



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΣΧΕΤΙΚΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ & ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Διπλωματική Εργασία

*Προσρόφηση CO₂ με χρήση τροποποιημένων
αργιλοφωσφορικών προσροφητικών*

Παπαγεωργίου Ανδρέας

Επιβλέπων Μέλος ΔΕΠ:

Δρ. Δημήτριος Καρώνης

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Ιούνιος 2017

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που με βοήθησαν μέσα σε αυτό μου το ταξίδι της γνώσης και χωρίς τη συνδρομή των οποίων δεν θα ήταν δυνατό να συγγραφεί η παρούσα εργασία.

Αρχικά, θα ήθελα να αναφέρω τον επιβλέποντα μου, από το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη ο οποίος μου έδειξε το δρόμο, με καθοδήγησε αλλά κυρίως με εμπιστεύτηκε και με στήριξε. Στη συνέχεια, θα ήθελα να εκφράσω την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα μου από το Petroleum Institute, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Καρανικολό, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να δοκιμάσω και να δοκιμαστώ εκτός της Ελλάδας. Οι συμβουλές του, ο προγραμματισμός και το συνεχές ενδιαφέρον του διαδραμάτισαν καταλυτικό ρόλο για τη συγκεκριμένη διπλωματική.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Petroleum Institute αλλά και το προσωπικό του που με ενέταξε στο δυναμικό του από την πρώτη στιγμή και μου παρείχε όποιο διαθέσιμο μέσο για τα πειράματά μου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Suresh Kuppireddy για τη συμβολή του στα πειράματα της ρόφησης, την Δρ. Γεωργία Μπασινά για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε εντός του εργαστηρίου αλλά και τον Fadi Zeyad Nawaf Dawaymeh για τις συμβουλές του στην πειραματική διαδικασία. Στον Θωμά Καραγιάννη οφείλω πολλά για την στήριξη και τη βοήθεια που μου παρείχε σε όλο το διάστημα της εργασίας.

Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένεια μου η οποία με στηρίζει, πιστεύει σε μένα και με ωθεί συνεχώς να κυνηγάω τα όνειρα μου.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	2
Κατάλογος Εικόνων	5
Κατάλογος Πινάκων	6
Κατάλογος Διαγραμμάτων	6
Περίληψη.....	8
Abstract	9
Θεωρητικό Μέρος.....	10
Κεφάλαιο 1 ^ο – Πορώδη υλικά	10
1.1 Ποιοτική περιγραφή πορωδών υλικών.....	10
1.2 Μεθοδολογίες σχηματισμού πορωδών υλικών.....	11
1.3 Ορισμός πορώδους	12
1.4 Κατηγοριοποίηση πορωδών υλικών με βάση το μέγεθος πόρων	13
1.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πορωδών υλικών.....	13
Κεφάλαιο 2 ^ο – Από την ανακάλυψη των ζεόλιθων στην ανάπτυξη αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών και εφαρμογές αυτών	25
2.1 Εισαγωγή – Ζεόλιθοι	25
2.2 Ιστορική αναδρομή των κρυσταλλικών πορωδών υλικών	27
2.3 Δομή και ιδιότητες αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών.....	30
2.4 Μεταλλικά υποκατεστημένα αργιλοφωσφορικά υλικά	32
2.5 Μέθοδοι σύνθεσης AlPO.....	34
2.6 Ρόλος του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος	36
2.7 Μηχανισμός πυρήνωσης και κρυστάλλωσης	38
2.8 AlPO ₄ -5: Δομή και υποκαταστάσεις	45
2.9 AlPO-34: Δομή και υποκαταστάσεις	47
2.10 Εφαρμογές των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών	49
Κεφάλαιο 3 ^ο – Δέσμευση, αποθήκευση και αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon dioxide Caption, Utilization and Storage technologies - CCUS).....	53
3.1 Διοξείδιο του άνθρακα CO ₂	53
3.2 Περιορισμός της κλιματικής αλλαγής μέσω τεχνικών συλλογής και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα.....	55
3.3 Αξιοποίηση αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών για συλλογή διοξειδίου του άνθρακα	63
Πειραματικό μέρος.....	66
Κεφάλαιο 4 ^ο – Σύνθεση αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών	66
4.1 Σύνθεση AlPO ₄ -5.....	66

4.2 Σύνθεση μεταλλικά υποκατεστημένων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (MeAPO-5) και ενσωμάτωση πυριτίου (SAPO)	67
4.3 Μερική Πύρωση (Partial Calcination) του $\text{AlPO}_4\text{-5}$	68
4.4 Πυρόλυση του $\text{AlPO}_4\text{-5}$	68
Κεφάλαιο 5 ^ο – Χαρακτηρισμός δειγμάτων	69
Αποτελέσματα και Αξιολόγηση	70
Κεφάλαιο 6 ^ο – Χαρακτηρισμός	70
6.1 Κρυσταλλικότητα	70
6.2 Μορφολογία	77
Κεφάλαιο 7 ^ο – Ρόφηση CO_2	83
7.1 Μερική Πύρωση $\text{AlPO}_4\text{-5}$	83
7.2 Πυρόλυση $\text{AlPO}_4\text{-5}$	84
7.3 Σύγκριση πυρωμένων και πυρολυμένων δειγμάτων	86
7.4 Μεταλλικά υποκατεστημένα APOs (MeAPOs) και ενσωμάτωση πυριτίου (SAPOs)	88
7.5 Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου	91
7.6 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με διαφορετική μορφολογία κρυστάλλων	93
Κεφάλαιο 8 ^ο – Κινητική Προσρόφησης	95
Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα	101
Βιβλιογραφία	103

Κατάλογος Εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 1 - ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΠΟΡΩΝ	10
ΕΙΚΟΝΑ 2 - ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ	14
ΕΙΚΟΝΑ 3 - ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΦΥΣΙΟΡΟΦΗΣΗΣ	17
ΕΙΚΟΝΑ 4 - ΒΡΟΓΧΟΙ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ	19
ΕΙΚΟΝΑ 5 - ΕΙΚΟΝΑ SEM ΑΠΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ALPO ₄ -5 ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ	22
ΕΙΚΟΝΑ 6 - ΑΝΑΚΛΩΜΕΝΕΣ ΑΚΤΙΝΕΣ ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΝΤΑΙ ΣΕ ΦΑΣΗ	23
ΕΙΚΟΝΑ 7 - ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΜΟΡΙΟΥ SI/AL ΣΤΟ ΚΕΝΤΡΟ & ΑΤΟΜΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΤΙΣ ΓΩΝΙΕΣ	25
ΕΙΚΟΝΑ 8 – (Α) ΣΟΔΑΛΙΤΗΣ, (Β) ΑΠΛΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ Α	26
ΕΙΚΟΝΑ 9 - ALPO-18 ΜΕ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΑΕΙ	31
ΕΙΚΟΝΑ 10 - ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΑΡΓΙΛΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ	33
ΕΙΚΟΝΑ 11 - ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	35
ΕΙΚΟΝΑ 12 – (Α) ALPO-14 ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ SDA ΚΑΙ ΜΟΡΙΑ ΝΕΡΟΥ, (Β) ΟΥΔΕΤΕΡΗ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΗΣ ΔΟΜΗ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΤΟ CALCINATION	38
ΕΙΚΟΝΑ 13 –ΣΤΑΔΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ COAPO-5	41
ΕΙΚΟΝΑ 14 - ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ALPO ₄ -5	46
ΕΙΚΟΝΑ 15 - ΔΟΜΗ ΑΓΙ. ΣΤΟ ΚΕΝΤΡΟ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ Ο 12-ΜΕΛΗΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΣ, ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΑΥΤΟΝ 4-ΜΕΛΕΙΣ ΚΑΙ 6-ΜΕΛΕΙΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΙ ΣΥΓΚΡΑΤΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΗ	46
ΕΙΚΟΝΑ 16 - ΜΕΡΙΚΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΑΝΑΦΕΡΘΕΙ ΓΙΑ ΤΟ ALPO ₄ -5	47
ΕΙΚΟΝΑ 17 - (Α) ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΧΑΜΠΑΖΙΤΗ, (Β) ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΔΟΜΗ ALPO-34	48
ΕΙΚΟΝΑ 18 - ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΔΙΣΘΕΝΩΝ & ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ALPO-34 ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΟΞΙΝΩΝ ΘΕΣΕΩΝ	49
<i>ΕΙΚΟΝΑ 19 - ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΑΣΜΟ-ΑΛΔΕΥΔΗΣ (JASMINALDEHYDE)</i>	<i>50</i>
ΕΙΚΟΝΑ 20 - ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΜΒΟΛΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	53
ΕΙΚΟΝΑ 21 - ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΙ ΜΗ ΚΑΥΣΙΜΑ	54
ΕΙΚΟΝΑ 22 - ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ CO ₂ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	58
ΕΙΚΟΝΑ 23 - ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ CO ₂	61
ΕΙΚΟΝΑ 24 - ALPO ₄ -5 ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΕΧΟΥΝ ΠΥΡΟΛΥΘΕΙ ΣΤΟΥΣ: Α) 300 °C, Β) 400 °C, Γ) 500 °C, Δ) 600 °C, Ε) 700 °C.....	71
ΕΙΚΟΝΑ 25 – ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ FEARO-5 ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ	78
ΕΙΚΟΝΑ 26 - ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ ΜΓΑΡΟ-5 ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ	79
ΕΙΚΟΝΑ 27 - ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ COAPO-5 ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ.....	79
ΕΙΚΟΝΑ 28 - ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ SAPO-5 ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 29 - ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ FEARO-5 ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 2.5%.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 30 – ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ FEARO-5 ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 7.5% (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ 10% (ΔΕΞΙΑ) ΣΕ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ600	81
ΕΙΚΟΝΑ 31 - ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ FEARO-5 ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 7.5% (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ 10% (ΔΕΞΙΑ) ΣΕ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ5000	81
ΕΙΚΟΝΑ 32 - ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ ALPO ₄ -5 ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΝΕΡΟΥ 100 ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ.....	82
ΕΙΚΟΝΑ 33 - ΑΝΑΛΥΣΗ SEM ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ ALPO ₄ -5 ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΝΕΡΟΥ 400 ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ.....	82

Κατάλογος Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 - ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ & ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 2 - ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ, ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΕΔΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 3 - ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 4 - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ, ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΔΙΚΤΥΟ ΤΩΝ ALPO ₄₋₅	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 5 - ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΡΩΣΗΣ.....	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 6 - ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	86
ΠΙΝΑΚΑΣ 7 – ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΡΟΦΗΣΗΣ CO ₂ ΑΠΟ ALPO ₄₋₅ ΚΑΙ ΜΕΑΡΟ’S ΜΕ 5% ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	90
ΠΙΝΑΚΑΣ 8 - ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΦΕΑΡΟ-5 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	92
ΠΙΝΑΚΑΣ 9 – ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΡΟΦΗΣΗΣ CO ₂ ΑΠΟ ALPO ₄₋₅ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΝΕΡΟΥ	94
ΠΙΝΑΚΑΣ 10 - ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΡΟΦΗΣΗΣ CO ₂ ΣΕ ALPO ₄₋₅ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟΥΣ 25 °C	95
ΠΙΝΑΚΑΣ 11 – ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΡΟΦΗΣΗΣ CO ₂ ΤΟΥ ALPO ₄₋₅ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ.....	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 12 - ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ Κ.....	99

Κατάλογος Διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1 - ΡΥΘΜΟΣ ΠΥΡΗΝΩΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΚΟΡΕΣΜΟΥ	43
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2 - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΠΥΡΗΝΩΣΗΣ, ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΚΟΡΕΣΜΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ	45
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3 – ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ CO ₂ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΠΟ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ CO ₂	56
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4 - ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΔΟΜΕΣ ALPO	65
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5 - ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΡΟΦΗΣΗΣ CO ₂ (■) ΚΑΙ CH ₄ (●) ΑΠΟ ALPO-14	65
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6 - ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΧRD ΓΙΑ ALPO ₄₋₅ ΣΤΑ ΟΠΟΙΑ ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΓΙΝΕΙ ΠΥΡΩΣΗ, ΕΧΕΙ ΓΙΝΕΙ ΠΥΡΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 600 °C ΚΑΙ 700 °C	70
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7 - ΓΡΑΦΗΜΑ ΧRD ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ALPO’S ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ (AL: 1.3 P: 0.05 ME: 1.2 TEA: 100 H ₂ O) ΚΑΙ ΤΟΥ ALPO ₄₋₅	72
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8 - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΚΟΡΥΦΕΣ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΑFI, ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ.....	73
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9 - ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΧRD ΓΙΑ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ALPO ₄₋₅ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΙΔΗΡΟΥ. ΞΕΚΙΝΩΝΤΑΣ ΑΠΟ ΚΑΤΩ ΑΠΕΙΚΟΝΙΖΟΝΤΑΙ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 2.5, 5, 7.5 ΚΑΙ 10%.	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10 – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΧRD ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ALPO ₄₋₅ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΕΡΟΥ 100 & 400.....	77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11 - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ CO ₂ ΣΕ ALPO ₄₋₅ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΠΥΡΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 400 °C (●) ΚΑΙ ΣΤΟΥΣ 700 °C (■).....	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12 - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ CO ₂ ΣΕ ALPO ₄₋₅ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΣΤΟΥΣ 240 °C (●), 400 °C (■) ΚΑΙ 700 °C (▲).....	85
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13 – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΥΠΟΣΤΕΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΣΤΟΥΣ 400 °C (▲) ΚΑΙ 700 °C (■) ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΠΥΡΩΘΕΙ ΣΤΟΥΣ 400 °C (●) ΚΑΙ 700 °C (*).....	87
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ CO ₂ ΣΕ ALPO ₄₋₅ (*) ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΗΜΕΝΟΥΣ ΑΡΓΙΛΟΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥΣ ΗΘΜΟΥΣ, ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕ:AL 5/100,. ΠΥΡΙΤΙΟ SAPO-5 (◆), ΣΙΔΗΡΟΣ ΦΕΑΡΟ-5 (●), ΜΑΓΝΗΣΙΟ ΜΓΑΡΟ-5 (■), ΚΟΒΑΛΤΙΟ COAPO-5 (▲).....	88

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15 –ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ CO ₂ ΣΕ ΦΕΑΡΟ-5 ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ, 2.5% (▲), 5% (●), 7.5% (◆) ΚΑΙ 10% (■)	91
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ CO ₂ ΣΕ ΥΛΙΚΑ ALPO ₄ -5 ΜΕ ΜΟΛΑΡΙΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΝΕΡΟΥ 100 (●) ΚΑΙ 400 (■)	93
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 17 – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΡΟΦΗΣΗΣ ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΧΡΟΝΟΥ (ΜΙΝ) ΓΙΑ ALPO ₄ -5 ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΝΕΡΟΥ 100 (●) ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΕΡΟΥ 400 (▲).	96
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 18 – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΡΟΦΗΣΗΣ ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΧΡΟΝΟΥ (ΜΙΝ) ΓΙΑ ΤΟ 100.ALPO.5.W ΣΤΟΥΣ 25 °C (●), 45 °C (▲)ΚΑΙ 60 °C (■)	97
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19 – ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ LANERGEN ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ Κ ΣΤΟΥΣ 25 °C.....	98
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 20 - ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ LANERGEN ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ Κ ΣΤΟΥΣ 45 °C.....	99
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 21 - ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ LANERGEN ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ Κ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	99
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 22 – ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ARRHENIUS ΓΙΑ ΤΙΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΚΑΝ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ.....	100

Περίληψη

Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση κρυσταλλικών πορωδών δομών και πιο συγκεκριμένα, η δημιουργία αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Τα υλικά αυτά έχουν δομή AFI και ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των ζεόλιθων με τη διαφορά ότι ο φωσφόρος υποκαθιστά το πυρίτιο στο τρισδιάστατο δίκτυο. Οι προσπάθειες ανάπτυξης νέων υλικών για τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα οδήγησαν στη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ως ροφητές. Εκτός από τον περιορισμό των εκπομπών CO_2 επιχειρείται η αξιοποίηση του αερίου για την παραγωγή προϊόντων ή την επαυξημένη ανάκτηση πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery).

