
Συγκεκριμένα, ζεόλιθοι με μέγεθος κρυστάλλων της τάξης των <100 nm, που προκύπτουν με τη χρήση της τεχνικής σύνθεσης περιορισμένου χώρου φαίνεται να αποκτούν μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον σε εφαρμογές που αφορούν την όξινη κατάλυση για την μετατροπή των υδρογοναθράκων στην πετροχημική βιομηχανία. Συνεπώς, είναι ενδιαφέρον να μελετηθούν οι όξινες ιδιότητες των καταλυτών ζεόλιθου που παρασκευάζονται με χρήση σύνθεσης περιορισμένου χώρου προκειμένου να αποκτήσουν τις δυνατότητες τους ως ετερογενείς καταλύτες.¹²

Συνήθως, το gel του ζεόλιθου περιέχει μόρια τα οποία είναι τόσο μεγάλα όσο επιτρέπεται να εισέρχονται στους πόρους του υποστηρικτικού υλικού έτσι ώστε να είναι ελεγχόμενη η ανάπτυξη μέσα στο πορώδες σύστημα. Ως εκ τούτου, η σύνθεση περιορισμένου χώρου βασίζεται στην δυνατότητα της εισαγωγής όλων των συστατικών του ζεόλιθου διαδοχικά μέσα στην μεσοπορώδη μήτρα με τη χρήση εντελώς διαλυτών πρόδρομων ουσιών. Έτσι, η σύνθεση του gel προετοιμάζεται μέσα στους πόρους, ώστε να είναι σίγουρο ότι δεν θα συμβεί κρυστάλλωση έξω από τους πόρους. Για να βρεθούν εφαρμογές στην ετερογενή κατάλυση είναι

σημαντικό να καθοριστεί αν οι ζεόλιθοι που προετοιμάζονται με την ίδια πορεία διαθέτουν τις ίδιες όξινες ιδιότητες όπως οι ζεόλιθοι που παρασκευάζονται με παραδοσιακές διαδικασίες σε μη περιορισμένα περιβάλλοντα.¹²

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι σύνθεσης για να ληφθούν ζεόλιθοι ZSM-5 σε νανοκλίμακα, και οι πιο πολλοί είναι γνωστοί ως «clear solution synthesis». Ένα συνηθισμένο πρόβλημα είναι ότι οι νανο-ζεόλιθοι απομονώνονται από το μητρικό διάλυμα μόνο με υπερφυγοκέντρωση. Σε αντίθεση με αυτό, η άλλη σύνθεση γίνεται με κρυστάλλωση νανό-ζεόλιθων ZSM-5 στους πόρους μεσοπορώδη άνθρακα, και στη συνέχεια με απομάκρυνση της μήτρας άνθρακα με καύση. Με αυτή τη μέθοδο τα ογκώδη σωματίδια άνθρακα περιβάλλουν τα νανοσωματίδια μέχρι την πύρωση τους κάτι που επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό των προϊόντων από το διάλυμα σύνθεσης. Το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων ζεόλιθου προσαρμόζεται με επιλογή μιας κατάλληλης μήτρας άνθρακα με το απαιτούμενο πορώδες και ο διαχωρισμός του συνθεμένου προϊόντος γίνεται με απλή διήθηση αντί υπερφυγοκέντρωσης, όπου είναι δύο από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου.¹⁴

Ο άνθρακας εμποτίζεται με το διάλυμα της σύνθεσης σε δύο στάδια: πρώτα με ένα διάλυμα αιθανόλης που περιέχει όση πηγή αλουμινίου χρειάζεται, και ακολούθως με διάλυμα τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μετά την εξάτμιση της αλκοόλης. Κατά τη διάρκεια μιας επακόλουθης υδροθερμικής διεργασίας (48 h, 180°C) οι νανοκρύσταλλοι ζεόλιθου αναπτύσσονται μέσα στους πόρους. Σωματίδια μικρότερα από 100 nm έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής μόνο για ζεόλιθους ZSM-5 και με αναλογία Si/Al μικρότερη από 50.¹⁴



Σχήμα 6: σύνθεση περιορισμένου χώρου: ο ζεόλιθος κρυσταλλώνεται μέσα στο πορώδες σύστημα μιας μεσοπορώδους μήτρας άνθρακα. Το μέγεθος του κρυστάλλου L_1 είναι πάντα μικρότερο από τη διάμετρο του πόρου L_2 ¹²

Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (X-ray Diffraction, XRD)

Με την ανάλυση περίθλασης ακτινών Χ μελετάται η τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή των μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Χρησιμοποιείται τόσο στην βιομηχανία όσο και στην έρευνα για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού.¹⁵

Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο περίθλασης των ακτινών Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα της κρυσταλλικής δομής του κάθε υλικού που μελετάται και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Η ποιοτική ανάλυση γίνεται με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση. Στο ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών Χ η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τεταγμένη τη γωνία 2θ του, ενώ σε κάθε κορυφή αναγράφεται αυτόματα η κρυσταλλική απόσταση d .¹⁵

Φασματομετρία IR μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος βρίσκεται από 0,8-300 nm. Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ουσίας, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.¹⁵

Συγκεκριμένα στην FTIR, η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό κυρίως στο IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητας του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία ανακλάται σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σε ένα κινητό κάτοπτρο. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν συνολικά στον ανιχνευτή.¹⁵

Το φάσμα απορρόφησης το οποίο λαμβάνεται με τα όργανα FTIR μετά το μετασχηματισμό Fourier είναι ένα διάγραμμα με τεταγμένη τη διαπερατότητα του δείγματος επί τοις εκατό και τετμημένη τον κυματαριθμό σε cm^{-1} .¹⁵

Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική μέθοδος είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα (βάρος) του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το κύριο μέρος

του οργάνου είναι ο θερμοζυγός που είναι ουσιαστικά ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο. Με το θερμοζυγό πραγματοποιείται αυτόματη καταγραφή της καμπύλης διαφοράς βάρους σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται βασικά για να μελετηθεί η θερμική διάσπαση και θερμική σταθερότητα των υλικών, όταν αυτά ελέγχονται κάτω από διάφορες συνθήκες.¹⁶

Στα γραφήματα των αναλύσεων TGA απεικονίζεται η μεταβολή μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο ανάλυσης. Η ερμηνεία αυτών των γραφημάτων γίνεται πιο εύκολη με τη χρήση της πρώτης παραγώγου της καμπύλης μάζας του θερμοζυγού τη DTG. Η φυσική ερμηνεία της πρώτης παραγώγου είναι ο ρυθμός μεταβολής μάζας ενός υλικού κατά τη θέρμανση του.¹⁶

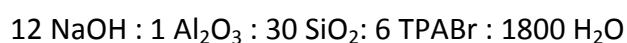
Πειραματικό μέρος

Παρασκευή των pellets άνθρακα

Για την παρασκευή των pellets άνθρακα έγινε προσθήκη 33 g χλωριούχου ψευδάργυρου ($ZnCl_2$) σε 16 mL νερού με ανάδευση. Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη 2,5 g κυτταρίνης και ακολούθησε ανάδευση μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση της. Μετά αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 90 °C και έγινε προσθήκη 7,5 g ενεργού άνθρακα.

Το παραγόμενο μείγμα χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία pellets άνθρακα τα οποία τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο και θερμάνθηκαν στους 150°C για μία ώρα για ξήρανση.

Η βασική αναλογία σύνθεσης του ζεόλιθου ήταν:



1^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

2,462 g τετραπρόπυλαμμώνιο βρωμιδίου (TPABr)

0,63 g ισοπροποξειδίου του αργιλίου $[(CH_3)_2CHO]_3Al$

Οι παραπάνω ποσότητες αναδεύτηκαν μαζί με 10,5 mL αιθανόλης για μία μέρα μέσα στο τεφλόν μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Στη συνέχεια προστέθηκαν 50 mL νερό.

Για να ενεργοποιηθούν τα pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα καταβυθίστηκαν με γάζα σε 10,3 mL τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να το απορροφήσουν (δεν απορροφήθηκε ολόκληρη η ποσότητα του TEOS).

Τα pellets που βρίσκονταν μέσα στη γάζα αφού απορρόφησαν το TEOS τοποθετήθηκαν μέσα στο τεφλόν μαζί με τα άλλα συστατικά. Τέλος, το τεφλόν τοποθετήθηκε μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες.

Με το πέρας πέντε ημερών ληφθήκαν μέσα από το αυτόκλειστο η γάζα με τα pellets και αφού αφαιρέθηκε η γάζα τα pellets εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Τα pellets τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο για μία ώρα στους 110°C. Τέλος, μερική ποσότητα από τα pellets που ληφθήκαν από το πυριατήριο μεταφέρθηκαν στο φούρνο στους 550°C.

2^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,72 g NaOH

2,462 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και στη συνέχεια προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στην συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για να ενεργοποιηθούν τα pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα καταβυθίστηκαν με γάζα σε 10,2 mL τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) ωστόσο απορροφηθούν 4 mL. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία που έγινε στο 1^ο πείραμα.

3^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,7 g NaOH

2,462 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και στη συνέχεια προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στην συνέχεια, στο

μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για να ενεργοποιηθούν τα pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος και η έξοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείσθηκε με πηλό αλλά παρατηρήθηκε διαρροή. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν με τη βοήθεια γάζας σε 10,3 mL τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί μερική ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήρθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και με τη γάζα με τα pellets. Τέλος το τεφλόν τοποθετήθηκε μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες.

Μετά το πέρας 5 ημερών, ελήφθησαν μέσα από το αυτόκλειστο η γάζα με τα pellets και μια ποσότητα υγρού μαζί με στερεό που δεν παρασκευάστηκε στο εσωτερικό των pellets. Αφού αφαιρέθηκε η γάζα τα pellets εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο.

Τα pellets και το υπόλοιπο στερεό τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο για μία ώρα στους 110°C. Τέλος, μερική ποσότητα των προϊόντων σύνθεσης που ληφθήκαν από το πυριατήριο μεταφέρθηκαν προς καύση στους 550°C.

4^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,716 g NaOH

2,462 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του Νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για να ενεργοποιηθούν τα pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος και η έξοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείσθηκε με πηλό. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν με τη βοήθεια γάζας σε 10,3 mL τετρα-αιθοξυυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί μερική ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήρθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και τη γάζα με τα pellets. Τέλος, τοποθετήθηκε το τεφλόν μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο 3^ο πείραμα.

5^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,708 g NaOH

2,462 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του Νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε ένα μεγάλο pellet άνθρακα το οποίο τοποθετήθηκε σε κυλινδρικό φούρνο στους 600°C για μισή ώρα ώστε να ενεργοποιηθεί σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος και η έξοδος του φούρνου κλείσθηκε με φελλούς. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν με τη βοήθεια γάζας σε 10,3 mL τετρα-αιθοξυυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί μερική ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήλθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και με τη γάζα με τα pellets. Τέλος τοποθετήθηκε το τεφλόν μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο 3^ο και 4^ο πείραμα.

6^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,715 g NaOH

2,462 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του Νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για να ενεργοποιηθούν τα pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό φούρνο στους 600°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείστηκε με φελλό ενώ η έξοδος παρέμεινε ανοιχτή καθώς ο κυλινδρικός φούρνος βρισκόταν μέσα σε απαγωγό. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν με τη βοήθεια γάζας σε 10,3 mL τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφήσουν μερική ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήρθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και τη γάζα με τα pellets. Τέλος τοποθετήθηκε το τεφλόν μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες αλλά υπήρξε διακοπή ρεύματος.

7^ο πείραμα

Η ποσότητα του υδροξειδίου του Νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για την ενεργοποίηση των pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε δύο σκαφίδια σε κυλινδρικό φούρνο στους 600°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείστηκε με φελλό ενώ η έξοδος παρέμεινε ανοιχτή καθώς ο κυλινδρικός φούρνος βρισκόταν μέσα σε απαγωγό. Τα ενεργοποιημένα

pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν ένα-ένα στο τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήρθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και με τα pellets. Τέλος τοποθετήθηκε το τεφλόν μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο 3^ο, 4^ο και 5^ο πείραμα.

8^ο πείραμα

Η ποσότητα του υδροξειδίου του Νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για την ενεργοποίηση των pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε τρία σκαφίδια σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείστηκε με φελλό ενώ η έξοδος παρέμεινε ανοιχτή καθώς ο κυλινδρικό φούρνος βρισκόταν μέσα σε απαγωγό. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν ένα-ένα στο τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήρθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και με τα pellets. Τέλος τοποθετούμε το τεφλόν μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο 3^ο, 4^ο, 5^ο και 7^ο πείραμα.

9^ο πείραμα

Ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια πειραματική διαδικασία όπως στο 8^ο πείραμα.

10^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,7 g NaOH

2,462 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του Νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για την ενεργοποίηση των pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε πέντε σκαφίδια σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείσθηκε με φελλό ενώ η έξοδος παρέμεινε ανοιχτή καθώς ο κυλινδρικό φούρνος βρισκόταν μέσα σε απαγωγό. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν με γάζα στο τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήρθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και με τα pellets. Τέλος τοποθετήθηκε το τεφλόν μέσα σε διαφορετικό αυτόκλειστο από εκείνο που είχε χρησιμοποιηθεί σε όλα τα προηγούμενα πειράματα στους 150°C για πέντε μέρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο 3^ο, 4^ο, 5^ο, 7^ο, 8^ο και 9^ο πείραμα.

11^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,71 g NaOH

2,46 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για την ενεργοποίηση των pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείστηκε με φελλό ενώ η έξοδος παρέμεινε ανοιχτή καθώς ο κυλινδρικός φούρνος βρισκόταν μέσα σε απαγωγό. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν με γάζα στο τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη ποσότητα του. Τέλος τοποθετήθηκε το τεφλόν με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και με τη γάζα με τα pellets μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες.

Μετά το πέρας 5 ημερών λήφθηκαν μέσα από το αυτόκλειστο η γάζα με τα pellets και μια ποσότητα υγρού μαζί με το στερεό που υπάρχει μέσα στο τεφλόν. Αφού αφαιρεθεί η γάζα τα pellets εκπλύθηκαν καθώς και το υπόλοιπο στερεό που βρίσκεται μέσα στο τεφλόν. Μετά το πέρας 5 ημερών, ελήφθησαν μέσα από το αυτόκλειστο η γάζα με τα pellets και μια ποσότητα υγρού μαζί με στερεό που δεν παρασκευάστηκε στο εσωτερικό των pellets. Αφού αφαιρέθηκε η γάζα, στα pellets πραγματοποιήθηκε πρώτα έκπλυση με απιονισμένο νερό στη συνέχεια με υδροχλωρικό οξύ (HCl) 0,1 M και τέλος έγινε ακόμα μία έκπλυση με απιονισμένο νερό.

Τα pellets και το υπόλοιπο στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο για μία ώρα στους 110°C. Τέλος, μερική ποσότητα των προϊόντων σύνθεσης που ληφθήκαν από το πυριατήριο μεταφέρθηκαν προς καύση στους 700°C.

12^ο πείραμα

Ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες:

0,71 g NaOH

2,46 g TPABr

0,63 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$

Η ποσότητα του υδροξειδίου του Νατρίου διαλυτοποιήθηκε με 2 mL νερού και ύστερα προστέθηκαν το TPABr και το $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. Στη συνέχεια, στο μίγμα

προστέθηκαν 10,5 mL αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μία μέρα μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη. Κατόπιν προστέθηκαν 48 mL νερό.

Για την ενεργοποίηση των pellets άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό φούρνο στους 700°C για μισή ώρα σε ατμόσφαιρα αργού. Η είσοδος του κυλινδρικού φούρνου κλείστηκε με φελλό ενώ η έξοδος παρέμεινε ανοιχτή καθώς ο κυλινδρικός φούρνος βρισκόταν μέσα σε απαγωγό. Τα ενεργοποιημένα pellets άνθρακα εμβαπτίστηκαν με γάζα στο τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) μέχρι να απορροφηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη ποσότητα του. Η υπόλοιπη ποσότητα του TEOS εισήρθε στο τεφλόν μαζί με τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και με τα pellets. Τέλος τοποθετήθηκε το τεφλόν μέσα στο αυτόκλειστο στους 150°C για πέντε μέρες. Στη συνέχεια ακολούθηθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο 11^ο πείραμα.



Εικόνα 1: κυλινδρικός φούρνος



Εικόνα 2: pellets



Εικόνα 3: τα pellets μετά την ενεργοποίηση τους στους 700°C στον κυλινδρικό φούρνο



Εικόνα 4: τα σφαιρίδια ζεόλιθου μετά την καύση της μήτρας στο φούρνο αρχικά στους 550 και μετά στους 700°C

Πίνακας 1: συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων

δείγματα	Προσθήκη του TEOS μέσα στο τεφλόν	Προσθήκη TEOS ξεχωριστά στα pellets	Χρήση γάζας	Χωρίς χρήση γάζας	Φούρνος στους 600°C	Φούρνος στους 700°C	Έκπλυση των pellets με νερό	Έκπλυση των pellets με νερό και HCL 0,1 M
M1		✓	✓			✓	✓	
M2		✓	✓			✓	✓	
M3	✓		✓			✓	✓	
M4	✓		✓			✓	✓	
M5	✓		✓		✓		✓	
M6	✓		✓		✓		✓	
M7	✓			✓		✓	✓	
M8	✓			✓		✓	✓	
M9	✓			✓		✓	✓	
M10	✓		✓			✓	✓	
M11		✓	✓			✓		✓
M12	✓		✓			✓		✓

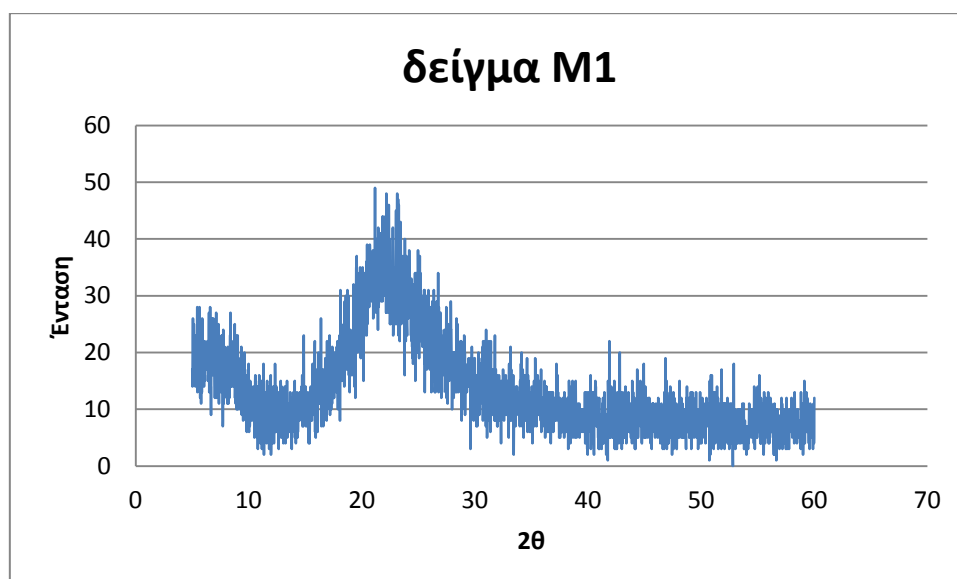
Χαρακτηρισμός Προϊόντων

Μετρήσεις XRD

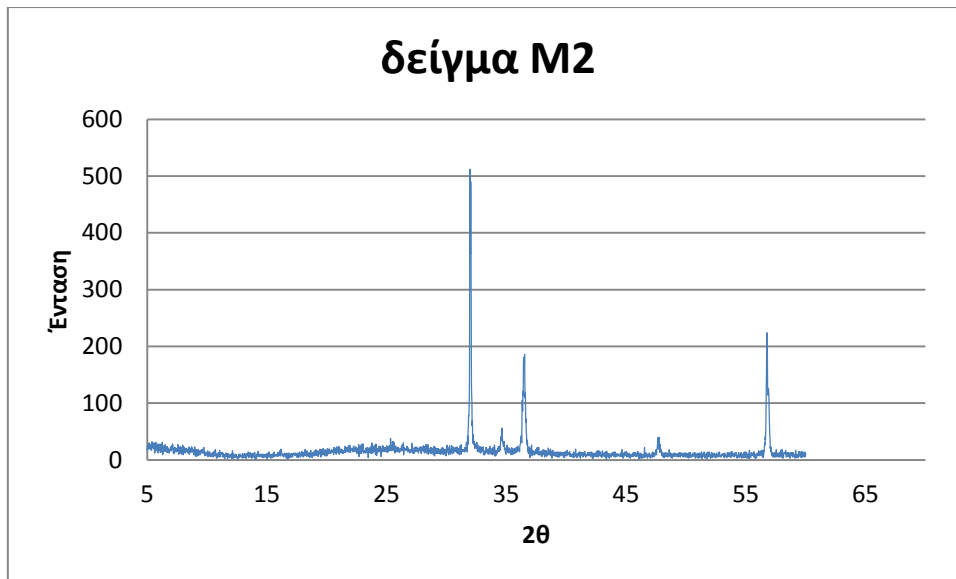
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο ζεόλιθος ZSM-5 παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές στα διαγράμματα XRD. Οι βασικές γωνίες που εμφανίζονται σε γωνία 2θ για τον ζεόλιθο ZSM-5 είναι: $7,8^\circ$, $8,8^\circ$, $23,6^\circ$. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε XRD Siemens D5000 υπό γωνία 2θ από 5° μέχρι 60° .

Τα ακτινοδιαγράμματα που ακολουθούν και αναφέρονται σε Δείγματα M1-M12 προέρχονται από τα υλικά που έχουν σχηματιστεί μέσα στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα, τα οποία προκύπτουν μετά από την καύση της αδρανούς μήτρας άνθρακα.

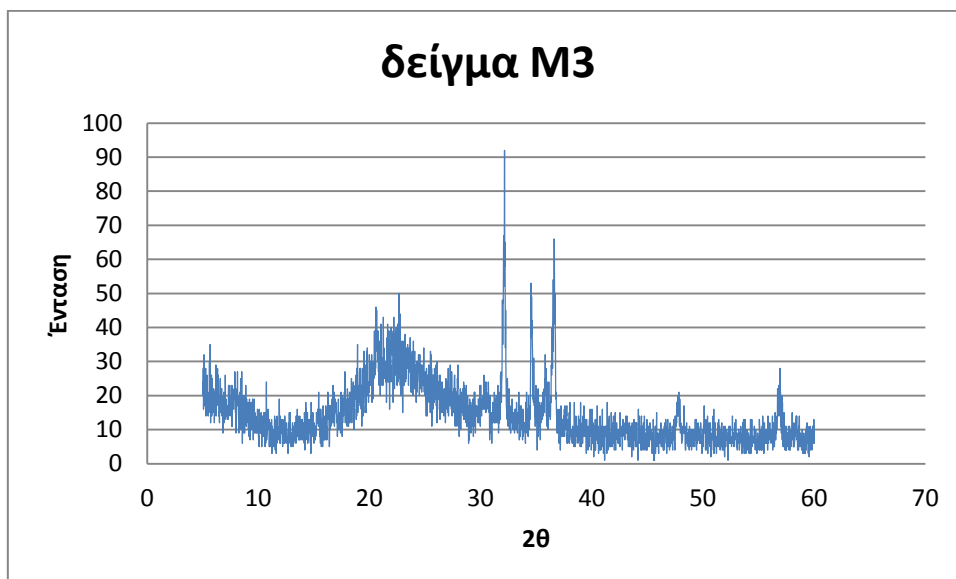
Τα ακτινοδιαγράμματα που ακολουθούν με ονομασία Δείγμα ...- Σκόνη αναφέρονται σε δείγματα υλικών τα οποία έχουν σχηματιστεί εκτός των πόρων του μεσοπορώδους άνθρακα δηλαδή υλικών που σχηματίστηκαν μέσα στο δειγματοφορέα τεφλόν του αυτόκλειστου.