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν δημιουργήθηκαν δείγματα τα οποία περιείχαν εντός των δομών πυρωμένο άνθρακα (υπό οξειδωτικές συνθήκες) καθώς και πυρολυμένο (υπό αδρανής ατμόσφαιρα). Ο άνθρακας αυτός προήλθε από τον οργανικό μορφοποιητή πλέγματος που στη συγκεκριμένη εργασία ήταν η τριαιθυλαμίνη. Ακόμα, δημιουργήθηκαν δείγματα στα οποία είχε πραγματοποιηθεί υποκατάσταση μετάλλων (σίδηρος, μαγνήσιο, κοβάλτιο, πυρίτιο) στο δίκτυο των AlPO_4 και για το δείγμα σιδήρου, το οποίο παρουσίασε τη μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα, έγινε διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του μετάλλου. Επίσης, εξετάστηκαν δείγματα με διαφορετική μορφολογία τα οποία συντέθηκαν με διαφορετική μοριακή αναλογία νερού στο πρόδρομο μίγμα. Η προσρόφηση CO_2 πραγματοποιήθηκε σε εύρος πιέσεων 0 – 4 bar και θερμοκρασία 25 °C.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ποιοτική μελέτη κινητικής της προσρόφησης για τα δείγματα με διαφορετική μορφολογία, σε θερμοκρασίες 25 – 60 °C, και υπολογίστηκαν οι σταθερές κινητικής k και η ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

Λέξεις – Κλειδιά: αργιλοφωσφορικοί μοριακοί ηθμοί, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, προσρόφηση CO_2 , μεταλλικά υποκαταστημένα $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Abstract

The aim of the following Thesis was the synthesis of crystalline porous structures. Specifically, the creation of aluminophosphate molecular sieves $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Those materials have the AFI structure and they are part of the wider category of zeolites, with the exception that phosphorus has substituted silicon at the 3-D framework. Efforts for developing new materials for the reduction of the emissions of carbon dioxide into the atmosphere has led to the examination of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ as a potential sorbent. Apart from the capture of CO_2 , new technologies suggest the utilization of carbon dioxide for the creation of products or for Enhanced Oil Recovery techniques.

For the experiments which were conducted samples with calcined carbon (under oxidative conditions) and with pyrolyzed carbon (under inert atmosphere) have been created. This carbon inside the structures originated from the structure directing agent, which was triethylamine. Additional samples were tested in which the incorporation of metals (iron, magnesium, cobalt, silicon) into the lattice of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ has been achieved. The iron sample exhibited the best sorption capacity so the effect of metal concentration for sorption results has been further investigated. Another set of experiments tested the sorption of materials with different structure morphology. The above mentioned was implemented with the alteration of the molar composition of water into the reaction mixture. The CO_2 adsorption tests were performed from 0 to 4 bar and at 25 °C.

Furthermore, a quantitative study of the adsorption kinetics has been performed for the samples with different structure morphologies. Tests were done for temperatures between 25 – 60 °C, thus the constant rate k and the activation energy E_a were calculated.

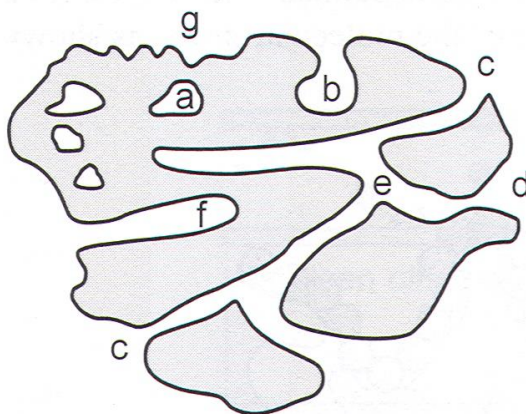
Keywords: aluminophosphates, molecular sieves, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, CO_2 adsorption, metal substituted $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1^ο – Πορώδη υλικά

1.1 Ποιοτική περιγραφή πορωδών υλικών

Με τον όρο πορώδη υλικά προσδιορίζονται τα υλικά εκείνα τα οποία εμπεριέχουν πόρους, δηλαδή κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα, με βάθος μεγαλύτερο από ότι το πλάτος τους. Τα περισσότερα υλικά στη φύση είναι πορώδη και είναι αρκετά δύσκολη η παρασκευή πλήρως συμπαγών στερεών δομών. Τα πορώδη μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με: α) τη διαμόρφωση που εμφανίζουν οι “κενοί” χώροι του υλικού ως προς την πρόσβαση που έχουν σε εξωτερικά ρευστά και β) το σχήμα που διαθέτουν οι πόροι. Με τον τρόπο αυτό δεν προκύπτουν θέματα ασάφειας ως προς τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση.



Εικόνα 1 - Διάφορες διαμορφώσεις πόρων [1]

α) Πρόσβαση πόρων σε εξωτερικά ρευστά

Στην Εικόνα 1, οι πόροι με τη διαμόρφωση (a) ονομάζονται κλειστοί πόροι (closed pores) μιας και δεν είναι προσβάσιμοι από κάποιο ρευστό που βρίσκεται στο εξωτερικό περιβάλλον. Έτσι, δεν μπορούν να αξιοποιηθούν για προσρόφηση αερίων ή για ροή ρευστών δια μέσω αυτών. Οι πόροι αυτού του είδους μπορούν να επηρεάσουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες του στερεού, όπως την φαινόμενη πυκνότητα, τη μηχανική αντοχή και τη θερμική αγωγιμότητα. Οι πόροι με τη διαμόρφωση (b), (c), (d), (e), και (f) βρίσκονται σε συνεχή επαφή με το εξωτερικό περιβάλλον και ονομάζονται ανοιχτοί πόροι (open pores). Περαιτέρω κατηγοριοποίηση προκύπτει εάν εξετασθεί η συνολική προσβασιμότητα των πόρων αυτών. Έτσι λοιπόν, αυτοί που εμφανίζουν μόνο

μια είσοδο χωρίς έξοδο στην άλλη πλευρά (όπως οι (b) & (f)) ονομάζονται τυφλοί πόροι (blind pores) ή νεκρού άκρου (dead-end pores), ενώ υπάρχουν και αυτοί που διαθέτουν άνοιγμα και στις δύο πλευρές (through pores), όπως ο (e).

β) Σχήμα πόρων

Με κριτήριο το σχήμα τους, οι πόροι μπορεί να είναι είτε ανοιχτοί κυλινδρικοί (cylindrical open), όπως ο πόρος (c) στην Εικόνα 1 ή τυφλοί κυλινδρικοί (cylindrical blind), όπως ο πόρος (f). Ακόμα, υπάρχουν οι διαμορφώσεις μελανοδοχείου (b) και οι διαμορφώσεις χοάνης (funnel shaped) ή αλλιώς σχισμοειδής (d). Τέλος, υπάρχει και η περιοχή τραχύτητας (roughness) της εξωτερικής επιφάνειας (g), η οποία διαφέρει από το πορώδες αλλά μπορεί να προσομοιάσει τη διαμόρφωση πόρων στην περίπτωση που οι κοιλότητες που σχηματίζονται στην περιοχή αυτή είναι αρκετά βαθύτερες σε σχέση με το πλάτος τους.

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία τόσο φυσικών όσο και τεχνητών υλικών. Πολλές από τις οργανικές λειτουργίες φυτικών και ζωικών οργανισμών, όπως η αναπνοή και μεταφορά ρευστών, πραγματοποιούνται χάρις τις πορώδεις δομές των ιστών. Τα πετρώματα ιζηματογενούς προέλευσης αποτελούν ακόμα ένα παράδειγμα πορωδών υλικών, όπως οι ασβεστόλιθοι, οι δομολίτες και οι ψαμμίτες, τα οποία αποτελούν τις πιο σημαντικές κατηγορίες ταμιευτήρων πετρελαίου και φυσικού αερίου. Στα τεχνητά υλικά κυρίως συναντώνται οργανικά υλικά, πολυμερικοί αφροί, αλλά και ανόργανα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, όπως μόνωση, προστατευτικά, καταλύσεις, μεμβράνες, κατασκευαστικά υλικά κ.α. [2]

1.2 Μεθοδολογίες σχηματισμού πορωδών υλικών

Υπάρχουν κάποιες δομές στις οποίες η παρουσία πόρων υπάρχει ως εγγενές χαρακτηριστικό, όπως για παράδειγμα οι κρυσταλλικές δομές (πχ ζεόλιθοι, αργιλικά ορυκτά κ.α). Η σύνθεση αυτών των σταθερών δομών οδηγεί στη δημιουργία δικτύων, συνήθως μοριακών διαστάσεων, με αυξημένη κανονικότητα. Ένας άλλος τρόπος για τη δημιουργία πορωδών υλικών είναι η αρχικά χαλαρή διευθέτηση μορίων (loose packing) και η επακόλουθη ενοποίηση των μικρών μορίων. Η διαδικασία αυτή συναντάται συνήθως σε ανόργανες γέλες και στα κεραμικά ενώ η τελική δομή επηρεάζεται σημαντικά από την αρχική διευθέτηση των μορίων καθώς και από το

μέγεθος τους. Η τρίτη μέθοδος αναφέρεται ως αφαιρετική μέθοδος και αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο για τη δημιουργία πορώδων υλικών. Σύμφωνα με αυτή, κάποιο συγκεκριμένο στοιχείο επιλέγεται να απομακρυνθεί από την αρχική δομή ώστε να δημιουργηθούν οι επιθυμητοί πόροι. Πληθώρα οργανικών πολυμερικών μεμβρανών με το επιθυμητό πορώδες δημιουργούνται με αυτή τη μέθοδο και συνήθως πραγματοποιείται κάποια θερμική αποικοδόμηση είτε υδροξειδίων, ή νιτρικών ή ανθρακικών αλάτων. Παρόμοιοι μηχανισμοί, αλλά πιο σύνθετοι, αξιοποιούνται επίσης για τη δημιουργία ενεργού άνθρακα. Τέλος, όσον αφορά τους φυτικούς και ζωικούς ιστούς η δημιουργία πόρων είναι ζωτικής σημασίας και πρέπει να ικανοποιούν πολύ αυστηρές απαιτήσεις. Η ακριβής δημιουργία των ιστών δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή ακολουθεί όμως τις φυσικές διεργασίες της διχοτόμησης και αυτό-οργάνωσης των κυττάρων. [1]

1.3 Ορισμός πορώδους

Για τον ορισμό του μεγέθους αυτού είναι χρήσιμο πρώτα να αποσαφηνιστούν κάποιοι όροι σχετικοί με τα πορώδη υλικά. Αρχικά, η πυκνότητα του υλικού μπορεί να λάβει τρεις διαφορετικές διαστάσεις ανάλογα με τον όγκο που προσμετράται. Έτσι, συναντάται η πραγματική πυκνότητα, στην οποία δεν υπολογίζονται οι πόροι και τα διαμοριακά κενά. Η φαινόμενη πυκνότητα (apparent density) στην οποία περιλαμβάνονται μόνο οι κλειστοί και μη προσβάσιμοι πόροι. Τέλος, υπάρχει μια τρίτη μορφή πυκνότητας στην οποία υπολογίζεται το άθροισμα των κλειστών και ανοιχτών πόρων, η οποία επίσης μεταφράζεται ως φαινόμενη πυκνότητα και για αυτό προτιμάται ο αγγλικός όρος – bulk density.

Ακόμα ορίζεται ο όγκος των πόρων V_p , ο οποίος μπορεί να μετρηθεί με διάφορες τεχνικές και για αυτό πρέπει να αναφέρεται ποια χρησιμοποιείται κάθε φορά.

Με βάση τα παραπάνω ορίζεται το πορώδες ε το οποίο ισούται με τον λόγο του συνολικού όγκου των πόρων V_p προς το φαινόμενο όγκο V (apparent volume) του σωματιδίου ($\varepsilon = V_p / V$). Στον φαινόμενο όγκο δηλαδή δεν υπολογίζονται τα διαμοριακά κενά. Επίσης, κάποιες φορές παρατηρείται διάκριση μεταξύ ανοιχτού πορώδους και κλειστού πορώδους και τότε πάλι πρέπει να αναφέρονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του όγκου των πόρων.

Για απλούστευση στους υπολογισμούς θεωρείται ότι το σχήμα των πόρων περιγράφεται ιδανικά από μορφολογία κυλίνδρων, πρισμάτων, κοιλοτήτων και παραθύρων, σχισμοειδών ή σφαιρών. Φυσικά, στην πραγματική διαμόρφωση των πόρων μπορούν να συναντηθούν περίπλοκα σχήματα τα οποία οφείλονται στα διαφορετικά σχήματα πόρων του ίδιου υλικού, σε συνδέσεις μεταξύ πόρων – κανάλια διαφορετικού μεγέθους και σχήματος- αλλά και στην διαφορετική κατανομή του μεγέθους των πόρων.

1.4 Κατηγοριοποίηση πορωδών υλικών με βάση το μέγεθος πόρων

Η κατηγοριοποίηση κατά IUPAC υποδεικνύει τρεις κατηγορίες για τα διάφορα μεγέθη πόρων που συναντώνται στα πορώδη υλικά.

1. Μικροπορώδη, πόροι μικρότεροι από 2 nm
2. Μεσοπορώδη, πόροι μεταξύ 2 και 50 nm
3. Μακροπορώδη, πόροι μεγαλύτεροι από 50 nm [1]

1.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πορωδών υλικών

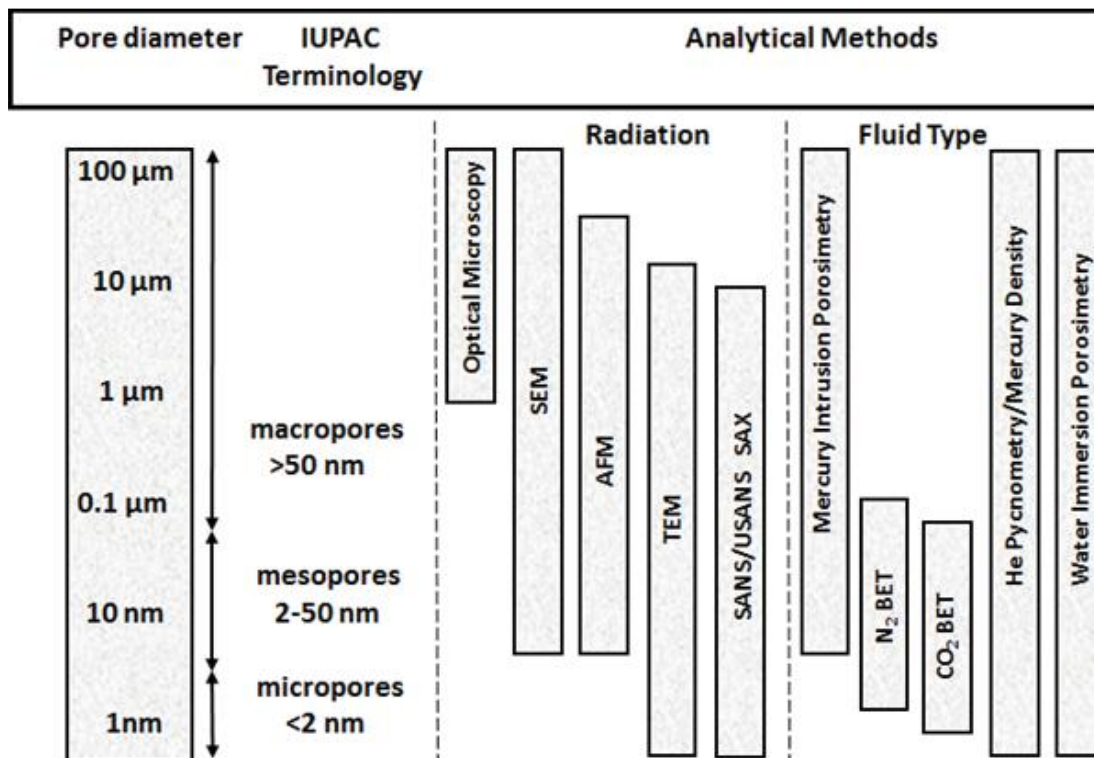
Ο ορισμός του πορώδους σαν έννοια μπορεί να είναι εύκολος στην κατανόηση, όμως δεν είναι καθόλου εύκολη η ποσοτικοποίηση του κλάσματος του κενού όγκου προς τον συνολικό όγκο. Αυτό συμβαίνει διότι οι διαστάσεις των κενών αυτών χώρων μπορούν να διαφέρουν αρκετές τάξεις μεγέθους, από νανόμετρα μέχρι δεκάδες ή εκατοντάδες εκατοστά. Είναι λοιπόν επόμενο, να μην υπάρχει μια τεχνική η οποία να μπορεί να καλύψει όλο αυτό το εύρος κλίμακας με ακρίβεια. Συνεπώς, υπάρχουν πάρα πολλές μέθοδοι για τον υπολογισμό του πορώδους και παρότι ο σκοπός είναι ο ίδιος η βασική ιδέα είναι κάθε φορά διαφορετική. Πρώτος ο Magner το 1963 κατηγοριοποίησε τις διάφορες τεχνικές και τις χώρισε σε:

- 7 μεθόδους, για το ολικό πορώδες
- 16 μεθόδους, για το φαινόμενο πορώδες
- 5 μεθόδους, οι οποίες δεν είχε ακόμα εξακριβωθεί τι ακριβώς υπολογίζουν

Οι περισσότερες μέθοδοι υπολογισμού ολικού πορώδους βασίζονταν σε κάποια προσέγγιση φαινόμενου όγκου (πυκνότητας) / συνολικό όγκο (πυκνότητα) ενώ αυτές για το φαινόμενο πορώδες αξιοποιούσαν την ρόφηση κάποιο ρευστού.

Με την εξέλιξη των τεχνικών χαρακτηρισμού πλέον έχουν εισαχθεί πολύ πιο σύνθετες και ακριβείς μέθοδοι, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία, οι ακτίνες Χ και η σκέδαση νετρονίων, λόγω της ανάγκης για σαφή κατανόηση του μεγέθους και του σχήματος των πόρων στα διάφορα υλικά.

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον καθορισμό του πορώδους με βάση το μέγεθος των πόρων του κάθε υλικού.



Εικόνα 2 - Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του πορώδους [3]

Όπως γίνεται φανερό προκύπτουν δύο κύριες κατηγορίες, αυτές που βασίζονται στην ακτινοβολία (πχ SEM, TEM) και αυτές που αξιοποιούν κάποιο ρευστό (πχ N₂ BET, πυκνομετρία He). Στη συνέχεια, θα αναπτυχθούν κάποιες από τις κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του πορώδους.

1.5.1 Εκτόνωση αερίων

Στην τεχνική αυτή αξιοποιούνται οι νόμοι του Boyle, με πιο χαρακτηριστική εφαρμογή την ποροσιμετρία με ήλιο (He porosimetry) η οποία θεωρείται και από τις πιο ακριβείς για την μέτρηση του ανοιχτού πορώδους. Το αέριο ήλιο εκτονώνεται ισοθερμικά στο κελί δείγμα (sample cell) και στη συνέχεια μετράται η πίεση ισορροπίας που προκύπτει.

Το ήλιο παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα αέρια επειδή:

- 1) Τα μόρια του είναι μικρά και εύκολα εισέρχονται στο εσωτερικό των πόρων
- 2) Είναι αδρανές και δεν προσροφάται από το υλικό, όπως μπορεί να συνέβαινε με το νερό ή το διοξείδιο του άνθρακα
- 3) Μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο (συντελεστή συμπιεστότητας $z = 1$) για τις θερμοκρασίες και πιέσεις που πραγματοποιείται η μέτρηση
- 4) Έχει μεγάλο συντελεστή διάχυσης και μπορεί να αξιοποιηθεί ακόμα και σε υλικά με μικρή διαπερασιμότητα

Για τη μέτρηση χρησιμοποιείται ένα δείγμα γνωστού συνολικού όγκου V_{bulk} σε δοχείο επίσης γνωστού όγκου V_a . Το δοχείο αυτό συνδέεται με άλλο δοχείο γνωστού όγκου V_b , το οποίο είναι κενό και αρχικά δεν επικοινωνεί με το πρώτο δοχείο. Το ήλιο εισάγεται στο πρώτο δοχείο σε πίεση P_1 , συνήθως 100 psi, και στη συνέχεια συνδέεται και το δεύτερο δοχείο μέχρι να εξισορροπηθεί η πίεση. Στη συνέχεια το αέριο εισέρχεται στους πόρους του υλικού και παρατηρείται μια πτώση πίεσης P_2 . Με βάση του νόμους των ιδανικών αερίων ο όγκος των πόρων V_V υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$V_V = V_{bulk} - V_a - V_b * \left(\frac{P_2}{P_2 - P_1} \right)$$

Έτσι, το πορώδες υπολογίζεται τελικά από τη σχέση $\epsilon = V_V / V_{bulk}$. Η μέθοδος αυτή εντάσσεται στην ευρύτερη κατηγορία των πυκνομετρικών μεθόδων (pycnometry method) και εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με τη μέθοδο BET. [3]

1.5.2 Προσρόφηση αερίου

Η τεχνική προσρόφησης αερίου σε χαμηλές πιέσεις χρησιμοποιείται ευρέως για την εύρεση του πορώδους καθώς και για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους των πόρων. Εφαρμόζεται σε μεγάλη ποικιλία υλικών όπως βιομηχανικούς προσροφητές, καταλύτες, ζεόλιθους, κεραμικά, οργανικά πολυμερή και κατασκευαστικά υλικά. Το αέριο που χρησιμοποιείται κυρίως στην τεχνική αυτή είναι το άζωτο (77 K) και μπορεί να χαρακτηρίσει πόρους από 2 – 300 nm. Άλλα αέρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το κρυπτόν (77 K), το αργό (87 K) και το διοξείδιο του άνθρακα (273 K).

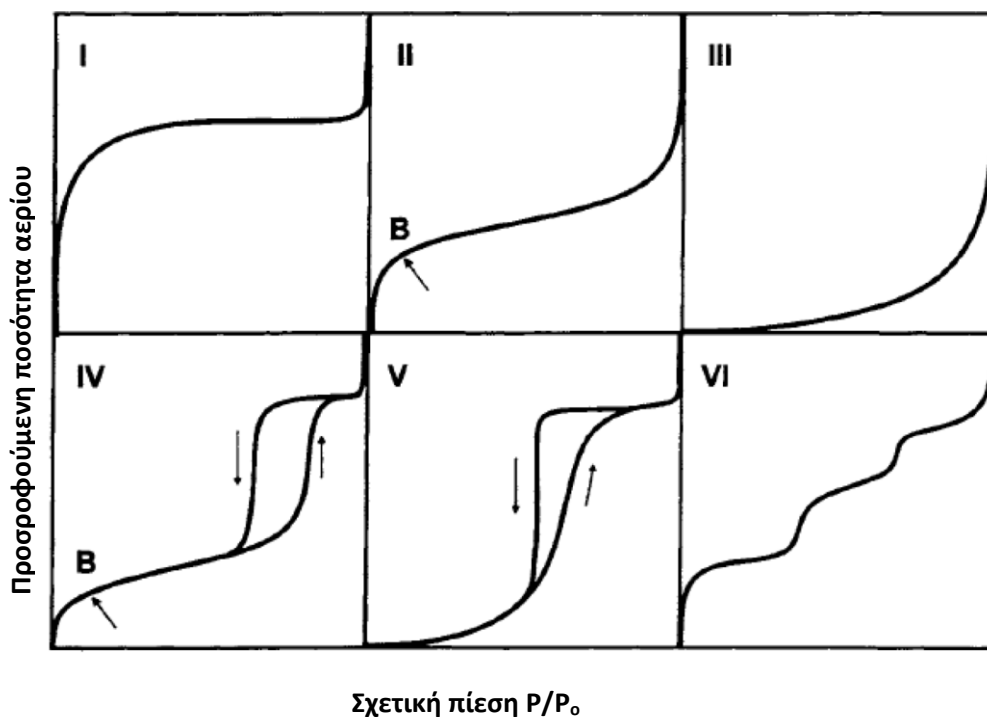
Φυσιόρροφηση (physisorption) ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο όταν ένα προσροφητικό αέριο έρθει σε επαφή με την επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητής) αναπτύσσονται ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ τους. Αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις συνήθως είναι τύπου Van der Waals και οφείλονται στην σχετική γεωμετρία και τις ηλεκτρονιακές φορτίσεις των δύο στοιχείων. Η φυσιόρροφηση εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα για την αξιολόγηση του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού. Κατά τη διάρκεια της ρόφησης μικρά ή και μηδαμινά ποσά θερμότητας παράγονται οπότε δεν προκύπτει κάποια “βίαιη” αλλαγή στο υλικό. Οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν την ρόφηση και επιταχύνουν την επίτευξη ισορροπίας, με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρή ή και καθόλου ενέργεια ενεργοποίησης. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της φυσικής ρόφησης είναι πως είναι πλήρως αναστρέψιμη και η εκρόφηση μπορεί να δώσει πολύ σημαντικές πληροφορίες για το είδος των πόρων. [3]

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες για τον προσδιορισμό της ποσότητας του αερίου που έχει προσροφηθεί: α) αυτές που βασίζονται στην ποσότητα αερίου που απομακρύνεται από την αέρια φάση (ογκομετρική μέθοδος) β) αυτές που μετρούν την κατακράτηση του αερίου από τον προσροφητή (σταθμική μέθοδος). Στις περισσότερες περιπτώσεις προτιμάται η ογκομετρική μέθοδος αν και η σταθμική μέθοδος μπορεί να δώσει αποτελέσματα για την ρόφηση ατμών κοντά ή στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην ογκομετρική μέθοδο, μια γνωστή ποσότητα καθαρού αερίου παρέχεται σε γνωστό όγκο που περιέχει τον ροφητή και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Καθώς το φαινόμενο της ρόφησης εξελίσσεται η πίεση μειώνεται μέχρι να φτάσει την ισορροπία. Η ποσότητα του αερίου που αποροφήθηκε ισούται με τη διαφορά μεταξύ του αερίου

που δόθηκε στην αρχή και της ποσότητας που απαιτείται για να καλύψει τον χώρο γύρω από τον ροφητή, τον “νεκρό” χώρο (dead space) όπως ονομάζεται. Ο όγκος του “νεκρού” χώρου πρέπει να είναι γνωστός εξ’ αρχής και αυτό επιτυγχάνεται με βαθμονόμηση του χώρου που γίνεται η μέτρηση και αφαιρώντας τον όγκο του ροφητή (έμμεσος υπολογισμός μέσω πυκνότητας).