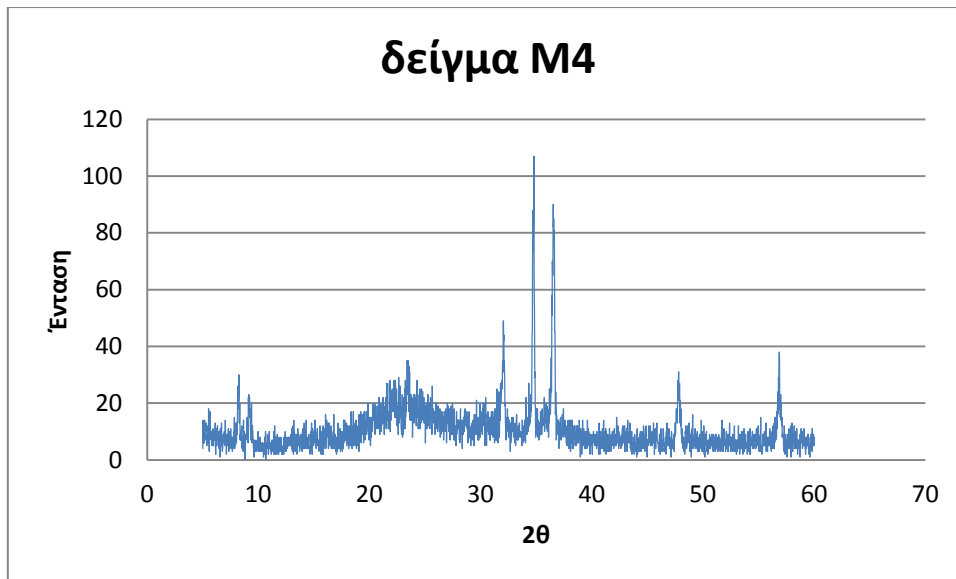
Διάγραμμα 1: δείγμα M1 στους 550°C



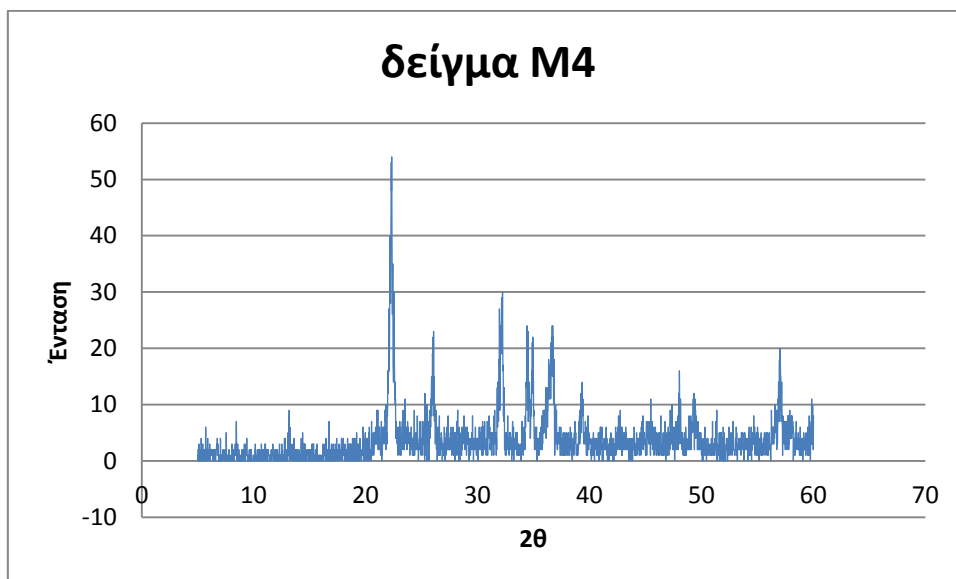
Διάγραμμα 2: δείγμα M2 στους 550°C



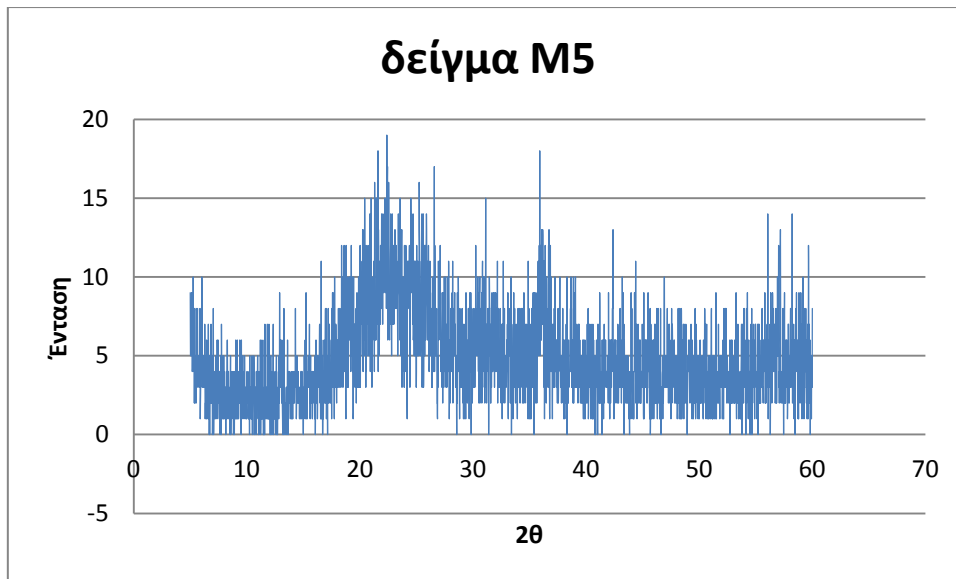
Διάγραμμα 3: δείγμα M3 στους 550°C



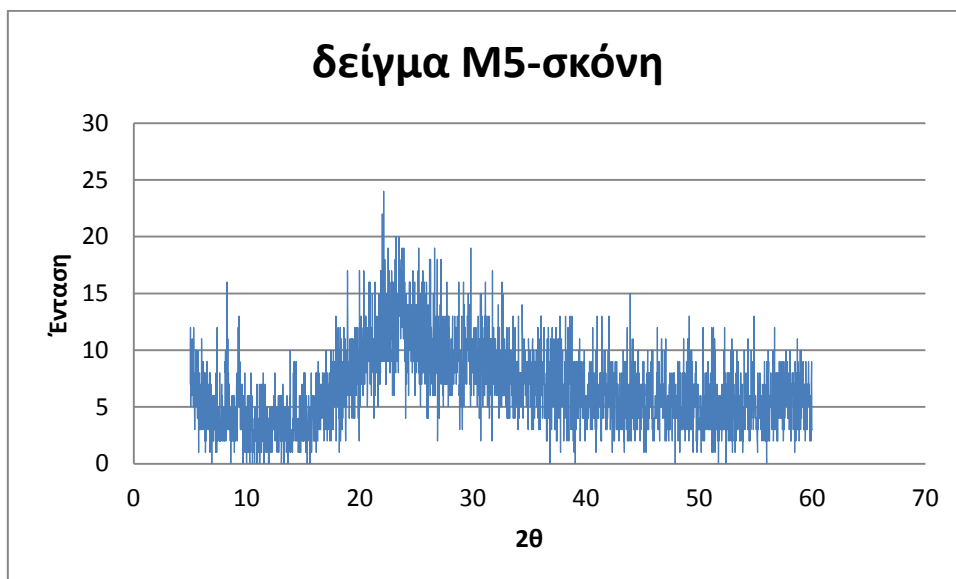
Διάγραμμα 4α: δείγμα M4 στους 550°C



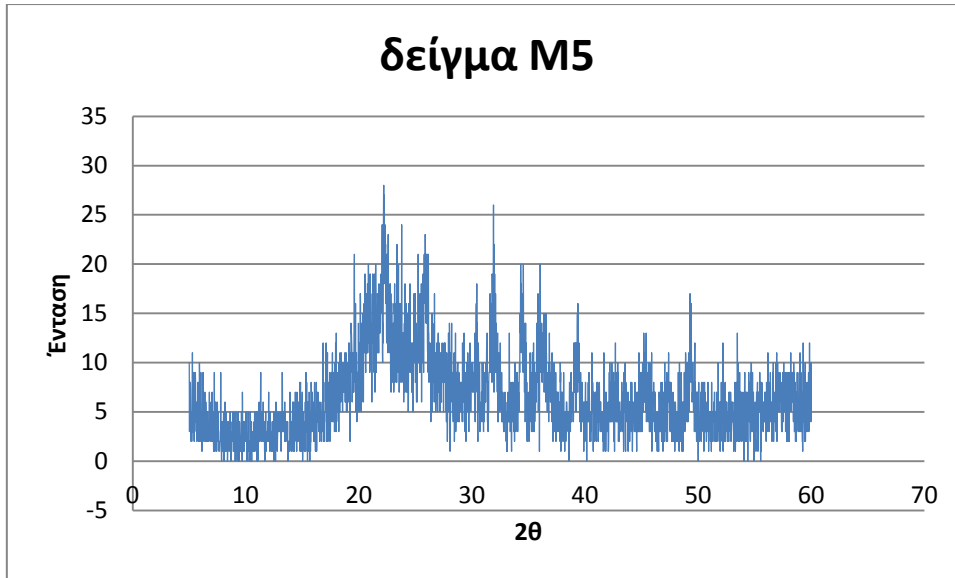
Διάγραμμα 4β: δείγμα M4 στους 700°C



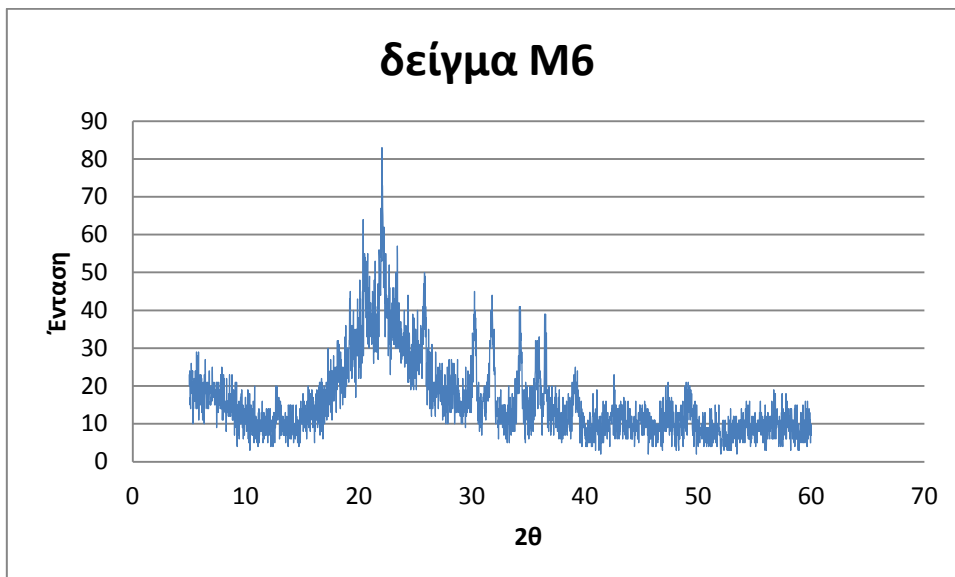
Διάγραμμα 5α: δείγμα M5 στους 550°C



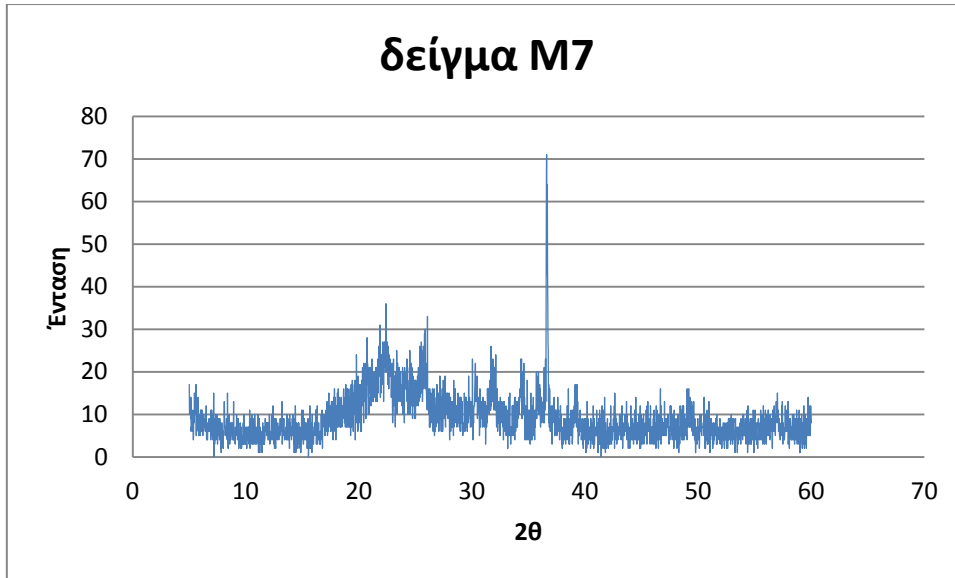
Διάγραμμα 5β: δείγμα M5 σκόνη στους 550°C