Η διαδικασία της ρόφησης και της εκρόφησης πραγματοποιείται για κάθε ισόθερμη σημείο – σημείο, παρέχοντας τον απαραίτητο χρόνο ώστε να επέλθει ισορροπία σε κάθε σημείο. Δείγμα το οποίο προηγουμένως έχει απαεριωθεί και έχουν αφαιρεθεί όλες οι ουσίες από αυτό εκτίθεται σε άζωτο. Η ποσότητα του προσροφημένου αερίου μετράται σε διακριτούς λόγους σχετικής πίεσης, δηλαδή εφαρμοζόμενης πίεσης P προς την τάση κορεσμού των ατμών του αερίου P_0 , με εύρος από 0.0075 έως 0.995 σε σταθερές θερμοκρασίες. Αυξάνοντας σταδιακά την πίεση αρχικά σχηματίζεται ο κλάδος της ρόφησης και στη συνέχεια η μείωση της πίεσης σχηματίζει τον κλάδο της εκρόφησης. Τα δεδομένα αυτά αποτελούν την ισόθερμο ρόφησης. Όταν οι καμπύλες της ρόφησης και της εκρόφησης δεν συμπίπτουν, τότε παρουσιάζεται υστέρηση.

Η πλειοψηφία των ισόθερμων φυσιορόφησης μπορούν να διακριθούν σε έξι βασικές κατηγορίες, οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 3 και αναλύονται στη συνέχεια. [4]



Εικόνα 3 - Ισόθερμες φυσιορόφησης [4]

Οι ισόθερμες Τύπου I είναι πλήρως αντιστρεπτές και οι τιμές της ρόφησης προσεγγίζουν μια σταθερή τιμή καθώς η σχετική πίεση τείνει προς την τιμή 1, δηλαδή η πίεση εξισώνεται με την πίεση κορεσμού των ατμών. Ορισμένες φορές αυτού του τύπου οι ισόθερμες ονομάζονται καταχρηστικά ισόθερμες Langmuir. Τέτοιου τύπου ισόθερμες δίνουν μικροπορώδη υλικά με σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια, όπως ενεργοποιημένοι άνθρακες, μοριακά κόσκινα από ζεόλιθους και ορισμένα πορώδη οξείδια. Ο ρυθμός της προσρόφησης επηρεάζεται κυρίως από την προσβασιμότητα των μικροπόρων παρά από τη διαθέσιμη εσωτερική ειδική επιφάνεια.

Οι ισόθερμες τύπου II, επίσης αντιστρεπτές, εμφανίζονται για μη πορώδη ή μακροπορώδη προσροφητικά υλικά και αντιπροσωπεύει την ανεμπόδιστη μονοστρωματική και πολυστρωματική ρόφηση. Το σημείο B, το οποίο βρίσκεται στην αρχή του σχεδόν γραμμικού μεσαίου τμήματος της καμπύλης, σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της μονοστρωματικής ρόφησης και την μετάβαση στην πολυστρωματική.

Οι αντιστρεπτές ισόθερμες τύπου III έχουν παραβολική μορφή ως προς τον άξονα της σχετικής πίεσης και δεν εμφανίζουν κάποιο σημείο B. Τέτοιου τύπου ισόθερμες απαντώνται σπάνια με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα το σύστημα αζώτου σε πολυαιθυλένιο.

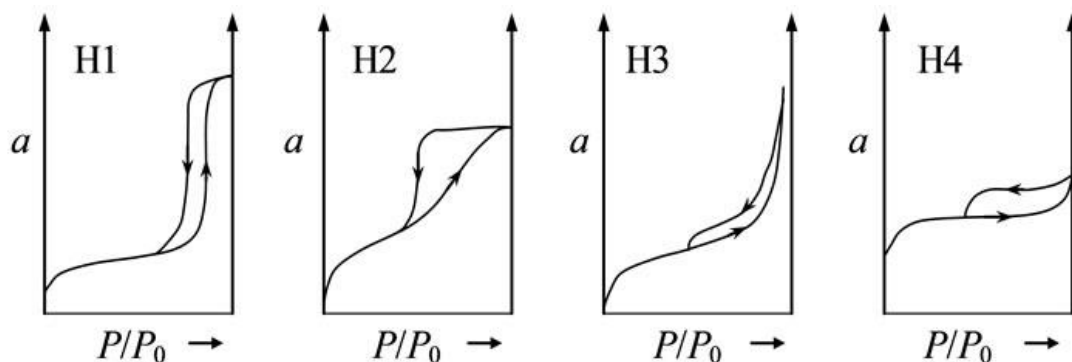
Στις ισόθερμες τύπου IV παρατηρείται βρόγχος υστέρησης, ο οποίος σχετίζεται με τη τριχοειδή συμπίκνωση που πραγματοποιείται στους μεσοπόρους καθώς και με τη περιορισμένη ροφητική ικανότητα σε υψηλές τιμές της σχετικής πίεσης. Γίνεται αντιληπτό πως το αρχικό τμήμα αυτής της ισόθερμης οφείλεται στην μονοστρωματική και πολυστρωματική ρόφηση, ακριβώς όπως του τύπου II. Πολλοί μεσοπορώδεις βιομηχανικοί προσροφητές παρουσιάζουν τέτοιου τύπου ισόθερμη.

Οι ισόθερμες τύπου V είναι αρκετά σπάνιες και συσχετίζονται με τις ισόθερμες τύπου III, όπου η αλληλεπίδραση ροφούμενου και ροφητή είναι ασθενής.

Τέλος, οι ισόθερμες τύπου VI αποτελούνται από διαδοχικά σκαλοπάτια, η κλίση των οποίων εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία. Τα σκαλοπάτια υποδεικνύουν τη διαδοχική πολυστρωματική ρόφηση σε μια ομοιόμορφη μη πορώδης επιφάνεια. Το ύψος κάθε σκαλοπατιού αντιπροσωπεύει τη μονοστρωματική χωρητικότητα κάθε στρώματος και στην πιο απλή περίπτωση το ύψος αυτό παραμένει σταθερό για δύο ή τρία στρώματα. Τα πιο χαρακτηριστικά συστήματα για αυτού του τύπου τις ισόθερμες

είναι αυτά που προκύπτουν με αργό ή κρυπτό σε γραφητοποιημένο άνθρακα σε θερμοκρασία υγρού αζώτου.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι βρόγχοι υστέρησης στη φυσιορόφηση σχετίζονται συχνά με την τριχοειδή συμπύκνωση στις μεσοπορώδεις δομές. Βέβαια, η οι καμπύλες υστέρησης μπορεί να έχουν διαφορετικές μορφές και οι κυριότερες από αυτές εμφανίζονται στην Εικόνα 4.



Εικόνα 4 - Βρόγχοι υστέρησης [4]

Δύο ακραίες περιπτώσεις αποτελούν οι H1 και H4. Στη μεν H1 εμφανίζεται ένα σχεδόν κάθετο και ύστερα παράλληλο τμήμα για ένα σημαντικό διάστημα της ρόφησης του αερίου, ενώ στη δε H4 εμφανίζεται ένα οριζόντιο και ύστερα παράλληλο τμήμα για ένα μεγάλο εύρος της σχετικής πίεσης. Οι άλλες δύο περιπτώσεις H2 και H3 μπορούν να θεωρηθούν ως ενδιάμεσες περιπτώσεις των δύο ακραίων. Ένα κοινό χαρακτηριστικό για τους βρόγχους υστέρησης είναι η εξάρτηση του απότομου τμήματος στον κλάδο της εκρόφησης. Έχει βρεθεί πως το τμήμα αυτό εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ροφούμενου αερίου και όχι από τη φύση των πόρων του ροφητικού υλικού.

Παρότι, οι βρόγχοι υστέρησης δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη δομή συγκεκριμένων πόρων.

Ο τύπος H1 σχετίζεται συχνά με πορώδη υλικά που αποτελούνται από συσσωματώματα και έχουν στενή κατανομή μεγέθους των πόρων.

Ο τύπος H2 συναντάται συνήθως σε ανόργανες γέλες οξειδίων και σε γυάλινους πόρους αλλά σε αυτά τα συστήματα η κατανομή μεγέθους και το σχήμα των πόρων δεν είναι καλά ορισμένο.

Ο τύπος H3 δεν εμφανίζει κανέναν περιορισμό στην προσρόφηση σε υψηλές τιμές της σχετικής πίεσης και συνήθως περιγράφει συσσωματώματα σωματιδίων σε σχήμα πλάκας.

Τέλος, ο τύπος H4 περιγράφει συχνά στενούς σιγμοειδής πόρους.

Ειδική επιφάνεια

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας των πορωδών υλικών έχει επικρατήσει τις περισσότερες φορές να γίνεται αξιοποιώντας τη μέθοδο ρόφησης των Brunauer – Emmett – Teller (BET). Πιο συγκεκριμένα, η ακόλουθη γραμμική μορφή της εξίσωσης BET χρησιμοποιείται για τους υπολογισμούς.

$$\frac{p}{n^a * (p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a * C} + \frac{(C - 1) * p}{n_m^a * C * p^o}$$

Όπου: n^a είναι η ποσότητα που έχει ροφηθεί στη σχετική πίεση, n_m^a η μονοστρωματική χωρητικότητα και η C εξαρτάται εκθετικά από την ενθαλπία της ρόφησης στο πρώτο ροφητικό στρώμα.

Σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση, μπορεί να εξαχθεί γραμμική σχέση αν στους δύο άξονες τοποθετηθεί το $\frac{p}{n^a * (p^o - p)}$ και το p/p^o (διάγραμμα BET). Από το διάγραμμα αυτό μπορεί να εξαχθεί η τιμή του n_m^a , όμως η γραμμική περιοχή του διαγράμματος είναι περιορισμένη στην ισόθερμο καμπύλη, συνήθως όχι πάνω από το $p/p^o \approx 0,3$.

Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας A_s , γνωστή και ως επιφάνεια BET, από το n_m^a . Για τον υπολογισμό αυτό απαιτείται η γνώση της μέσης επιφάνειας a_m , που καταλαμβάνει κάθε ροφημένο μόριο σε ένα συμπληρωμένο μονοστρωματικό επίπεδο. Έτσι, προκύπτουν οι εξής δύο εξισώσεις:

$$A_s(BET) = n_m^a * L * a_m \text{ και}$$

$$\alpha_s(BET) = A_s(BET)/m$$

Όπου: $A_s(BET)$ και $\alpha_s(BET)$ είναι η ολική και η ανηγμένη ειδική επιφάνεια αντίστοιχα του ροφητικού, m είναι η μάζα του και L η σταθερά Avogadro.

Το άζωτο θεωρείται ως το πλέον κατάλληλο αέριο ως ροφητικό για τον καθορισμό της ειδικής επιφάνειας και συχνά γίνεται η υπόθεση πως η μονοστρωματική διάταξη έχει πολύ συνεκτική διευθέτηση, δίνοντας $\alpha_m(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ στους 77 K.

Χρησιμοποιώντας αυτή την τιμή της μέσης επιφάνειας για τους υπολογισμούς της ειδικής επιφάνειας, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για πληθώρα ροφητικών υλικών βρίσκονται σε απόκλιση περίπου 20% από την πραγματική τιμή. Προφανώς αυτές οι διαφορές μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική τιμή του a_m για κάθε πορώδες υλικό. Συνεπώς, το ιδανικό είναι ο υπολογισμός του a_m κάθε φορά για μεγαλύτερη ακρίβεια.

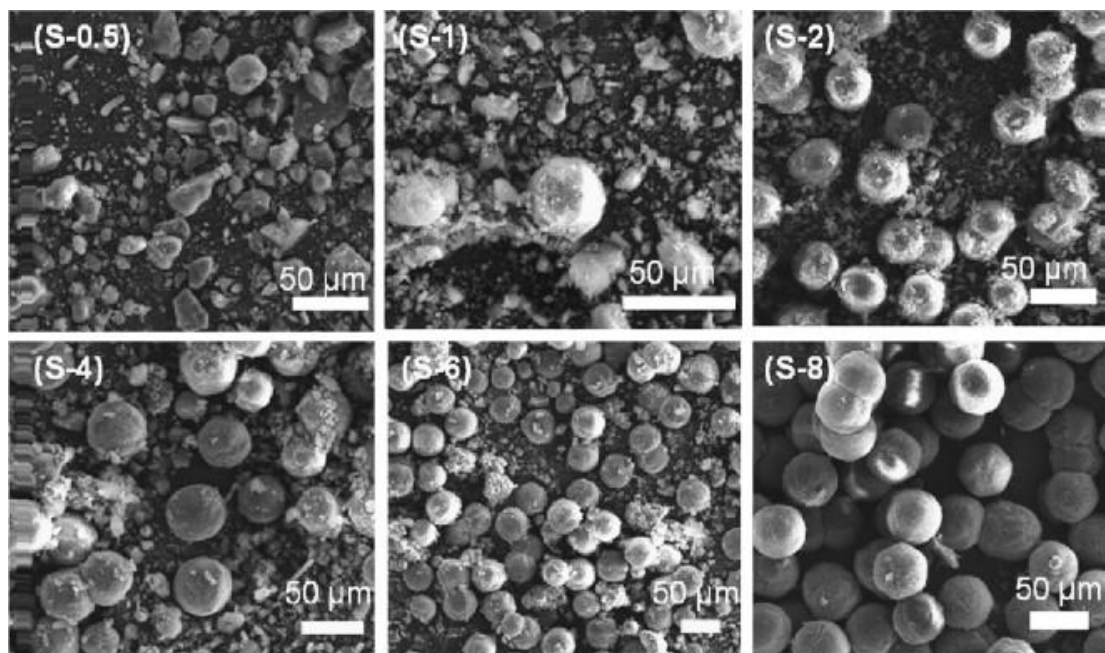
Για την εξαγωγή ικανοποιητικών αποτελεσμάτων πρέπει να ληφθούν μετρήσεις σε τουλάχιστον τρία σημεία, ενώ το ιδανικό είναι από πέντε και πάνω στο κατάλληλο εύρος πιέσεων. Ακόμα, για να είναι η μέθοδος αξιόπιστη πρέπει να εξασφαλιστεί η μονοστρωματική και πολυστρωματική ρόφηση, χωρίς να συνοδεύεται από πλήρωση του μικροπορώδους. Πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι η μέθοδος BET δε λαμβάνει υπόψη της την πλήρωση του μικροπορώδους ή την διείσδυση σε κοιλότητες μοριακού μεγέθους. Φαινόμενα σαν κι αυτά προκαλούν παραμόρφωση της ισόθερμης καμπύλης στο τμήμα που αντιστοιχεί στην μονοστρωματική ρόφηση και όταν δεν παρατηρείται τριχοειδής συμπύκνωση, ακολουθείται πολυστρωματική ρόφηση στη σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ισόθερμης τύπου I, όμως η τιμή της ειδικής επιφάνειας που υπολογίζεται είναι λανθασμένη. [4]