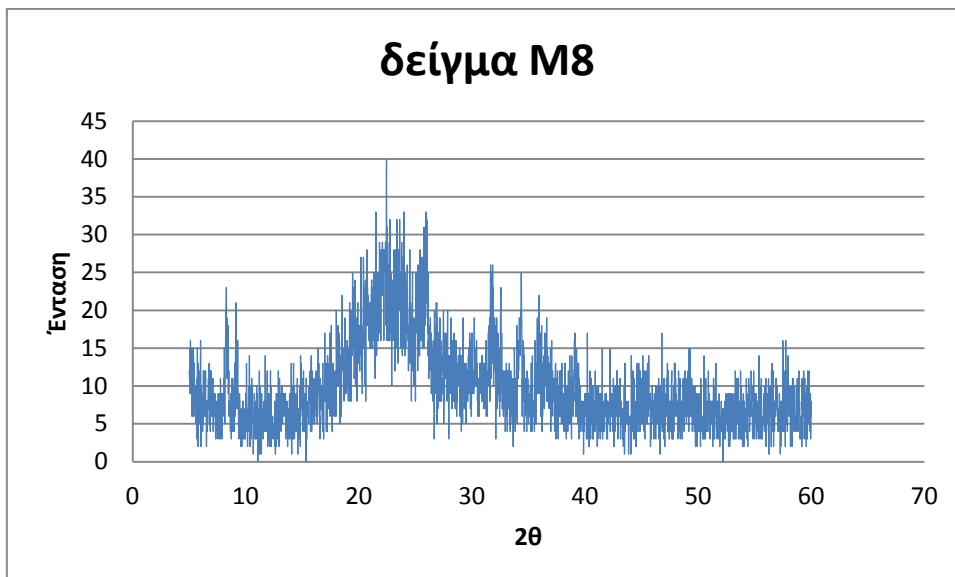
Διάγραμμα 5γ: δείγμα M5 στους 700°C



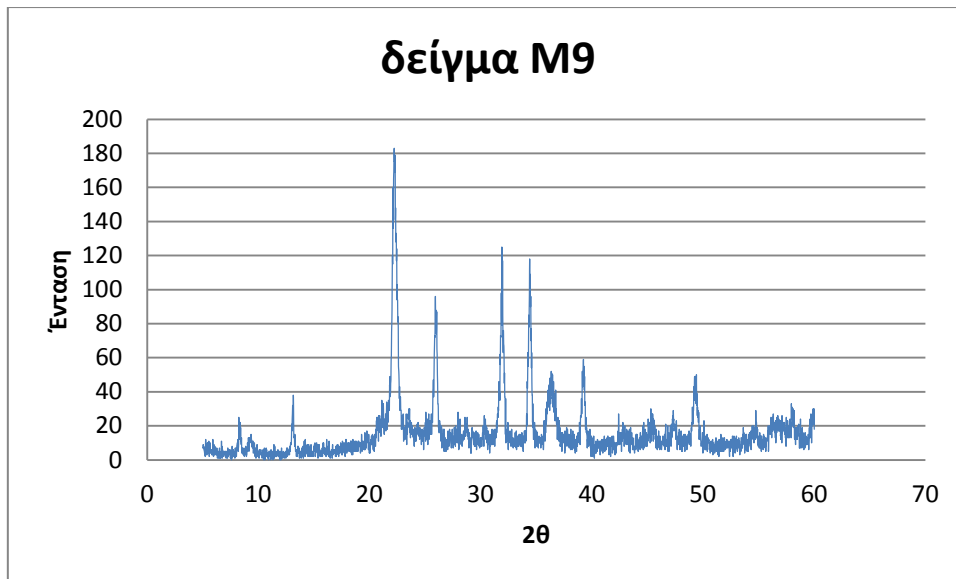
Διάγραμμα 6: δείγμα M6 στους 700°C



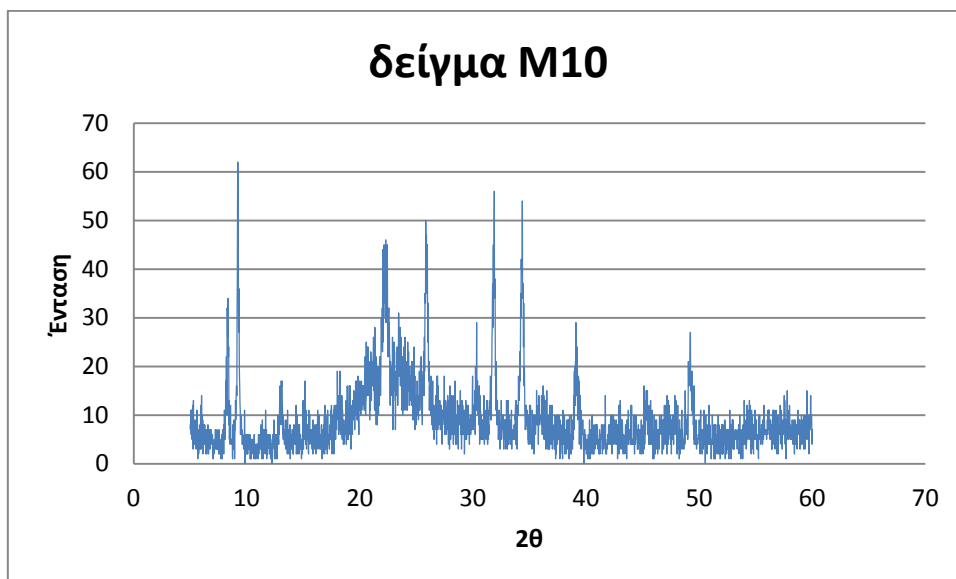
Διάγραμμα 7: δείγμα M7 στους 700°C



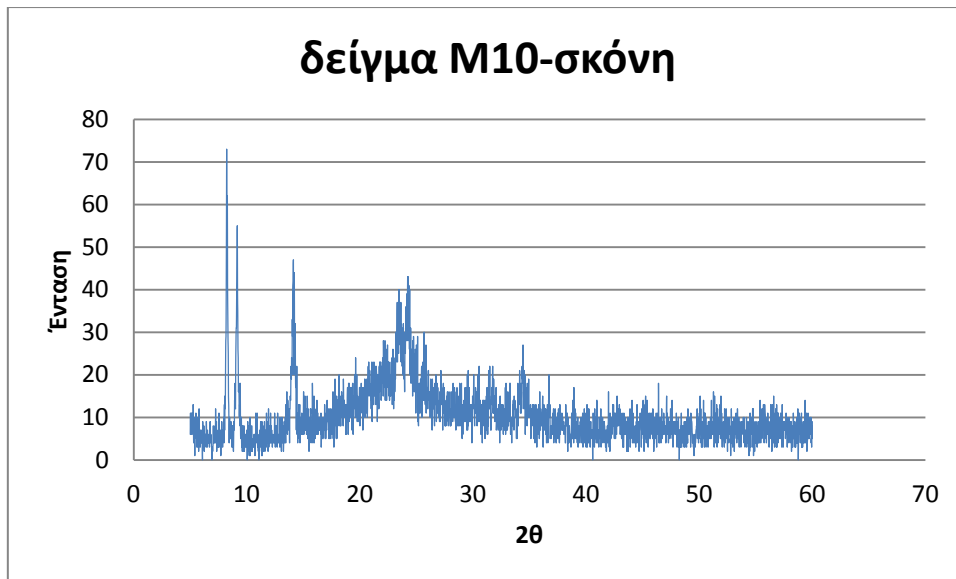
Διάγραμμα 8: δείγμα M8 στους 700°C



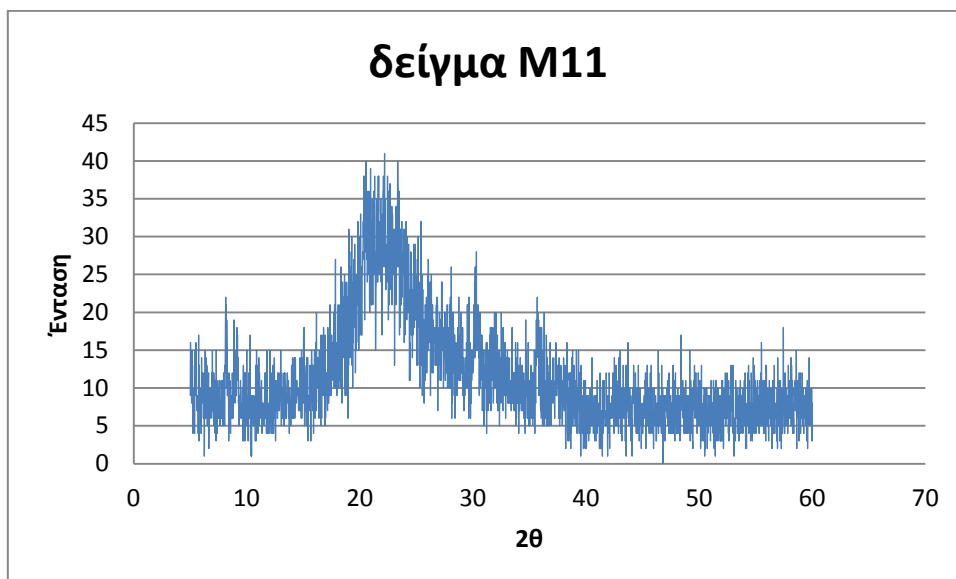
Διάγραμμα 9: δείγμα M9 στους 700°C



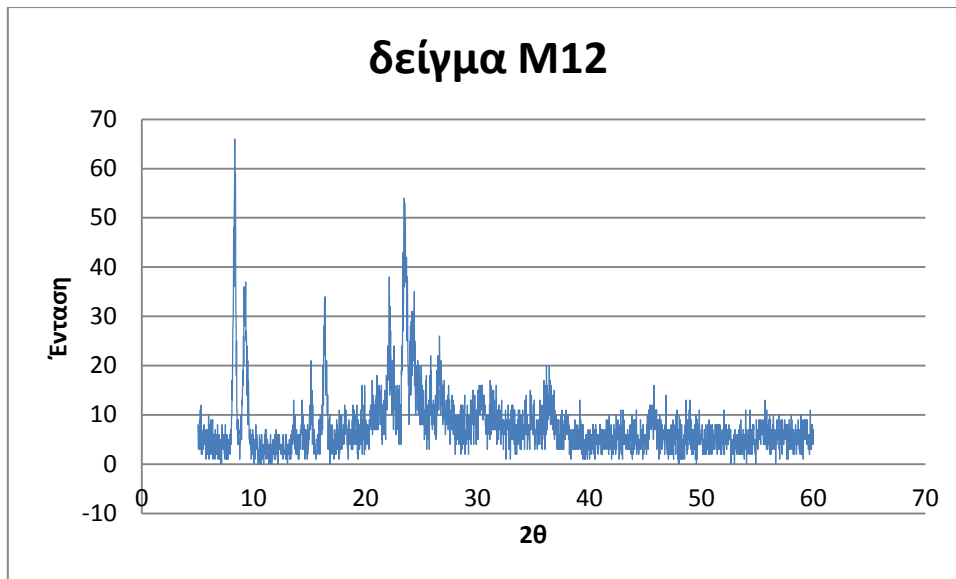
Διάγραμμα 10α: δείγμα M10 στους 700°C



Διάγραμμα 10β: δείγμα M10 σκόνη στους 700°C



Διάγραμμα 11: δείγμα M11 στους 700°C



Διάγραμμα 12: δείγμα M12 στους 700°C

Μία εκτίμηση του μεγέθους των κρυστάλλων των ζεόλιθων τύπου ZSM-5 μπορεί να γίνει εφαρμόζοντας την εξίσωση Sherrer ¹⁷:

$$d = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Όπου d: μέσο μέγεθος κρυστάλλων (nm)

B: σταθερά Sherrer, η οποία παίρνει τιμή $0,89 < B < 1$, με συνήθη τιμή το 0,9 και εξαρτάται από το σχήμα των κρυστάλλων

λ: μήκος κύματος της ακτινοβολίας (0,15406 nm)

β: πλάτος της κορυφής στο μισό του ύψους της (FWHM)(rad)

θ: γωνία περίθλασης Bragg (rad)

Το μέσο μέγεθος κρυστάλλων του δείγματος M12 που παρασκευάστηκε με την τεχνική σύνθεσης περιορισμένου χώρου προσδιορίστηκε με την Εξίσωση Sherrer στα 30nm.

Σχολιασμός των διαγραμμάτων XRD

Διάγραμμα 1: δεν παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου στις $7,8^{\circ}$, $8,8^{\circ}$ και $23,6^{\circ}$ δηλαδή είναι άμορφο.

Διάγραμμα 2: δεν παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου.

Διάγραμμα 3: παρατηρείται θόρυβος και όχι κορυφές ζεόλιθου συνεπώς το υλικό μας είναι άμορφο.

Διάγραμμα 4α: παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου στις $7,8^{\circ}$, $8,8^{\circ}$ αλλά και θόρυβος δηλαδή συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις.

Διάγραμμα 4β: παρουσιάζει κορυφή ζεόλιθου μόνο στους $23,6^{\circ}$.

Διάγραμμα 5α: παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου στις $7,8^{\circ}$, $8,8^{\circ}$ και $23,6^{\circ}$ αλλά και αρκετός θόρυβος δηλαδή κυριαρχούν η άμορφη φάση.

Διάγραμμα 5β: ομοίως και η σκόνη του δείγματος M5 με το δείγμα M5

Διάγραμμα 5γ: παρουσιάζει κορυφή ζεόλιθου μόνο στους $23,6^{\circ}$.

Διάγραμμα 6: ομοίως με το διάγραμμα 8.

Διάγραμμα 7: δεν παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου.

Διάγραμμα 8: παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου στις $7,8^{\circ}$, $8,8^{\circ}$ και $23,6^{\circ}$ αλλά και θόρυβος δηλαδή συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις.

Διάγραμμα 9: παρουσιάζει κορυφή ζεόλιθου μόνο στους $23,6^{\circ}$.

Διάγραμμα 10α: παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου στις $7,8^{\circ}$, $8,8^{\circ}$ και $23,6^{\circ}$.