1.5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy - SEM)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για να παρέχει αναλυτικά και ακριβή αποτελέσματα σχετικά με τη δομή, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων. Το SEM αποτυπώνει εικόνες μέσω της καταγραφής διαφόρων σημάτων που προέρχονται από αλληλεπιδράσεις μιας ηλεκτρονιακής δέσμης με το δείγμα. Μια δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μία πηγή ηλεκτρονίων (συχνά αποκαλούμενο ως “ηλεκτρονικό όπλο”) και εκπέμπεται από μια κεφαλή με μέγεθος από μερικά άγκιστρομ έως εκατοντάδες νανόμετρα. Η δέσμη αυτή καταλήγει στην επιφάνεια του προς ανάλυση δείγματος περνώντας μέσα από μια σειρά ηλεκτρο-μαγνητικών κατόπτρων. Η αντίδραση της κύριας δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα δημιουργεί έναν αριθμό διαφορετικών σημάτων, όπως δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που χρησιμεύουν για την τρισδιάστατη αξιολόγηση του δείγματος, οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό της σύστασης και της κρυσταλλικής δομής, χαρακτηριστικές ακτίνες X που αξιοποιούνται για την ταυτοποίηση στοιχείων και πρωτόνια που υποδεικνύουν ίχνη από τυχόν ακαθαρσίες στο δείγμα.

Το SEM δίνει εικόνες με διακριτή τρισδιάστατη δομή και με βάση κάποιους αλγορίθμους που βασίζονται στη διαφορά φωτεινότητας μπορεί να διακρίνει τους πόρους από την υπόλοιπη μάζα του υλικού. [3]

Στην επόμενη Εικόνα, παρουσιάζεται μια ανάλυση SEM σε δείγματα $AlPO_4-5$ στα οποία μεταβαλλόταν ο χρόνος της ανάπτυξης των κρυστάλλων εντός του αυτόκλειστου.



Εικόνα 5 - Εικόνα SEM από δείγματα $AlPO_4-5$ με διαφορετικούς χρόνους ανάπτυξης κρυστάλλων [5]

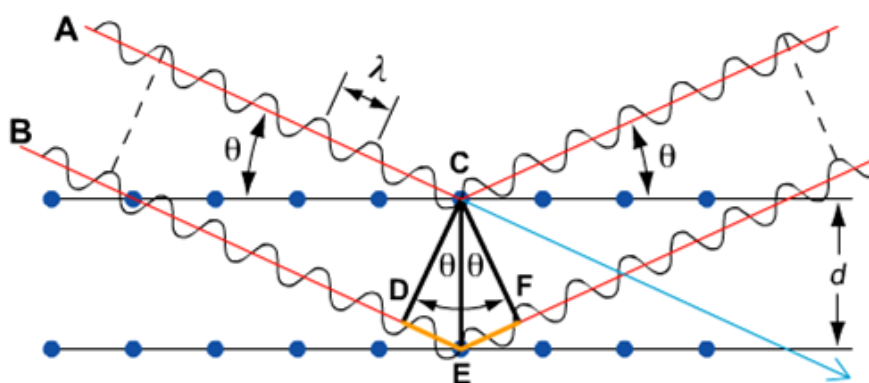
1.5.4 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την εξαγωγή πληροφοριών για την κρυσταλλικότητα ενός υλικού, με βάση την περίθλαση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Πέρα από τη δομή μπορεί να προσδιορίσει και τη σύσταση του δείγματος. Χρησιμοποιείται για στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η ύπαρξη κρυσταλλικότητας είναι πολύ σημαντική καθώς, σε αντίθεση με τα άμορφα υλικά, εμφανίζονται καλά ορισμένες ιδιότητες όπως το σημείο τήξεως, η διαλυτότητα κ.α. Ακόμα, πρόκειται για μη καταστρεπτική μέθοδο. [6]

Το 1912 ο Max von Laue ανακάλυψε ότι τα κρυσταλλικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φράγμα περίθλασης για τις ακτίνες X και να δώσουν

τριδιάστατη απεικόνιση. Περίθλαση ορίζεται ένα κυματικό φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει μια φαινομενική κάμψη και διάδοση σε νέα διεύθυνση των κυμάτων, όταν αυτά συναντούν ένα αντικείμενο. Στη συγκεκριμένη τεχνική τα κύματα είναι οι ακτίνες X, οι οποίες παράγονται από “βομβαρδισμό” ενός μετάλλου – στόχου με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια αυτά διεγείρουν τα ηλεκτρόνια του μετάλλου τα οποία αποσυνδέονται από τη μεταλλική επιφάνεια και παράγουν μονοχρωματικές ακτίνες X. Με τον όρο μονοχρωματικές περιγράφεται η ακτινοβολία με το ίδιο μήκος κύματος. Η ενέργεια των ακτίνων X είναι αρκετά υψηλή ώστε να μπορούν να διεισδύουν στη δομή αλλά χωρίς να προκαλούν χημικές μεταβολές σε αυτή. Ακόμα, τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο και έτσι μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά και με το μέγεθος των κελιών. [7]

Σύμφωνα με τη θεώρηση του W.L. Bragg τα επίπεδα των κρυστάλλων αποτελούνται από παράλληλα διατεταγμένα άτομα. Τα κύματα που προσπίπτουν στα άτομα αυτά ανακλώνται κατοπτρικά, δηλαδή μόνο ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται. Επίσης, η γωνία πρόσπτωσης και η γωνία ανάκλασης είναι ίσες. Για να παρατηρηθεί περίθλαση πρέπει οι ανακλάσεις από τα επίπεδα του πλέγματος του ατόμου να συμβάλλουν εποικοδομητικά. Από τις ανακλώμενες ακτίνες αυτές που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι αυτές που βρίσκονται σε φάση.



Εικόνα 6 - Ανακλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση [8]

Οι ακτίνες αυτές πρέπει να ικανοποιούν το νόμο του Bragg:

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

Όπου: n ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, ότι οι παράμετροι που μπορούν να μεταβληθούν είναι το μήκος κύματος λ και η γωνία πρόσπτωσης, άρα κατ' επέκταση η θ . Η πιο συνηθισμένη τεχνική ανάλυσης ονομάζεται μέθοδος κόνεως, αφού διατηρεί σταθερό το λ (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μεταβάλλει τη γωνία πρόσπτωσης. Για τη μέθοδο αυτή εάν ο κρύσταλλος είναι μεγάλων διαστάσεων πρέπει να αλεστεί σε σκόνη, της τάξης των μερικών nm. Εάν βρίσκεται ήδη σε αυτές τις διαστάσεις δεν χρειάζεται κάποια περαιτέρω επεξεργασία. Έτσι κάθε κόκκος θα συμπεριφέρεται ως ανεξάρτητος κρύσταλλος αλλά σίγουρα θα υπάρχουν και ομάδες που θα έχουν τον ίδιο προσανατολισμό. Φυσικά, με την τυχαία διευθέτηση μόνο συγκεκριμένοι κόκκοι θα ικανοποιούν την εξίσωση Bragg κάθε φορά που θα αλλάζει η γωνία πρόσπτωσης και θα δίνουν ανάκλαση. Με τη μέθοδο αυτή έχουμε μεταβολή μεταξύ της γωνίας πρόσπτωσης και της σκεδαζόμενης δέσμης (2θ). Συνεπώς, προκύπτουν επίπεδα με κάθε δυνατό προσανατολισμό και ο γεωμετρικός τόπος των σκεδαζόμενων δεσμών είναι ένας κώνος με κορυφή το δείγμα και άνοιγμα γωνίας 4θ για καθεμιά από τις γωνίες θετικής συμβολής.

Το διάγραμμα ακτίνων X που προκύπτει από έναν ενιαίο κρύσταλλο είναι οξεία κορυφή ενώ όταν αποτελείται από πολλούς μικρούς κρυστάλλους προκύπτει φαρδύτερη κορυφή. Προφανώς όταν πρόκειται για πολύ-κρυσταλλικό υλικό δε θα προκύπτει μια μόνο κορυφή. Ανάλογα το εύρος της γραμμής και με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer υπολογίζεται το μέγεθος του κρυστάλλου.

$$t = \frac{K * \lambda}{B * \cos \theta_B}$$

Όπου: t διάμετρος κρυστάλλου, K σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου (0,89 για σφαίρα), λ μήκος κύματος ακτίνας X, B εύρος γραμμής FWHM (Full Width at Half Max) και θ_B γωνία περίθλασης Bragg.

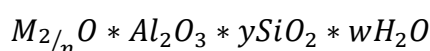
Συνοψίζοντας, λοιπόν μέσω του διαγράμματος XRD μπορούν να υπολογισθούν:

- a) η απόσταση d μεταξύ των επιπέδων του κρυστάλλου με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg
- b) το μέγεθος των κρυσταλλικών σωματιδίων με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer. [8]

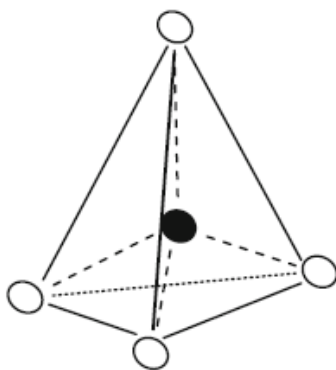
Κεφάλαιο 2^ο – Από την ανακάλυψη των ζεόλιθων στην ανάπτυξη αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών και εφαρμογές αυτών

2.1 Εισαγωγή – Ζεόλιθοι

Με τον όρο ζεόλιθοι ορίζονται τα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά τα οποία διαθέτουν πόρους και κοιλότητες μοριακών διαστάσεων. Πολλοί από αυτούς συναντώνται ως φυσικά ορυκτά αλλά υπάρχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον στη σύνθεση τεχνητών υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία ως ροφητές, καταλύτες και για ιοντο-εναλλαγή. Ο εμπειρικός χημικός τύπος που μπορεί να περιγράψει τους ζεόλιθους είναι:



Όπου: το y είναι από 2 – 200, n το σθένος του κατιόντος και το w υποδεικνύει το νερό που περιέχεται στα διάκενα του ζεόλιθου. Οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι εμφανίζουν αυξημένη κανονικότητα στη δομή και οι πόροι τους έχουν μέγεθος από 3 – 20 Å. Δομικά, προσομοιάζουν ανόργανα κρυσταλλικά πολυμερή με ένα απείρως εκτεινόμενο τρισδιάστατο και τετραεδρικό πλαίσιο. Η τετραεδρική διαμόρφωση προκύπτει από τη σύνδεση AlO_4 με SiO_4 με τη βοήθεια ατόμων οξυγόνου (γέφυρες οξυγόνου), έτσι ώστε τα άτομα οξυγόνου να βρίσκονται στις γωνίες κάθε τετραέδρου.

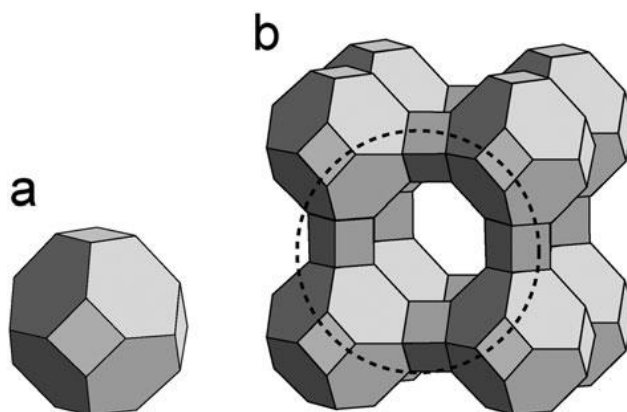


Εικόνα 7 - Τετραεδρική διαμόρφωση με τοποθέτηση μορίου Si/Al στο κέντρο & άτομα οξυγόνου στις γωνίες [9]

Όπως είναι αναμενόμενο, όταν το κεντρικό μόριο είναι Si^{4+} τα τέσσερα μόρια οξυγόνου εξισορροπούν τα φορτία και δημιουργείται ηλεκτρικά ουδέτερη δομή. Αντίθετα, όταν το κεντρικό μόριο είναι Al^{3+} τότε προκύπτει ένα αρνητικό φορτίο στο κρυσταλλικό δίκτυο. Για την εξισορρόπηση του αρνητικού αυτού φορτίου αξιοποιούνται είτε οργανικά ή ανόργανα κατιόντα που μπορεί να βρεθούν στους πόρους και τα διάκενα των υλικών. Τα κατιόντα αυτά είναι αρκετά ευκίνητα και συχνά υποβοηθούν την ιοντο-

εναλλαγή. Βέβαια, η παρουσία των κατιόντων αυτών αυξάνει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και ενισχύει τον υδρόφιλο χαρακτήρα των ζεόλιθων. Στις περιπτώσεις, λοιπόν, που δεν προκύπτει ουδέτερη ηλεκτρονιακά δομή παρατηρείται προσρόφιση μορίων νερού με αποτέλεσμα την πλήρωση των πόρων των ζεόλιθων. Μια πιθανή εφαρμογή λόγω αυτής της ιδιότητας είναι η ξήρανση διαλυμάτων, όπου τα μόρια νερού συγκατατούνται ενώ τα υπόλοιπα εξέρχονται από τον ζεόλιθο. [9]

Για την πιο κατανοητή απεικόνιση της τρισδιάστατης διαμόρφωσης των ζεόλιθων συνήθως παραλείπονται τα άτομα πυριτίου και αργιλίου και παρουσιάζεται μια πιο απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση, όπως στην Εικόνα 8b. Οι ευθείες γραμμές αναπαριστούν τις γέφυρες οξυγόνου ενώ στις γωνίες βρίσκονται τοποθετημένα τα μόρια αργιλίου ή πυριτίου.



Εικόνα 8 – (a) σοδαλίτης, (b) απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση Ζεόλιθου A [10]

Η δομική μονάδα του Ζεόλιθου A ουσιαστικά είναι ο σοδαλίτης (Εικόνα 8a), ο οποίος εμφανίζει δύο επιφάνειες εισόδου, μια τετραγωνική και μια εξαγωνική. Ο σοδαλίτης μπορεί να συνδεθεί με διαφορετικούς τρόπους και έτσι να προκύψουν διάφορες δομές ζεόλιθων. Για το λόγο αυτό ο σοδαλίτης ανήκει στις δευτερεύουσες δομικές μονάδες (secondary building units – SBU's), οι οποίες όταν συνδυαστούν κατάλληλα δημιουργούν την τελική δομή των ζεόλιθων. Μέχρι το 2007 έχουν καταγραφεί 176 διαφορετικές δομές ζεόλιθων και υπεύθυνος για την καταγραφή τους είναι ο Παγκόσμιος Σύλλογος Ζεόλιθων (International Zeolite Association – IZA) [11]. Η διάκριση των ζεόλιθων με βάση το μέγεθος των πόρων είναι πολύ σημαντική και εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος του δακτυλίου, το οποίο καθορίζεται από τον αριθμό των τετραεδρικών ατόμων που σχηματίζουν την εγκάρσια διατομή των τοιχωμάτων του πόρου. Έτσι, προκύπτουν τέσσερις βασικές κατηγορίες:

- a) 8-μελείς δακτύλιοι, που δημιουργούν μικρούς πόρους με διαμέτρους 0,3 – 0,45 nm, πχ Ζεόλιθος A
- b) 10-μελείς δακτύλιοι, που δημιουργούν μεσαίους πόρους με διαμέτρους 0,45 – 0,6 nm, πχ ZSM-5
- c) 12-μελείς δακτύλιοι, που δημιουργούν μεγάλους πόρους με διαμέτρους 0,6 – 0,8 nm, πχ Ζεόλιθοι X,Y
- d) 14-μελείς δακτύλιοι, που δημιουργούν πολύ μεγάλους πόρους, πχ UTD-1 [12]

2.2 Ιστορική αναδρομή των κρυσταλλικών πορωδών υλικών

Η πρώτη αναφορά στους ζεόλιθους έγινε το 1756 από τον Σουηδό, Baron Axel Fredrik Cronstedt, ο οποίος ήταν ορυκτολόγος και χημικός ευρύτερα γνωστός ως αυτός που ανακάλυψε και ταυτοποίησε το νικέλιο. Ο πρώτος ορυκτός ζεόλιθος που ανακαλύφθηκε ήταν ο στιλβίτης, σύμφωνα με τις περιγραφές και τα χαρακτηριστικά που είχε καταγράψει. Η πιο χαρακτηριστική του ιδιότητα ήταν η διόγκωση του όταν θερμαινόταν και έτσι προήλθε και η ονομασία του ζεόλιθος, από τα συνθετικά ζέω και λίθος. Στην συνέχεια, πολλοί ακόμα φυσικοί ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν κυρίως από Σουηδούς και Γάλλους ερευνητές, χωρίς όμως να μπορέσουν να εξηγήσουν το φαινόμενο της διόγκωσης που παρατηρούσαν. Όλοι αυτοί οι φυσικοί ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν σε κοιλότητες ταμιευτήριων πετρωμάτων, όπως ο βασάλτης (basalt). Είχαν τη μορφή συσσωματωμάτων καλά ορισμένων κρυστάλλων με διαστάσεις από μερικά χιλιοστόμετρα έως εκατοστά και προέρχονταν από μαγματικά διαλύματα.

Από το 1777 μέχρι τις αρχές του 1800 είχαν ήδη γίνει γνωστές κάποιες από τις ιδιότητες των ζεόλιθων, όπως η προσρόφηση, η εναλλαγή κατιόντων και η αφυδάτωση. Παρά τις σημαντικές αυτές ιδιότητες, τα υλικά αυτά δεν παρουσίαζαν κάποια πρακτική χρήση εκείνη την περίοδο αλλά χρησίμευαν μόνο για το χαρακτηρισμό του πετρώματος στο οποίο βρέθηκαν – ηφαιστειακής προέλευσης ή μη. [12]

Το 1925 οι Weigel και Steinhoff ανέφεραν για πρώτη φορά τη χρήση των ζεόλιθων ως μοριακά κόσκινα (molecular sieves). Με τον όρο μοριακά κόσκινα ορίζονται τα πορώδη στερεά που διαθέτουν πόρους σε μέγεθος μοριακών διαστάσεων, από 0,3 – 2 nm σε διάμετρο. Έτσι, μπορούν να πραγματοποιήσουν διαχωρισμούς βάσει του σχήματος και του μεγέθους των μορίων. Τέτοιους διαχωρισμούς μπορούν να πραγματοποιήσουν οι ζεόλιθοι, οι άνθρακες και μερικά οξειδία. Στην πράξη, σήμερα, οι ζεόλιθοι αποτελούν τους κύριους εκπρόσωπους των μοριακών κοσκίων. Βέβαια,

ήταν επτά χρόνια αργότερα, το 1932, όταν ο McBain εδραίωσε τον όρο “μοριακά κόσκινα” για την περιγραφή των στερών πορωδών υλικών που χρησιμοποιούνται για μοριακούς διαχωρισμούς.

Έτσι, μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1940 είχαν καταγραφεί στη βιβλιογραφία οι ιδιότητες ιοντο-εναλλαγής, προσρόφησης, μοριακού διαχωρισμού καθώς και οι μορφολογικές ιδιότητες των ορυκτών ζεόλιθων. Επίσης, υπάρχουν και κάποιες αναφορές για σύνθεση ζεόλιθων, όπως η υδροθερμική σύνθεση του λεβυνίτη (levynite) το 1862 από τον χημικό St. Claire Deville. Βέβαια, ο ελλιπής χαρακτηρισμός και η δυσκολία για αναπαραγωγή της πειραματικής διαδικασίας δημιουργεί κάποια αβεβαιότητα για τις συνθέσεις αυτές.

Οι γνωστές μέχρι τότε ιδιότητες των ζεόλιθων προσέλκυαν το ενδιαφέρον της βιομηχανίας και για αυτό οι έρευνες για φυσικούς ζεόλιθους ενισχύθηκαν αρκετά εκείνη την περίοδο. Για τη χρήση σε βιομηχανικές αντιδράσεις η καθαρότητα των υλικών ήταν προ απαιτούμενη όμως οι ποσότητες δεν επαρκούσαν για να καλύψουν τη ζήτηση. Πράγματι βρέθηκαν κάποια μεγάλα κοιτάσματα σε χώρες όπως η Ιαπωνία, η Ιταλία, η Αμερική κ.α, κυρίως κοντά σε ηφαιστιογενείς περιοχές. Έγινε γρήγορα κατανοητό, ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν ασυνέχειες στη σύστασή τους ή έλλειψη καθαρότητας και για αυτό δεν ήταν ιδιαίτερη αποτελεσματική η χρήση τους ως ροφητές σε βιομηχανικές διεργασίες.

Αυτός ήταν και ο λόγος για τον οποίο στα μέσα του 1930 ξεκίνησε το πρωτοποριακό έργο του Richard M. Barrer πάνω στη σύνθεση ζεόλιθων και τις εφαρμογές τους στη ρόφηση. Αρχικά, το 1945 πραγματοποίησε την πρώτη κατηγοριοποίηση των έως τότε γνωστών ζεόλιθων με βάση το μοριακό τους μέγεθος, ενώ το 1948 σημειώνεται η πρώτη διαπιστευμένη σύνθεση ζεόλιθων. Οι δημοσιεύσεις του υποδεικνύουν τη σύνθεση του ανάλογου του ορυκτού μορδενίτη (mordenite) καθώς και μιας νέας δομής, η οποία αργότερα αναγνωρίστηκε ως η δομή KFI. Στις συνθέσεις του Barrer ήταν χαρακτηριστικές οι υψηλές θερμοκρασίες που εφάρμοσε, 200 °C και μεγαλύτερες. Την ίδια περίοδο, η έρευνα του Barrer οδήγησε τον Robert M. Milton από την Linde, μέλος του ομίλου Union Carbide, να μελετήσει τους ζεόλιθους με σκοπό τον διαχωρισμό και εξυγениσμό του αέρα. Το έργο του Milton απέφερε ένα σημαντικό αριθμό βιομηχανικών ζεόλιθων, όπως τους ζεόλιθους A, X και Y, και η Union Carbide προχώρησε στην εμπορική εκμετάλλευση αυτών των υλικών. Έτσι, το 1959

εμφανίστηκε για πρώτη φορά η διεργασία ISOSIV, η οποία διαχώριζε τις κανονικές ισοπαραφίνες με τη βοήθεια του ζεόλιθου A υποκατεστημένο από Ca^{2+} . Το 1962 η Mobil Oil χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον συνθετικό ζεόλιθο X ως καταλύτη για να πραγματοποιήσει πυρόλυση (cracking) στους υδρογονάνθρακες. Μέχρι το 2008 έχει υπολογιστεί ότι έχουν χρησιμοποιηθεί περίπου 367.000 τόνοι ζεόλιθου Y για την πραγματοποίηση καταλυτικής πυρόλυσης. [12, 13]

Για την περαιτέρω εξέλιξη των ζεόλιθων βασίστηκαν στην αυξημένη συγκέντρωση πυριτίου σε σχέση με το αργίλιο. Στη γενική περίπτωση όταν ο λόγος Si/Al αυξανόταν τότε παρατηρούσαν αυξημένη θερμική σταθερότητα και υδρόφοβη δομή. Τέτοιου τύπου ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό οργανικών μορίων από υδατικά ρεύματα και για να καταλύουν αντιδράσεις παρουσία νερού. Ακόμα, η συγκέντρωση κατιόντων μειωνόταν και υπήρχε μειωμένη ικανότητα ιοντο-εναλλαγής. Αντίθετα, όταν ο λόγος Si/Al έπαιρνε χαμηλές τιμές τότε προέκυπτε υψηλά υδρόφιλο υλικό. Οι έρευνες αυτές οδήγησαν στη δημιουργία υλικών ακόμα και χωρίς καθόλου αργίλιο, όπως ο σιλικαλίτης (silicalite).

Παράλληλα με τις προσπάθειες για αύξηση του ποσοστού του πυριτίου στις δομές των ζεόλιθων πραγματοποιούταν και έρευνα για τη δημιουργία μοριακών ηθμών στους οποίους το πυρίτιο θα έχει υποκατασταθεί από κάποιο άλλο στοιχείο. [14]

Το 1982, ανακοινώθηκε μια σημαντική ανακάλυψη από τον Wilson και τους συνεργάτες του στα εργαστήρια της Union Carbide. Αυτή δεν ήταν άλλη από τη δημιουργία των αργιλοφωσφορικών (Aluminophosphates – AIPO's) μοριακών ηθμών, δηλαδή δομές οι οποίες αποτελούνταν από αργίλιο και φώσφορο αυτή τη φορά.

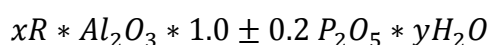
2.3 Δομή και ιδιότητες αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών

Η επιτυχής αντικατάσταση του πυριτίου από το φώσφορο ήταν αποτέλεσμα μακροχρόνιας έρευνας και η παρακάτω σύγκριση θα βοηθήσει να αναδειχθούν τα κύρια σημεία της επιτυχίας αυτής.

- Τα μόρια του Al^{3+} και του P^{5+} (0,28 Å) έχουν παρόμοια ατομική ακτίνα με αυτή του πυριτίου (0,26 Å)
- Τα μόρια του Al^{3+} και του P^{5+} προσανατολίζονται κυρίως τετραεδρικά με τα άτομα του οξυγόνου
- Τα $AlPO_3$'s και το SiO_2 (δομή quartz) έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων [15]

Τα υλικά αυτά ανήκουν επίσης στα μικροπορώδη αφού οι δομές που έχουν αναπτυχθεί έχουν πόρους μέχρι 2 nm. Η δομή τους εμφανίζεται στα ίδια πρότυπα με αυτή των ζεόλιθων, με τη διαφορά ότι το τρισδιάστατο και τετραεδρικό δίκτυο αυτή τη φορά αποτελείται από εναλλασσόμενα μόρια Al^{3+} και P^{5+} συνδεδεμένα με τη βοήθεια μορίων οξυγόνου. Επίσης, οι δεσμοί Al-O-Al δεν εμφανίζονται, σύμφωνα με τον νόμο του Löwenstein, καθώς και οι δεσμοί P-O-P, οι οποίοι οδηγούν σε όμοιους δακτυλίους στη δομή. [12, 16]

Το ιδιαίτερο γνώρισμα των $AlPO_3$'s είναι η σταθερή και ίση με τη μονάδα αναλογία του αργιλίου προς τον φώσφορο ($Al/P = 1$). Ο σταθερός αυτός λόγος παράγει υλικά τα οποία δεν έχουν ηλεκτρικές φορτίσεις – ουδέτερες δομές (neutral frameworks). Αυτό σημαίνει πως δεν έχουν τη δυνατότητα να εναλλάσσουν κατιόντα ή ανιόντα. Ο γενικός μοριακός τύπος που μπορεί να περιγράψει τους αργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς είναι:

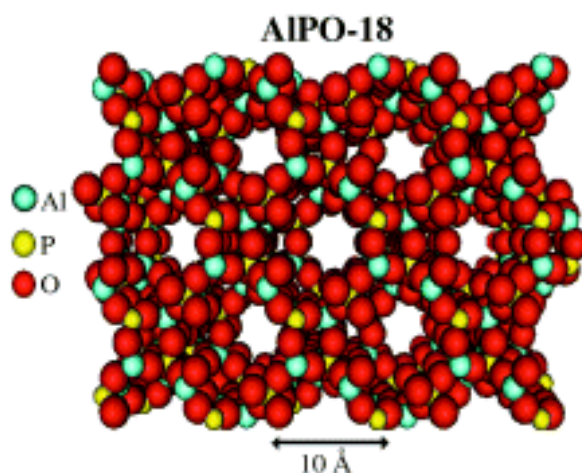


Όπου R είναι μια αμίνη ή τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας, που χρησιμοποιείται ως οργανικός μορφοποιητής πλέγματος (Structure Directing Agent – SDA).