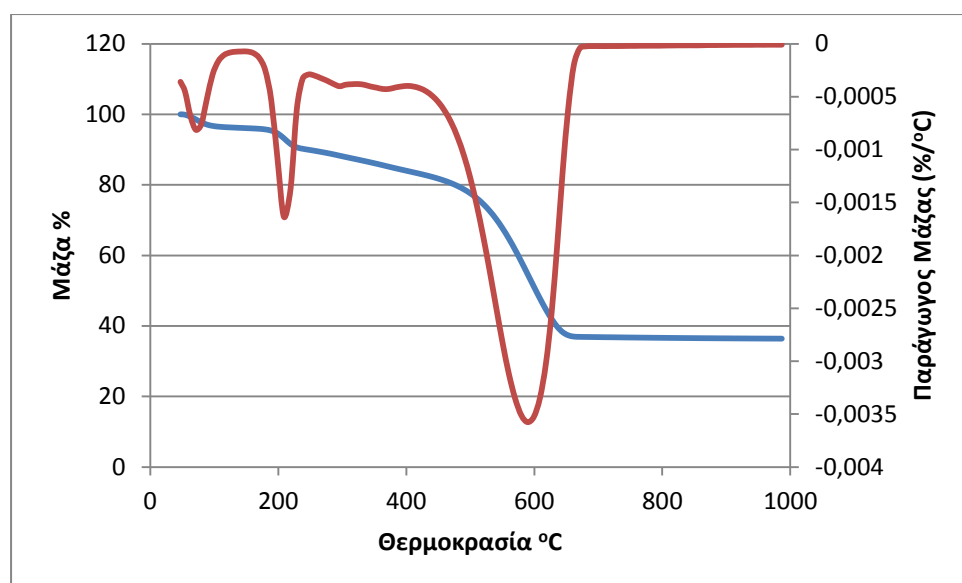
Διάγραμμα 10β: παρατηρούνται κορυφές στις $7,8^{\circ}$ και $8,8^{\circ}$ αλλά και πολύς θόρυβος συνεπώς κυριαρχεί η άμορφη φάση.

Διάγραμμα 11: παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου στις $7,8^{\circ}$, $8,8^{\circ}$ και $23,6^{\circ}$ αλλά και θόρυβος δηλαδή συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις.

Διάγραμμα 12: παρατηρούνται οι κορυφές ζεόλιθου στις $7,8^{\circ}$, $8,8^{\circ}$ και $23,6^{\circ}$.

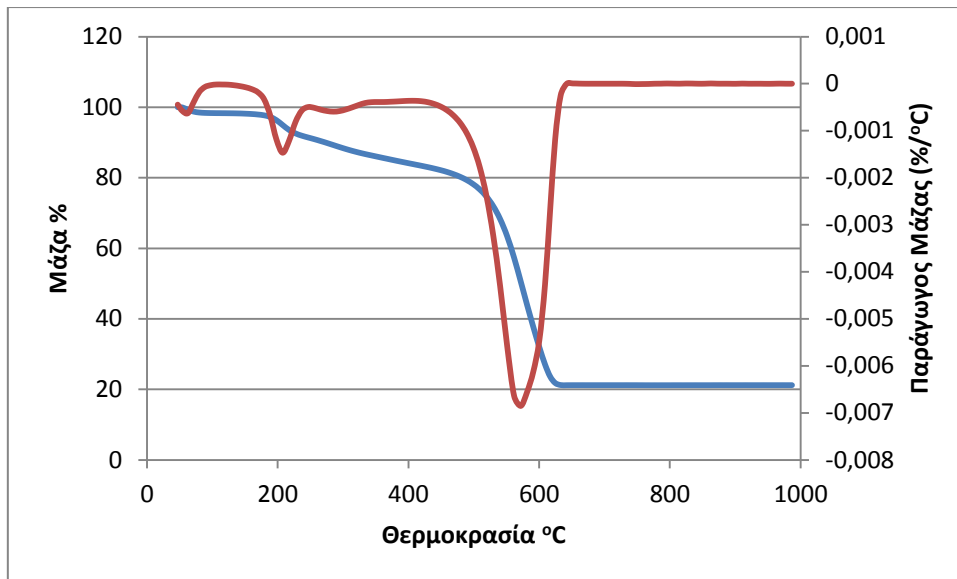
Μετρήσεις TGA-DTG

Τα 12 δείγματα αναλύθηκαν με τη θερμοβαρυμετρική μέθοδο ανάλυσης (TGA) και τη διαφορική θερμοβαρυμετρική μέθοδο ανάλυσης (DTG), για να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά τους και η καθαρότητα τους. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε Mettler Toledo TGA/SDTA851e από τους 25°C στους 1000°C με ρυθμό 10°C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.



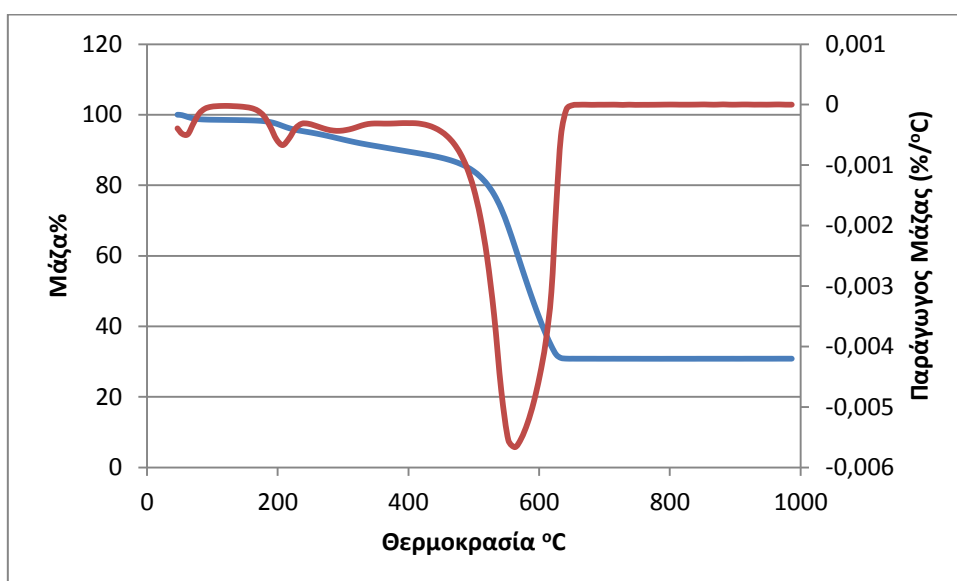
Διάγραμμα 13: δείγμα M1.

Η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στους 600°C πραγματοποιείται απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 60% της μάζας του. Μέχρι τους 200°C χάνει ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του περίπου ίσο με 2%, από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 18% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 40%.



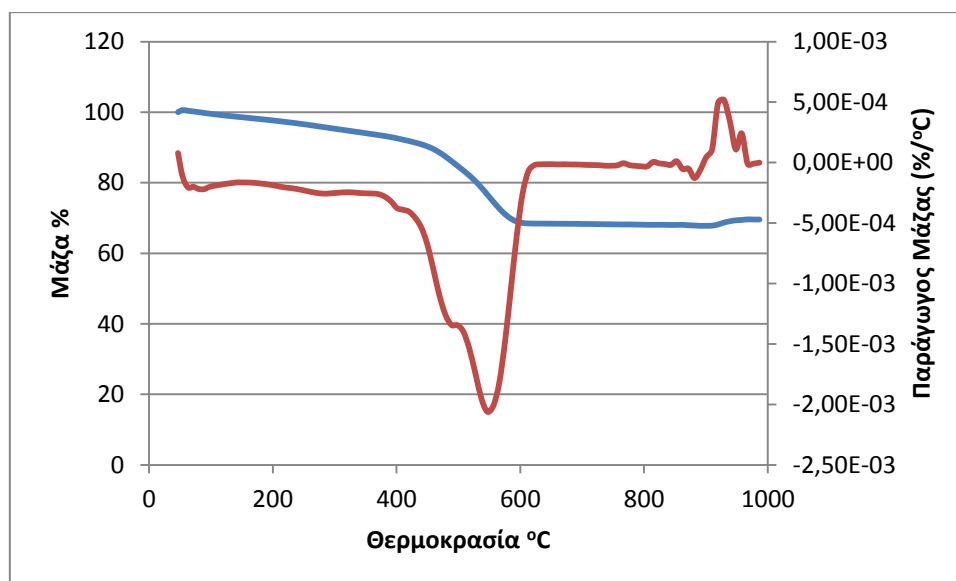
Διάγραμμα 14: δείγμα M2.

Η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στους 600°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 80% της μάζας του. Μέχρι τους 200°C χάνει ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του περίπου ίσο με 2%, από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 18% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 60%.



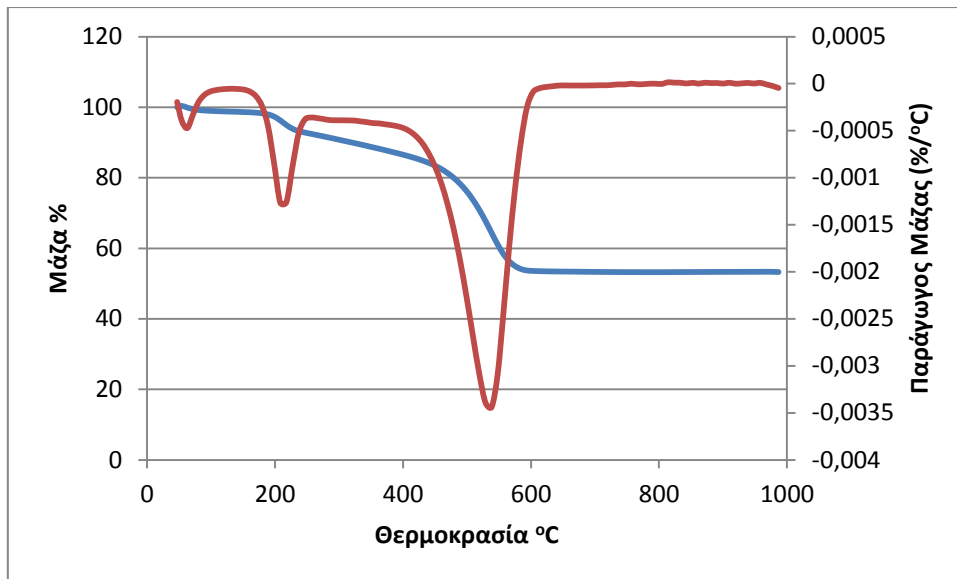
Διάγραμμα 15: δείγμα M3

Η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στους 600°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 70% της μάζας του. Μέχρι τους 500°C χάνει 18% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 52%.



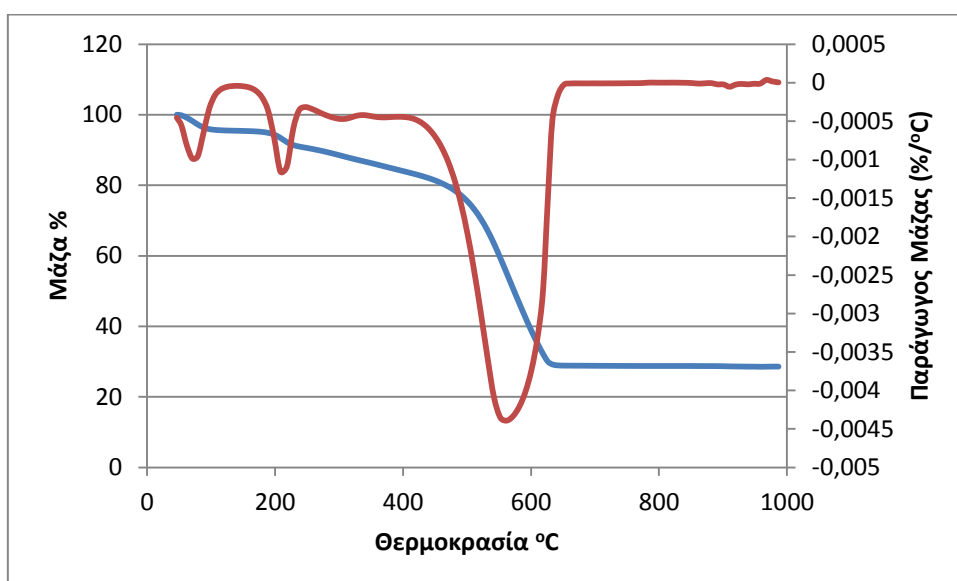
Διάγραμμα 16: δείγμα M4

Η χαρακτηριστική κορυφή διακρίνεται στους 600°C και αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των ισχυρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στην απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 30% της μάζας του. Από τους 100°C μέχρι τους 400°C χάνει λιγότερο από 5% και από τους 400°C μέχρι τους 600°C χάνει 25%.



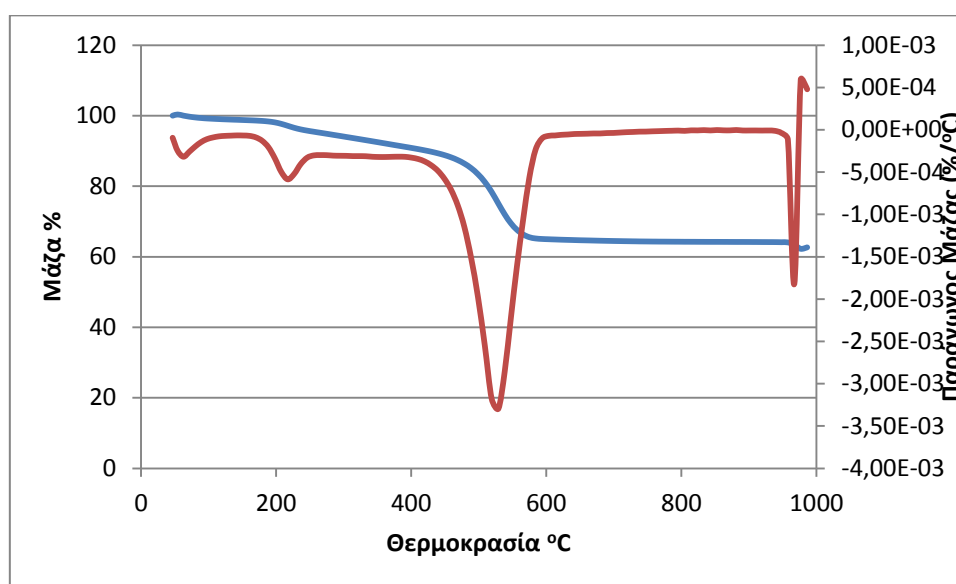
Διάγραμμα 17: δείγμα M5

Η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στους 600°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 50% της μάζας του. Μέχρι τους 200°C χάνει ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του περίπου ίσο με 2%, από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 18% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 30%.



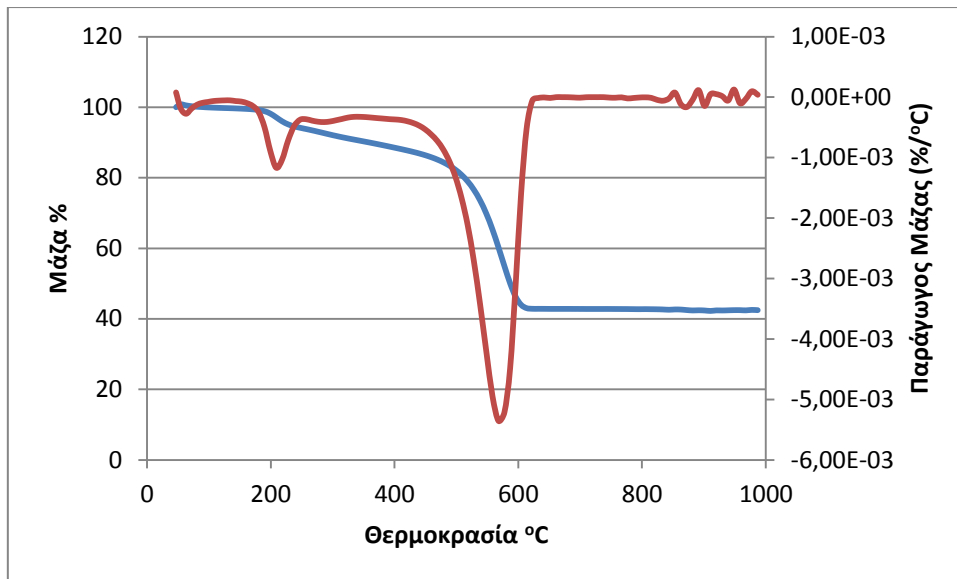
Διάγραμμα 18: δείγμα M6

Η κορυφή που εμφανίζεται στους 60°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση υγρασίας και η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺. Επίσης στους 600°C πραγματοποιείται απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 70% της μάζας του. Μέχρι τους 200°C χάνει ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του περίπου ίσο με 3%, από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 17% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 50%.



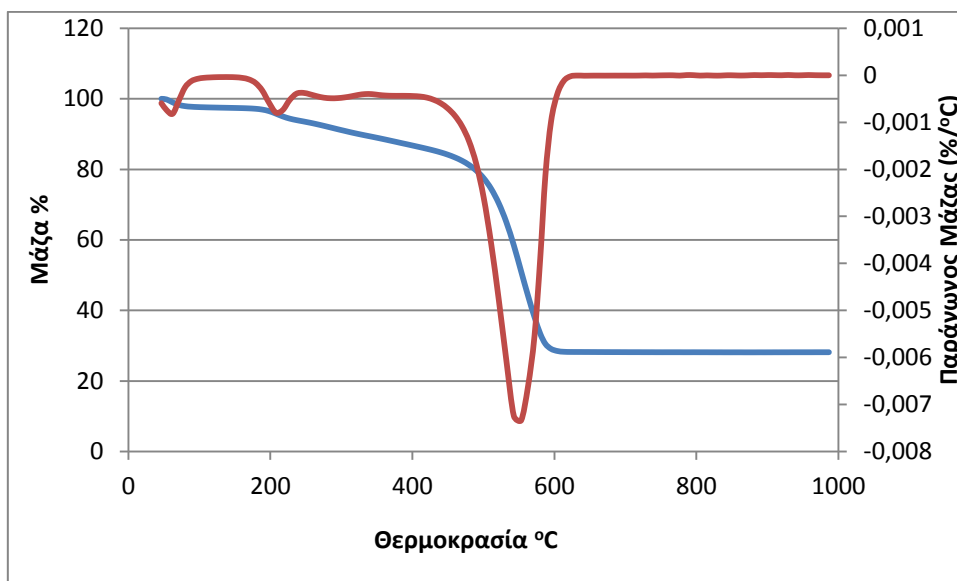
Διάγραμμα 19: δείγμα M7

Η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στους 600°C πραγματοποιείται απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 38% της μάζας του. Μέχρι τους 200°C χάνει ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του περίπου ίσο με 2%, από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 16% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 20%.



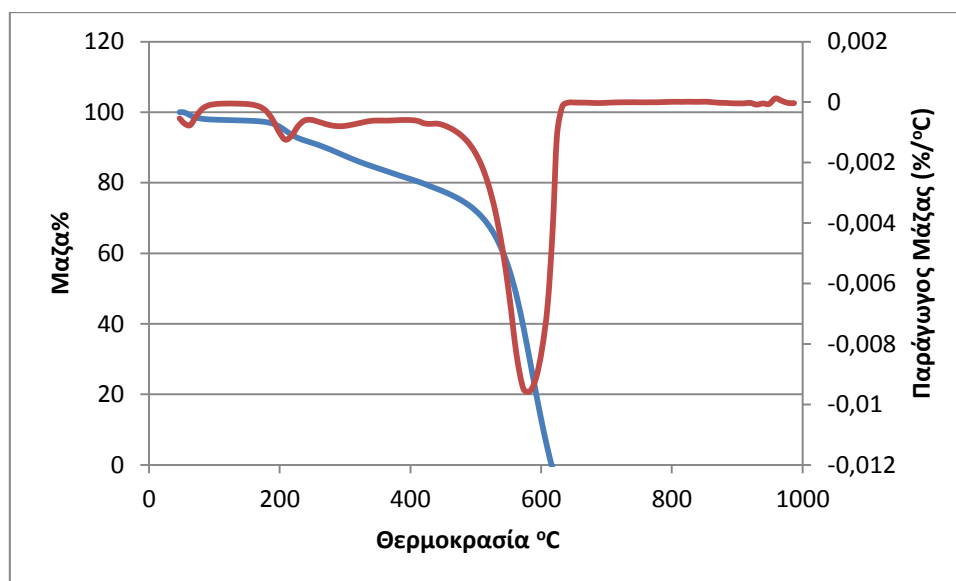
Διάγραμμα 20: δείγμα M8

Η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στους 600°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 60% της μάζας του. Από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 18% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 42%.



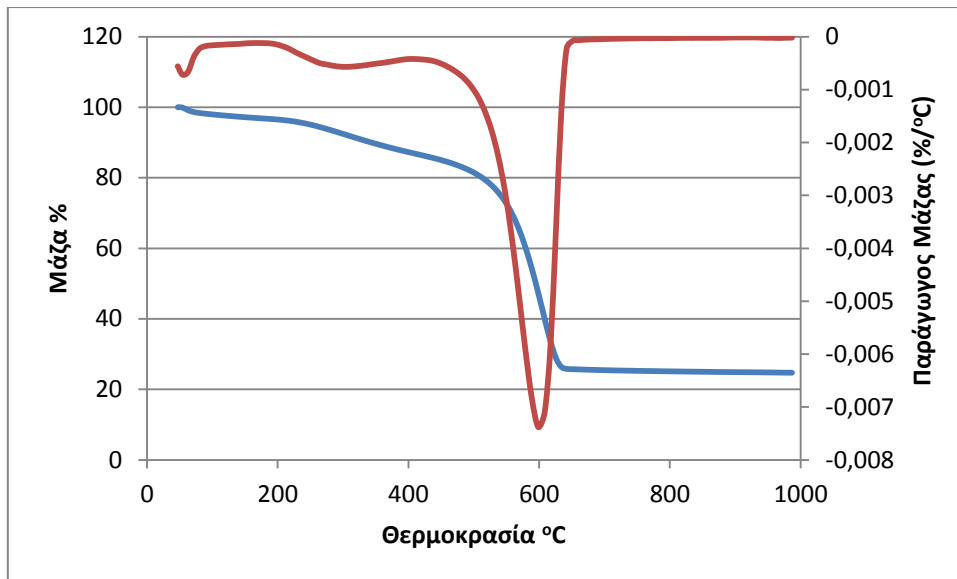
Διάγραμμα 21: δείγμα M9

Η χαρακτηριστικές κορυφή που διακρίνονται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺ και στους 600°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 70% της μάζας του. Από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 20% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 50%.



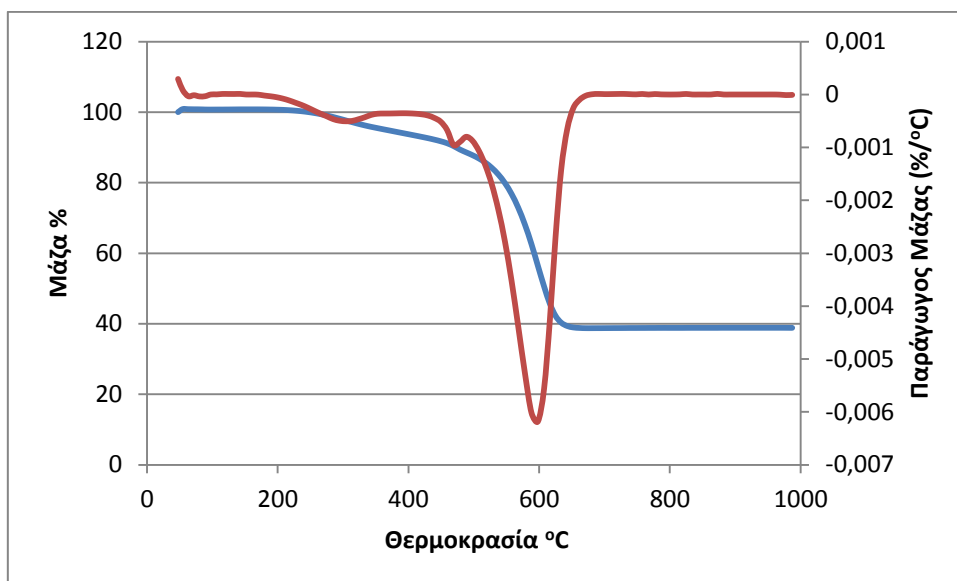
Διάγραμμα 22: δείγμα M10

Οι χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται στους 225°C και ελαφρώς στους 400°C αντιστοιχούν στην απομάκρυνση των χαλαρά και ισχυρά συνδεδεμένων TPA⁺ αντίστοιχα. Επίσης στους 600°C πραγματοποιείται απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 100% της μάζας του. Από τους 200°C μέχρι τους 400°C χάνει 20% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 80%.



Διάγραμμα 23: δείγμα M11

Η χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται στους 225°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων TPA⁺. Επίσης στους 600°C πραγματοποιείται απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 78% της μάζας του. Από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 20% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 58%.