Ακόμα, γίνεται φανερή η ισομοριακή ποσότητα αργιλίου και φωσφόρου που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των $AlPO_3$'s. [13]

Για την περιγραφή των $AlPO_3$'s χρησιμοποιείται ο γενικός χημικός τύπος $AlPO_n$, όπου το n είναι χαρακτηριστικό για κάθε διαφορετική δομή. Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται το $AlPO_{18}$, στο οποίο οι πόροι δημιουργούνται από 8-μελείς δακτυλίους και ανήκει

στα υλικά με τοπολογία AEI. Γίνεται λοιπόν καλύτερα κατανοητή η εναλλαγή των μορίων Al^{3+} και P^{5+} καθώς και οι γέφυρες οξυγόνου που συγκρατούν το όλο δίκτυο.



Εικόνα 9 - AIPO-18 με τοπολογία AEI [17]

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί 53 διαφορετικές δομές αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών, από τις οποίες οι 18 είναι ανάλογα των ζεόλιθων. Για την κατηγοριοποίηση των AIPO υπεύθυνη είναι και πάλι η IZA, στην οποία αναφέρονται όλες οι καινούριες δομές αλλά και αυτές που είναι ανάλογα των αργιλοπυριτικών δομών.

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των AIPO's είναι οι εξής:

- Ουδέτερο δίκτυο ($Al/P=1$) το οποίο δεν δημιουργεί όξινες θέσεις, συνεπώς είναι μειωμένη η δυνατότητα ιοντο-εναλλαγής καθώς και οι όξινες καταλυτικές ιδιότητες
- Ασθενώς υδρόφιλες δομές
- Αυξημένες ροφητικές ιδιότητες, μετά την απομάκρυνση του οργανικού υποστρώματος (SDA)
- Εξαιρετική θερμική σταθερότητα, μέχρι 1000 °C σε θερμότητα και μέχρι 600 °C σε ατμούς
- Μεγάλη ελαστικότητα κατά μήκος των δεσμών και των γωνιών των δεσμών
- Μεγάλη ποικιλομορφία στις δομές και μεγάλο εύρος στο μέγεθος και τον όγκο των πόρων [13, 14]

2.4 Μεταλλικά υποκατεστημένα αργιλοφωσφορικά υλικά

Ύστερα από τέσσερα χρόνια από την ανακάλυψη των AIPO's, το 1986, έγιναν οι πρώτες αναφορές για την ενσωμάτωση μεταλλικών στοιχείων στις δομές αυτές. Εκείνη την περίοδο περίπου 13 μέταλλα ενσωματώθηκαν στα AIPO's μερικά από τα οποία είναι: Li, Be, B, Mg, Si, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Ge and As. Φυσικά, αυτή ήταν μόνο η αρχή για την ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας υλικών, τα μεταλλικά υποκατεστημένα AIPO's ή MeAPO's όπως είναι ευρύτερα γνωστά.

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες μεταλλικών υποκαταστάσεων που μπορούν να πραγματοποιηθούν:

- 1) Μονοσθενή, δισθενή και τρισθενή στοιχεία (Me^{1+} , Me^{2+} , Me^{3+}) υποκαθιστούν το Al^{3+} , σχηματίζοντας Me-O-P δεσμούς
- 2) Στοιχεία με σθένος $4+$ και $5+$ υποκαθιστούν το P^{5+} , σχηματίζοντας Me-O-Al δεσμούς
- 3) Το πυρίτιο (Si^{4+}) είναι το μόνο στοιχείο το οποίο μπορεί να υποκαταστήσει το Al^{3+} ή/και το P^{5+} , σχηματίζοντας τα SAPO's [18]

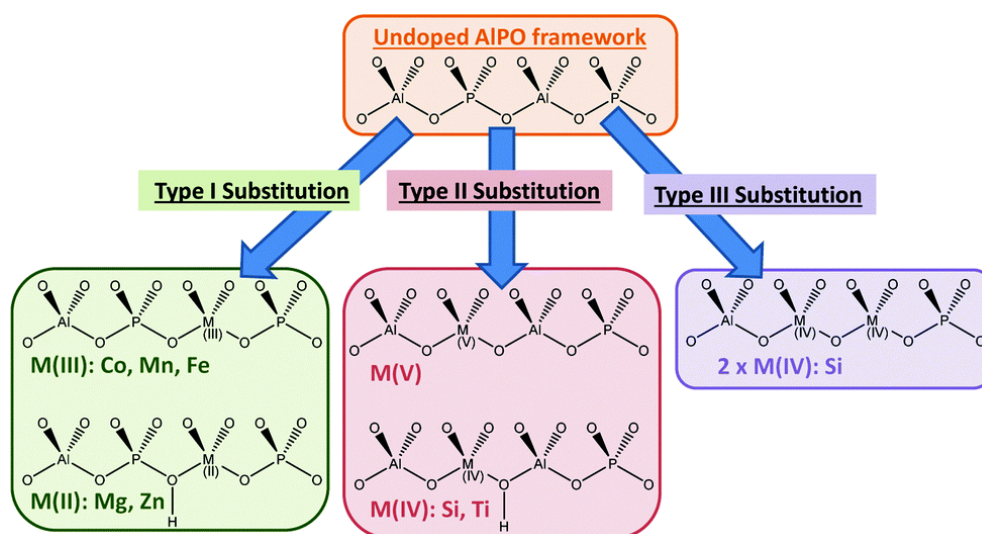
Είναι λογικό η ενσωμάτωση μετάλλων να προκαλέσει τροποποιήσεις στη διαμόρφωση των υλικών αυτών. Αρχικά, η ενσωμάτωση στοιχείων μετάπτωσης στο δίκτυο των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών μπορεί να προκαλέσει αύξηση του όγκου των μοριακών κελιών υποθέτοντας πως η συμμετρία παραμένει σταθερή. Βέβαια, κάποιες φορές η προσαύξηση αυτή μπορεί να είναι πολύ μικρή και να θεωρηθεί αμελητέα, στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος.

Η πιο σημαντική τροποποίηση που μπορεί να πραγματοποιηθεί στα MeAPO's είναι η εμφάνιση αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό μπορεί να συμβεί σε δύο περιπτώσεις: α) υποκατάσταση του Al^{3+} από μονοσθενή ή δισθενή μέταλλα και β) υποκατάσταση του P^{5+} από τετρασθενή μέταλλα. Οι υποκαταστάσεις αυτές οδηγούν σε πλεόνασμα αρνητικού φορτίου το οποίο όμως πρέπει να εξισορροπηθεί. Για την εξισορρόπηση των φορτίων αυτών αξιοποιούνται τα κατιόντα που βρίσκονται στο οργανικό υπόστρωμα. Τα ευκίνητα αυτά κατιόντα αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο και παράλληλα δημιουργούν όξινες θέσεις (acidic sites) στη δομή του AIPO. Με την ενσωμάτωση αυτών των μετάλλων, λοιπόν, οι καταλύτες αποκτούν όξινες ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για όξινες-καταλυτικές αντιδράσεις. Ακόμα, οι μετακινήσεις των ιόντων αυτών ενισχύουν τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις με αποτέλεσμα τα μόρια του

νερού να έλκονται στο εσωτερικό των πόρων και να προσροφώνται. Έτσι προκύπτουν υδρόφιλες δομές και η ιδιότητα ιοντο-εναλλαγής ενισχύεται. [12]

Ιδιαίτερη περίπτωση αποτελεί το πυρίτιο το οποίο με βάση τα παραπάνω, μπορεί να δημιουργήσει όξινες θέσεις στο αργιλοφωσφορικό μοριακό ηθμό, υποκαθιστώντας τον P^{5+} αλλά μπορεί να υποκαταστήσει ταυτόχρονα και μόρια Al^{3+} . Ο μηχανισμός δημιουργίας του αρνητικού φορτίου ονομάζεται SM2 και περιλαμβάνει την υποκατάσταση του P^{5+} από το Si^{4+} . Ο μηχανισμός υποκατάστασης του Al^{3+} ονομάζεται SM1, αλλά ενεργειακά δεν ευνοείται και δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικά. Ο τρίτος μηχανισμός, SM3, περιλαμβάνει την ταυτόχρονη υποκατάσταση του P^{5+} και του Al^{3+} . Εάν η διπλή υποκατάσταση είναι ισόποση, τότε η δομή που θα προκύψει θα είναι και πάλι ουδέτερη με αποτέλεσμα το SAPO να μην εμφανίζει καμία από τις προαναφερθείσες ιδιότητες. Οι δομές αυτές ονομάζονται silicon islands και προσομοιάζουν τη διαμόρφωση των σιλικαλιτών. [19]

Οι τρεις κατηγορίες μεταλλικών υποκαταστάσεων μπορούν να γίνει καλύτερα αντιληπτές με τη βοήθεια της Εικόνας 10.



Εικόνα 10 - Κατηγορίες υποκατάστασης αργιλίου και φωσφόρου από μέταλλα [20]

Όσον αφορά τα SAPO's εμφανίζουν και αυτά μεγάλη ποικιλομορφία ως προς τις δομές και τη σύσταση με αποτέλεσμα να έχουν αναφερθεί 16 διαφορετικές μικροπορώδεις δομές, 8 από τις οποίες ήταν άγνωστες μέχρι τότε. Ακόμα, παρουσιάζουν και αυτά εξαιρετική θερμική σταθερότητα.

Τα MeAPO's συγκρινόμενα με τις υπόλοιπες δομές, εμφανίζουν ελαφρώς μειωμένη θερμική σταθερότητα. [13]

2.5 Μέθοδοι σύνθεσης AIPO

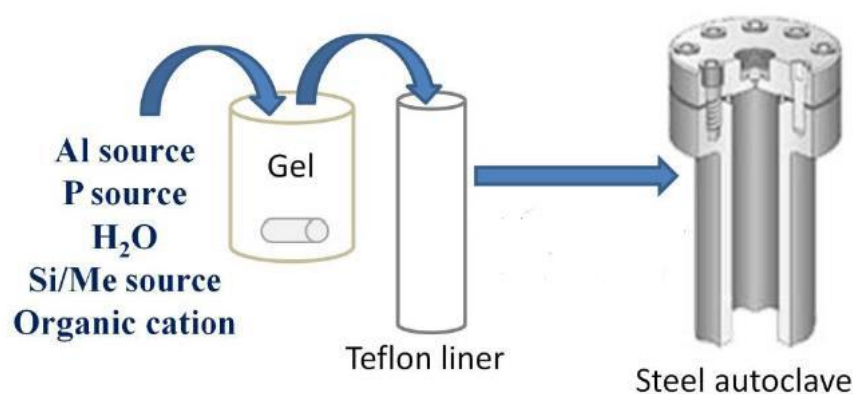
Η κρυστάλλωση των πορωδών αργιλοφωσφορικών υλικών πραγματοποιείται από ένα ένυδρο πρόδρομο μίγμα, στο οποίο καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει ο έλεγχος της μοριακής αναλογίας καθώς και ο τύπος των αντιδρώντων. Στη διεργασία της σύνθεσης συμμετέχουν και άλλοι παράγοντες όπως ο χρόνος ωρίμανσης και η θερμοκρασία.

2.5.1 Υδροθερμική μέθοδος

Η συμβατική μέθοδος για τη σύνθεση των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών βασίζεται σε αυτή που χρησιμοποίησε πρώτος ο R. Milton για την παρασκευή των συνθετικών ζεόλιθων και ονομάζεται υδροθερμική. Η διαδικασία σύνθεσης μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες μέχρι μέρες και η θερμοκρασία σύνθεσης κυμαίνεται από 100 – 250 °C. Το πρόδρομο διάλυμα στην ουσία αποτελείται από μια ένυδρη γέλη, στην οποία περιέχονται οι πηγές αλουμινίου, φωσφόρου καθώς και ένας οργανικός μορφοποιητής πλέγματος (structure directing agent), συνήθως κάποια οργανική τασιερνεργός ένωση. Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι αμίνες ή τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα. Η ρύθμιση του pH είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη υδροθερμική σύνθεση και διαφέρει ανάλογα τη δομή που πρόκειται να παρασκευαστεί. Συνήθως η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 3 – 10. Για τη σύνθεση των AIPO's οι κύριες πηγές αλουμινίου που έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς είναι ο ψευδο-μποεμίτης (pseudoboehmite) και το ισοπροποξείδιο του αργιλίου (aluminum isopropoxide). Αντίστοιχα, για το φώσφορο είναι το ορθοφωσφορικό οξύ (orthophosphoric acid). Για τη σύνθεση των SAPO's έχουν χρησιμοποιηθεί όλες οι δυνατές μορφές πυριτίου, όπως κολλοειδής, ιζηματοειδής (precipitated) και πυρογενική (pyrogenic / fumed). Η δημιουργία MeAPO's περιλαμβάνει την προσθήκη ενός υδατοδιαλυτού άλατος στο αντιδρών μίγμα. [15, 21]

Η μέθοδος σύνθεσης των AlPO_4 's αποτελείται από τα εξής στάδια:

- 1) Εξουδετέρωση της πρόδρομης ένωσης αργιλίου, η οποία έχει διασπαρεί σε νερό, από μια κατά προσέγγιση ισομοριακή ποσότητα φωσφορικού οξέος ώστε να προκύψει η γέλη AlPO_4
- 2) Ωρίμανση της δραστικής γέλης, υπό συνεχή ανάδευση (aging)
- 3) Προσθήκη της κατάλληλης οργανικής ένωσης και δημιουργία του πρόδρομου διαλύματος (precursor solution)
- 4) Ωρίμανση του πρόδρομου διαλύματος, εάν κρίνεται απαραίτητο
- 5) Υδροθερμική κατεργασία του διαλύματος εντός αυτοκλείστου, σε αυτογενείς πιέσεις [22]



Εικόνα 11 - Σχηματική αναπαράσταση υδροθερμικής σύνθεσης [23]

2.5.2 Σύνθεση με μικροκύματα

Μια νέα και πρωτοποριακή τεχνική έχει εφαρμοσθεί σε αρκετές περιπτώσεις, σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία [24-26], για τη σύνθεση αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την υδροθερμική σύνθεση με την αξιοποίηση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων (microwave radiation). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο μικρότερος χρόνος που απαιτείται για το σχηματισμό των κρυσταλλικών πορωδών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, ο χρόνος κρυστάλλωσης μειώνεται από μέρες σε μερικά λεπτά δίνοντας έτσι τη δυνατότητα για τη σύνθεση πολλών υλικών σε μικρό χρονικό διάστημα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση των MnAPO-5 και MnSAPO-5 , η οποία επιτελείται σε τριάντα μόλις λεπτά. Μια πιθανή εξήγηση για την επιτάχυνση της σύνθεσης του AlPO_4-5 βασίζεται στο ότι τα μικροκύματα καταστρέφουν τις γέφυρες υδρογόνου που υπάρχουν στα μόρια νερού.