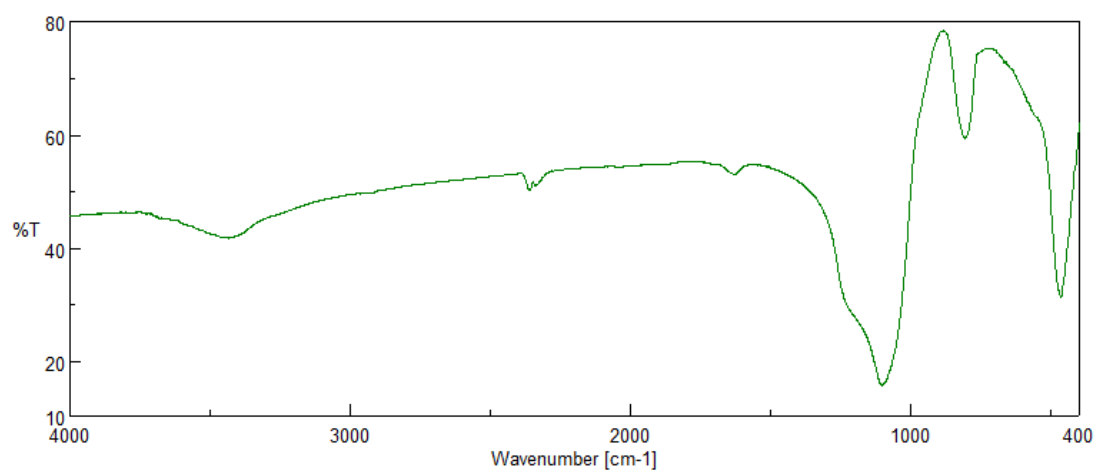


Διάγραμμα 24: δείγμα M12

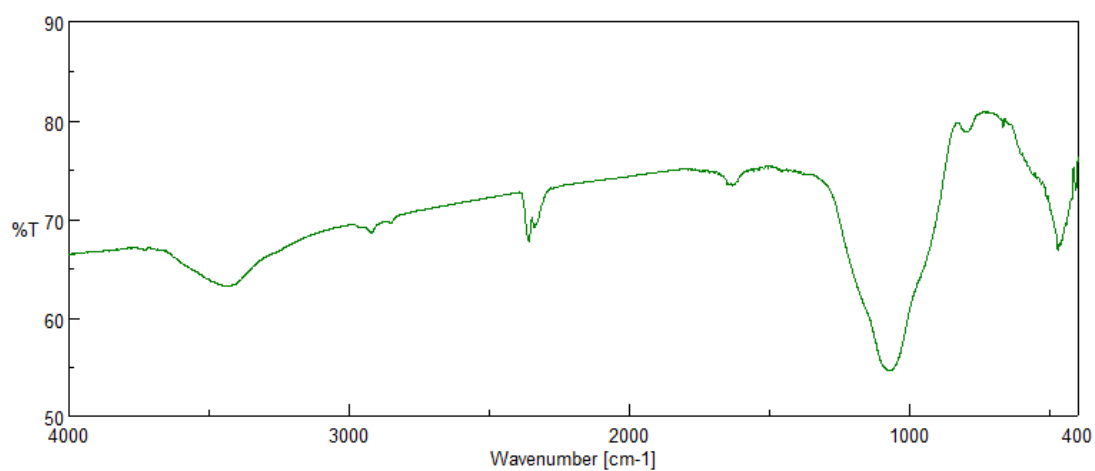
Οι χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται στους 225°C και στους 453°C αντιστοιχούν στην απομάκρυνση των χαλαρά και ισχυρά συνδεδεμένων TPA⁺ αντίστοιχα. Επίσης στους 600°C πραγματοποιείται απομάκρυνση του άνθρακα. Ο ζεόλιθος του δείγματος M1 με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνει συνολικά το 60% της μάζας του. Από τους 200°C μέχρι τους 500°C χάνει 18% και από τους 500°C μέχρι τους 600°C χάνει 42%.

Μετρήσεις FT-IR

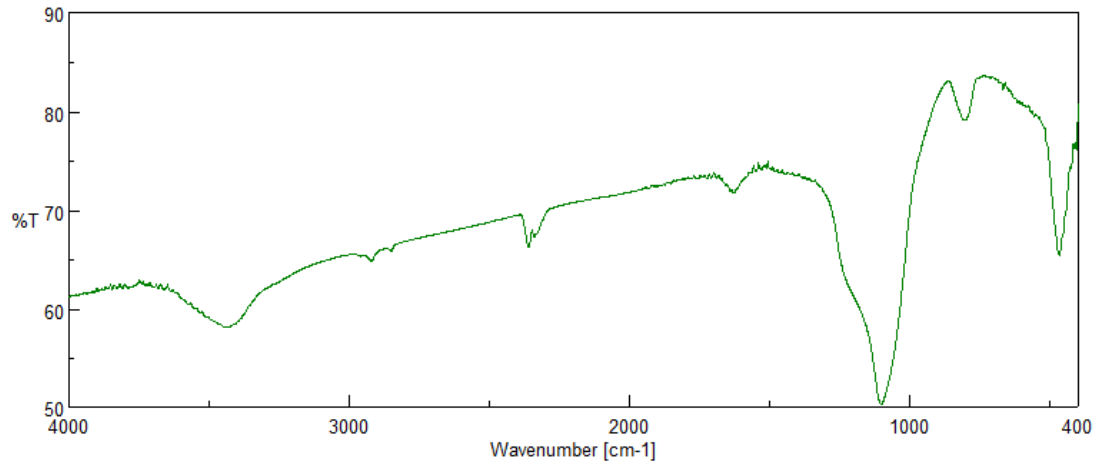
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε FT-IR Jasco 4200



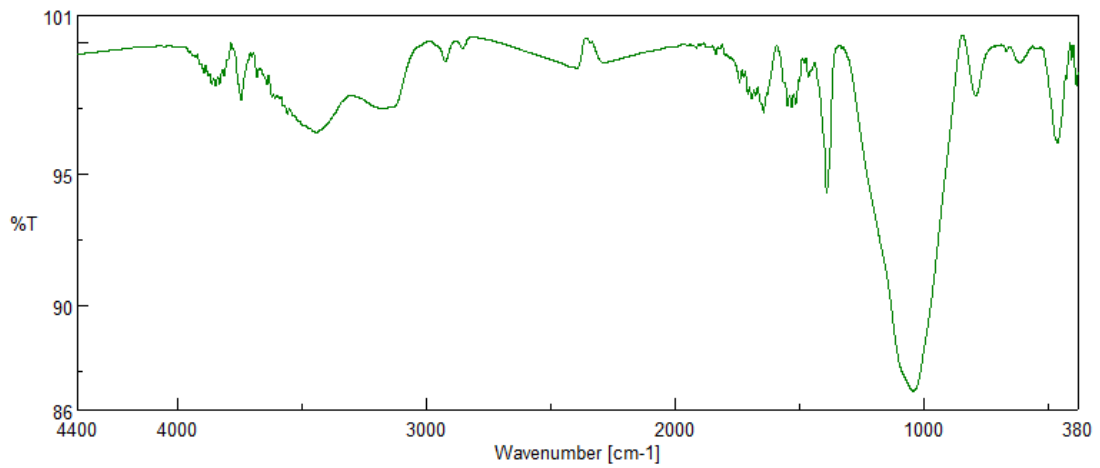
Διάγραμμα 25: δείγμα M1



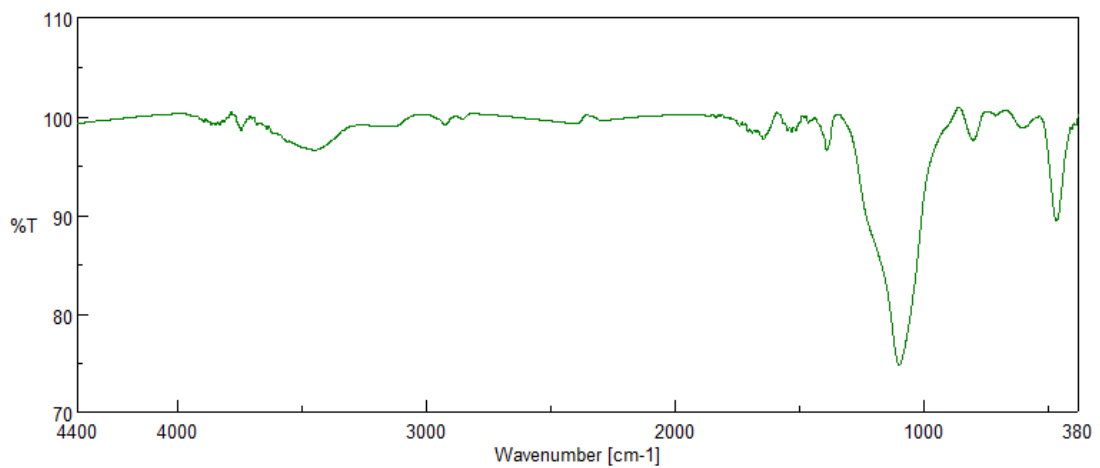
Διάγραμμα 26: δείγμα M2



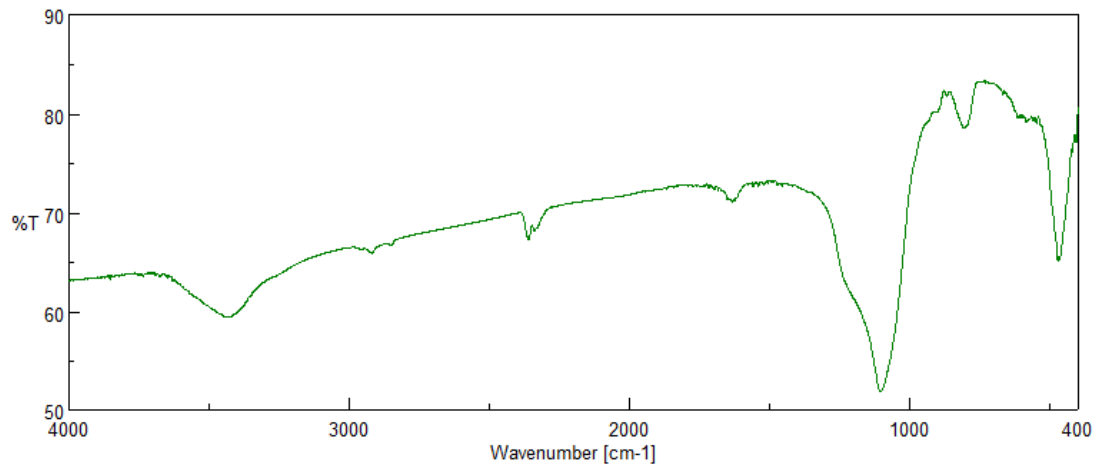
Διάγραμμα 27: δείγμα M3



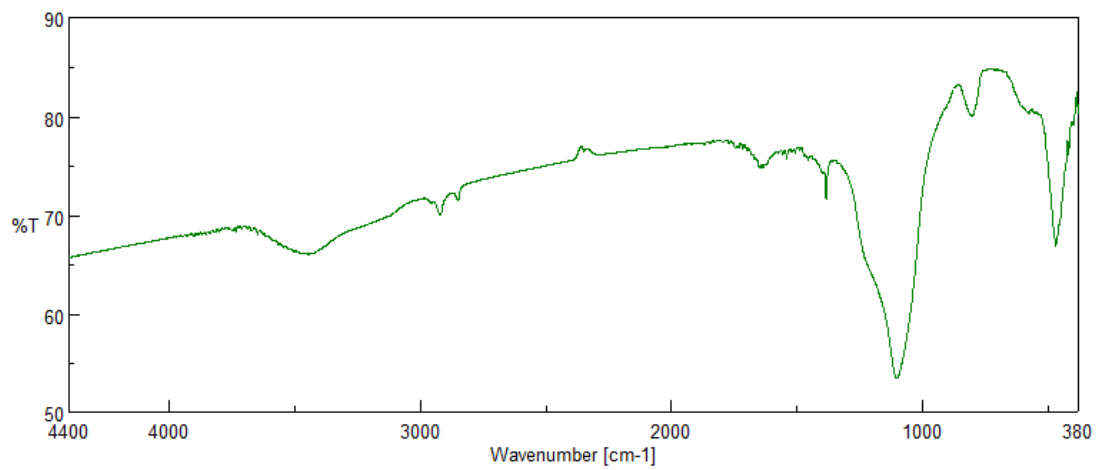
Διάγραμμα 28: δείγμα M4



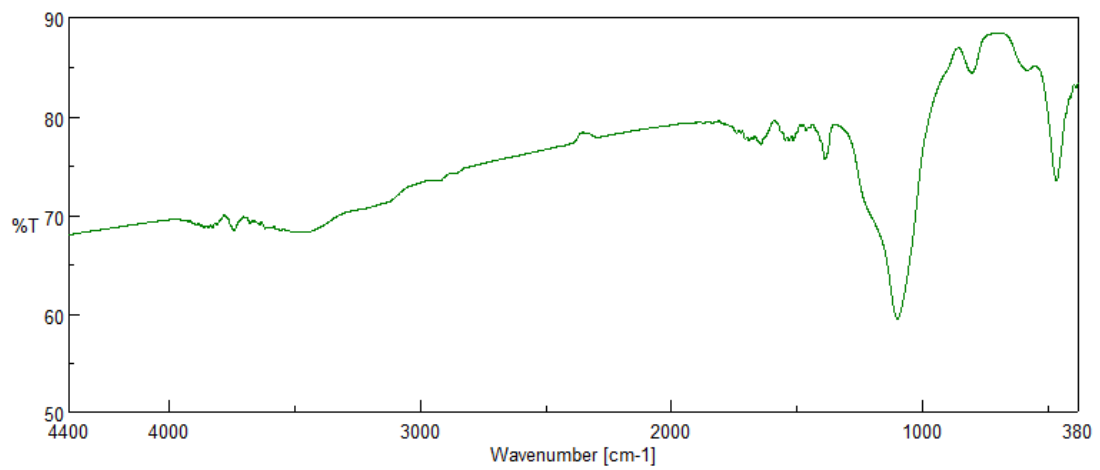
Διάγραμμα 29: δείγμα M5



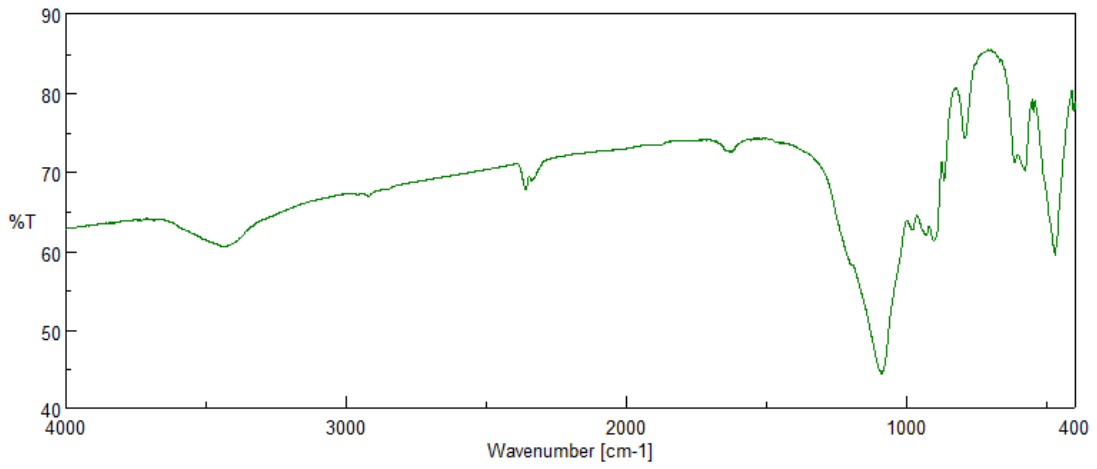
Διάγραμμα 30: δείγμα M6



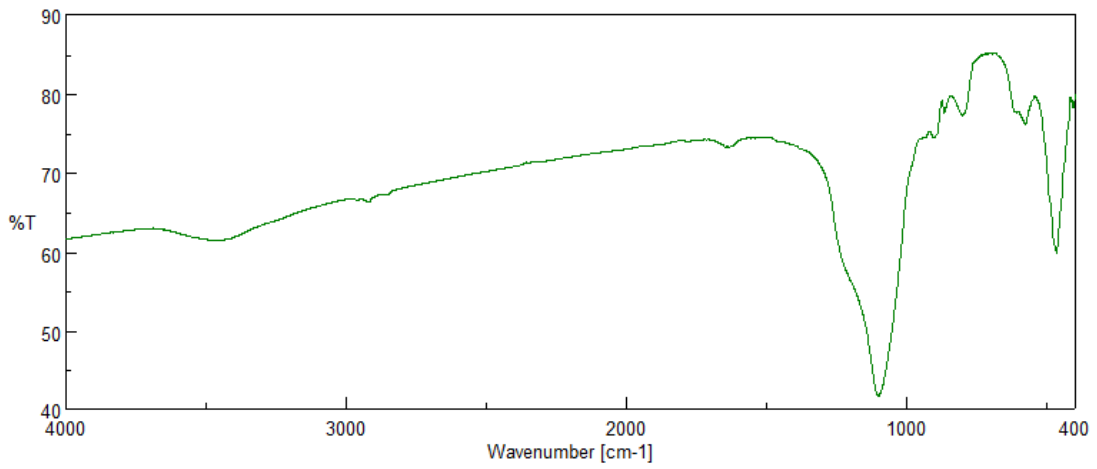
Διάγραμμα 31: δείγμα M7



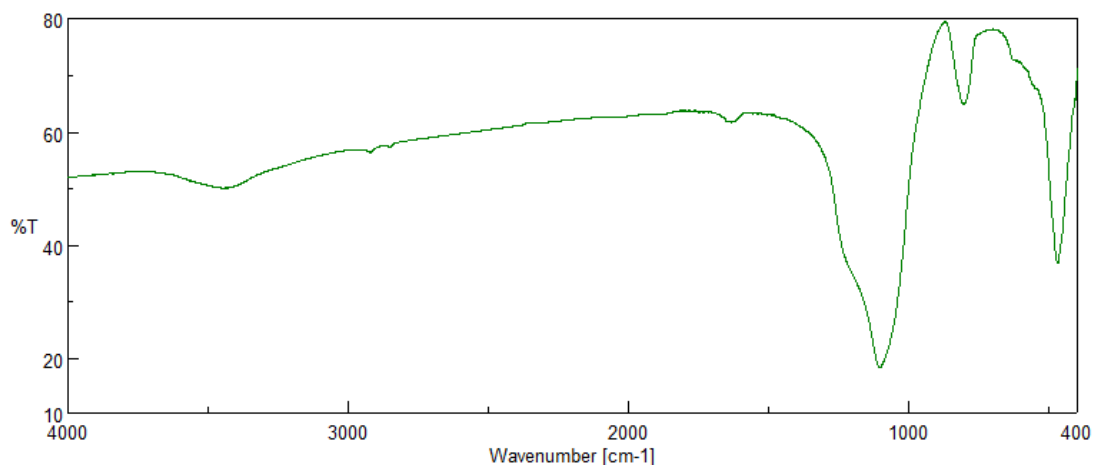
Διάγραμμα 32: δείγμα M8



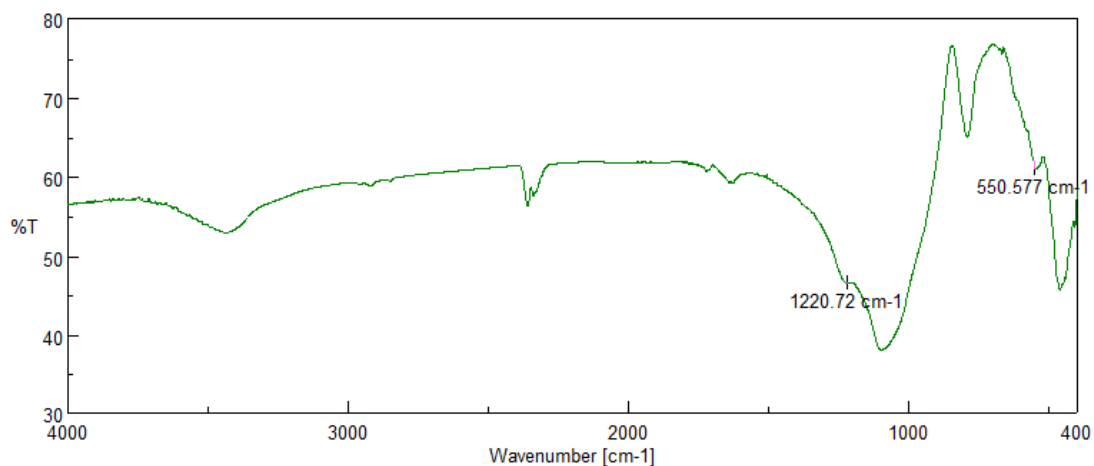
Διάγραμμα 33: δείγμα M9



Διάγραμμα 34: δείγμα M10



Διάγραμμα 35: δείγμα M11



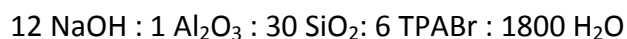
Διάγραμμα 36: δείγμα M12

Σχολιασμός φασμάτων FT-IR

Οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου στη φασματοσκοπία υπερύθρου παρουσιάζονται στους 550 και 1220 κυματαριθμούς (cm^{-1}). Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι για το δείγμα M3 εμφανίζεται χαρακτηριστική κορυφή ζεόλιθου μόνο στους 1220,72 κυματαριθμούς (cm^{-1}), για το δείγμα M6 εμφανίζεται χαρακτηριστικές κορυφές ζεόλιθου στους 555,398 και 1221,68 κυματαριθμούς (cm^{-1}) και για το δείγμα M12 εμφανίζονται κορυφές ζεόλιθου στους 550,577 και 1220,72 κυματαριθμούς (cm^{-1}).

Συζήτηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

- Η παρούσα εργασία είχε ως στόχο τη σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σύνθεσης περιορισμένου χώρου με χρήση μεσοπορώδους άνθρακα.
- Αρχικά ακολουθήθηκε χημική κατεργασία ενεργού άνθρακα με στόχο τη δημιουργία μεσοπορώδους άνθρακα που μπορεί να δράσει ως μήτρα για την ανάπτυξη μικρότερων σε μέγεθος κρυστάλλων ζεόλιθου στους πόρους του. Στη συνέχεια με τη χρήση αυτοκλείστου πραγματοποιήθηκε σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 με την παρουσία μεσοπορώδους άνθρακα. Η ταυτοποίηση της ύπαρξης του ζεόλιθου έγινε με μία σειρά φυσικών μεθόδων ανάλυσης όπως XRD, TG-DTG, και FT-IR.
- Από τα αποτελέσματα των φυσικών μεθόδων ανάλυσης συμπεραίνουμε ότι η μοριακή αναλογία



των αντιδρώντων οδηγεί σε σχηματισμό ζεόλιθου ZSM-5 μόνο όταν η αντίδραση γίνεται κάτω από τις συνθήκες που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση του δείγματος M12, δηλαδή να γίνεται εμποτισμός των pellets άνθρακα στο TEOS με γάζα και στη συνέχεια η υπόλοιπη ποσότητα TEOS να προστίθεται μέσα στο τεφλόν. Η ενεργοποίηση του άνθρακα να γίνεται στους 700°C και τέλος το δείγμα να εκπλένεται κατά τη διήθηση πέρα από νερό και με HCl 0,1 M.

- Τα αποτελέσματα των τριών διαφορετικών μεθόδων ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν συμπίπτουν μεταξύ τους και επαληθεύουν τον σχηματισμό ή μη του ζεόλιθου ZSM-5 σε κάθε περίπτωση.

Βιβλιογραφία

- 1) Heterogeneous asymmetric epoxidation of cis-ethyl cinnamate over Jacobsen's catalyst immobilized in inorganic porous materials p. 37 [thesis p. 28], § 2.4.1 Zeolites.
- 2) <http://www.asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml>(ημερομηνία πρόσβασης Μάρτιος 2014)
- 3) <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/myb1-2012-zeoli.pdf> (ημερομηνία πρόσβασης Μάρτιος 2014)
- 4) C. Baerlocher, W. H. Meier, D. H. Olson, Atlas of zeolite framework types, 6th Edition, Elsevier, 2007. (<http://www.iza-structure.org/databases/>)
- 5) The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite, Junliang Sun, Charlotte Bonneau, Ángel Cantín, Avelino Corma, María J. Díaz-Cabañas, Manuel Moliner, Daliang Zhang, Mingrun Li & Xiaodong Zou, *Nature* 458, 1154, (2009)
- 6) Handbook of zeolite science and technology, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *CRC Press*, (2003)
- 7) Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications, J.Čejka, A.Corma, S.Zones, *Wiley-VCH*
- 8) “The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism”, Collin S. Cundy, Paul A. Cox, 5 November 2004
- 9) B.Subotić, J.Bronić, T. Antonić, in M.M.J. Treacy, B.K.Marcus, M.E.Bisher, J.B. Higgins (Eds), Proc. 12th Int. Zeolite Conf. , Materials Research Society, Warrendale, PA, 1999, p.2057
- 10) S.P. Zhdanov, in: E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds.), Molecular Sieve Zeolites-I, ACS Adv. Chem. Ser., vol. 101, 1971, p.20
- 11) Synthesis of highly mesoporous carbon pellets from carbon black and polymer binder by chemical activation, Zhongen Yue, James Economy, 24 July 2006
- 12) Zeolites by confined space synthesis-characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and ²⁷Al/ ²⁹Si-MAS NMR spectroscopy, Claus J.H. Jacobsen, Claus Madsen, Ton V.W. Janssens, Hans J. Jakobsen, 3 April 2000

- 13) Carbon nanotube template growth of mesoporous zeolite single crystals, I. Schmidt, A. Boisen, E. Custavsson, K.Stahl, S.pehrson, S.Dahl, A.Carlsson, C. J. H. Jacobsen, (2001)
- 14) Ion conductivity of nano-scaled Al-rich ZSM-5 synthesized in the pores of carbon black, Stefan Frisch, Liz M. Rösken, Jürgen Caro, Michael Wark
- 15) Φασματομετρικές μέθοδοι, Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, *Εκδόσεις συμμετρία*, (2008)
- 16) Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Αθηνά Παππά, *εκδόσεις ΕΜΠ*, (2004)
- 17) P. Sherrer and N.G.W. Gottingen, Math-Phys. Kl.2,(1918).