Έτσι πραγματοποιείται τάχιστα διάλυση της γέλης και σχηματίζονται οι δομικές μονάδες Al-O-P. Ο σχηματισμός του πρώτου μεγάλου κρυστάλλου $\text{AlPO}_4\text{-5}$ πραγματοποιείται μόλις μετά από 60 δευτερόλεπτα. Ακόμα, ένα πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η αυξημένη καθαρότητας φάσης. Ουσιαστικά, δεν παρατηρείται ο σχηματισμός ενδιάμεσων φάσεων αφού η σύνθεση ωθείται ταχύτατα προς το σχηματισμό της δομής AlPO. Τέλος, μια ιδιότητα πολύ σημαντική για την εφαρμογή των AlPO's ως ροφητές είναι η δημιουργία σωματιδίων με στενή κατανομή μεγέθους (narrow particle size distribution). Έτσι, τα μοριακά κόσκινα που συντίθενται με μικροκύματα έχουν όλα παραπλήσιες διαστάσεις και μεγέθη πόρων με αποτέλεσμα να εμφανίζουν και τις ίδιες ιδιότητες κατά τη ρόφηση. Μια επιπλέον σημαντική ιδιότητα της σύνθεσης με μικροκύματα είναι πως η θέρμανση πραγματοποιείται με ακτινοβολία και είναι συνεχής. Δεν επηρεάζεται από το πάχος, το είδος του υλικού και άλλους παράγοντες που υπεισέρχονται στην μεταφορά θερμότητας με συναγωγή. [19, 21]

2.6 Ρόλος του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος

Όπως έχει αναφερθεί και στις προηγούμενες παραγράφους ο οργανικός μορφοποιητής πλέγματος (Structure Directing Agent – SDA) είναι συνήθως μια αμίνη ή ένα τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας. Η χρησιμότητα αυτού του αντιδραστηρίου έγκειται στο σχηματισμό του πορώδους στο κρυσταλλικό υλικό, ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί για όλες τις εφαρμογές που αναφέρθηκαν προηγουμένως και απαιτούν το μικροπορώδες δίκτυο των AlPO's.

Στην αρχή, υπήρχε η άποψη πως λειτουργούσαν μόνο ως πληρωτικά (space fillers) μεταξύ των δομικών κελιών Al-O-P που δημιουργούνται στις διάφορες δομές. Αυτή η ιδέα αναθεωρήθηκε όταν διαπιστώθηκε πως διαφορετικοί μορφοποιητές μπορούν να παράγουν το ίδιο υλικό, πχ το $\text{AlPO}_4\text{-5}$ συντίθεται από 25 διαφορετικούς μορφοποιητές, αλλά και ο ίδιος μορφοποιητής μπορεί να παράγει διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, πχ η δι-προπυλαμίνη [di-n-propylamine (Pr_2NH)] μπορεί να συνθέσει τουλάχιστον δέκα διαφορετικά AlPO's: $\text{AlPO}_4\text{-11}$, -31, -39, -41, -43, -46, -47, -50. Έτσι, έγινε κατανοητό πως ο οργανικός μορφοποιητής εμφανίζει κάποια αλληλεπίδραση και με το υπόλοιπο πλέγμα το οποίο αναπτύσσεται. Η ιδιότητα αυτή εισήγαγε την ιδέα ότι οι μορφοποιητές έχουν την ιδιότητα σχηματισμού δομής (structure-directing effect) και είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία πολλών κελιών νανοκλίμακας. Μια τρίτη προσέγγιση αφορά την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ

μορφοποιητή και πλέγματος κατά τη σύνθεση του κρυσταλλικού πλέγματος (true templating). [19, 21, 27]

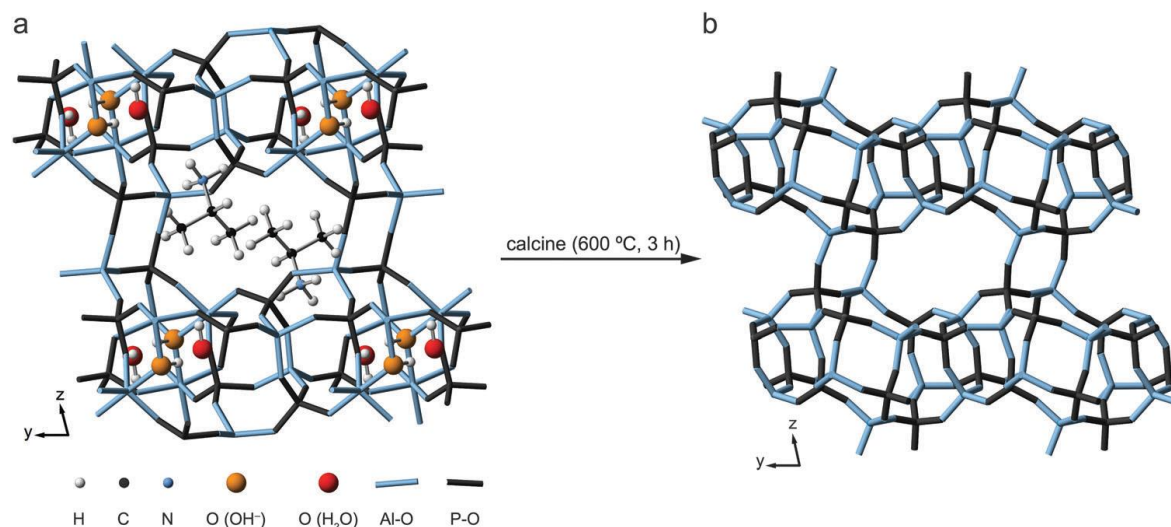
Παρά τις τρεις προηγούμενες προσεγγίσεις ακόμα και σήμερα δεν είναι απολύτως κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο ο οργανικός μορφοποιητής πλέγματος εξασφαλίζει το μικροπορώδες των δομών. Μια προσπάθεια ορισμού της μορφοποίησης (templating) έχει δοθεί από τους Lok et al και περιγράφεται ως: “το φαινόμενο που πραγματοποιείται κατά τη γελοποίηση (gelation) ή την πυρήνωση και στο οποίο τα οργανικά μόρια οργανώνουν τα τετράεδρα στον κατάλληλο γεωμετρικό προσανατολισμό ώστε να σχηματιστούν το αρχικό δομικό κελί για τη δομή που συντίθεται”. [28, 29]

Υπάρχουν πολλές αναφορές που παρουσιάζουν πως η αύξηση της συγκέντρωσης του μορφοποιητή ευνοεί τη δημιουργία της αποκλειστικά κρυσταλλικής φάσης του AIPO. Για παράδειγμα έχει βρεθεί για το AIPO₄₋₅ πως χρησιμοποιώντας συντελεστές μοριακών αναλογιών του αντιδρώντος μίγματος σε αμίνη $\chi = 1, 1,25, 1,50$ και $1,75$ ο χρόνος για τη σύνθεση κρυσταλλικού προϊόντος σε ποσοστό 100% είναι 180, 120, 90 και 45 λεπτά, αντίστοιχα. Ακόμα, κρίνεται πολύ σημαντική η χημεία της γέλης αφού ο μορφοποιητής φαίνεται να λειτουργεί μόνο σε ένα συγκεκριμένο εύρος pH. [30]

Δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες που προσφέρει ο οργανικός μορφοποιητής στη δομή των AIPO's είναι η αυξημένη θερμοδυναμική σταθερότητα του σύνθετου πλέγματος/οργανικού μορφοποιητή καθώς και η εξισορρόπηση των φορτίων σε ανιονικά πλέγματα.[28]

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται στην απομάκρυνση του μορφοποιητή από τη κρυσταλλικό πλέγμα αφού αυτό έχει σχηματιστεί, διότι μπορεί να προκληθεί κατάρρευση της δομής. Η πιο συνηθισμένη τεχνική περιλαμβάνει την πύρωση (calcination) της δομής σε υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να μπορέσει το οργανικό υπόστρωμα να εξέλθει από την κρυσταλλική δομή αλλά πρέπει να μην υπερβαίνει και τη θερμοκρασιακή αντοχή του AIPO, γεγονός που θα οδηγούσε στην καταστροφή της δομής. Παράλληλα, αφαιρούνται και όποια μόρια νερού υπάρχουν εγκλωβισμένα εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Στην Εικόνα 13a παρουσιάζεται το παράδειγμα του AIPO-14, το οποίο περιέχει ως οργανικό μορφοποιητή ισοπροπυλαμμώνιο (isopropylammonium) και

μόρια νερού, ενώ στην Εικόνα 13b αφού πραγματοποιηθεί το calcination στους 600 °C παράγεται μια ουδέτερη και καθαρά τετραεδρική πορώδης δομή. [31, 32]



Εικόνα 12 – (a) AIPO-14 που περιέχει SDA και μόρια νερού, (b) ουδέτερη και πορώδης δομή ύστερα από το calcination [31]

Μια εναλλακτική τεχνική, πιο ήπια σε σχέση με την πύρωση, περιλαμβάνει τη χρήση διαλυτών για την απομάκρυνση του οργανικού μορφοποιητή. Βέβαια, για να χρησιμοποιηθεί η τεχνική αυτή θα πρέπει ο μορφοποιητής να μην είναι ισχυρά συνδεδεμένος με το πλέγμα. Μερικοί από τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι τα μίγματα υδροχλωρίου-μεθανόλης, οξικό οξύ-αιθανόλης, οξικού νατρίου-μεθανόλης. [32]

2.7 Μηχανισμός πυρήνωσης και κρυστάλλωσης

Η κατανόηση των μηχανισμών που σχηματίζουν τα κρυσταλλικά πορώδη υλικά, όπως οι αργιλοφωσφορικοί μοριακοί ηθμοί, είναι πάρα πολύ σημαντική γιατί έτσι θα μπορέσει να γίνει καλύτερα κατανοητή η σύνθεση και ο σχεδιασμός νέων υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Μερικές από τις ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές είναι η κρυσταλλική τελειότητα, το κρυσταλλικό μέγεθος, η κρυσταλλική συμπεριφορά και το κόστος σύνθεσης. Ο σχηματισμός των κρυστάλλων είναι μια φυσική διεργασία η οποία περιλαμβάνει πολλά διαδοχικά στάδια και στηρίζεται στις ιδιότητες του μίγματος που κρυσταλλώνεται, κυρίως την διαλυτότητα. Η κρυστάλλωση των νανοπορωδών υλικών ακολουθεί τα ίδια στάδια όπως οποιοδήποτε υλικό στο οποίο αναπτύσσεται κρυσταλλικότητα.

Όσον αφορά την κρυσταλλική τελειότητα, όλοι οι κρύσταλλοι περιέχουν εγγενείς αλλά και εξωγενείς ατέλειες. Με τον όρο ατέλειες ορίζονται οι μη περιοδικές και σαφώς ορισμένες διαταράξεις στην κρυσταλλική δομή. Όσον αφορά τις εξωγενείς ατέλειες, αυτές μπορούν να ελεγχθούν μέσω της καθαρότητας των συνθηκών σύνθεσης ενώ οι εγγενείς απαιτούν την πλήρη κατανόηση των μηχανισμών ανάπτυξης κρυσταλλικότητας και συνεπώς είναι και πιο δύσκολες. Λόγω της δομικής πολυπλοκότητας που εμφανίζει το κρυσταλλικό δίκτυο, κάθε ατέλεια μπορεί να θεωρηθεί ως μοναδική και να χαρακτηριστεί ανεξάρτητη. για να γίνει αυτό είναι απαραίτητη η μικροσκοπία, συνήθως το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission electron microscopy TEM). Άλλα φαινόμενα περιλαμβάνουν την εμφάνιση διδύμων κρυσταλλικών δομών (twin structures) καθώς και διακρυσταλλική ανάπτυξη. Αυτές οι ατέλειες εμφανίζονται κυρίως κατά το στάδιο ανάπτυξης των κρυστάλλων και συνήθως είναι αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών πορειών κρυστάλλωσης, οι οποίες είναι ενεργειακά σχεδόν ισοδύναμες. Η κατανόηση λοιπόν του μηχανισμού κρυστάλλωσης θα μπορούσε να υποδείξει το ελέγχον στάδιο, να καθορίσει τους ενεργειακούς στόχους και να προβλέψει τις αλλαγές στις συνθήκες ανάπτυξης ώστε να συντεθεί ο επιθυμητός κρύσταλλος. [33]

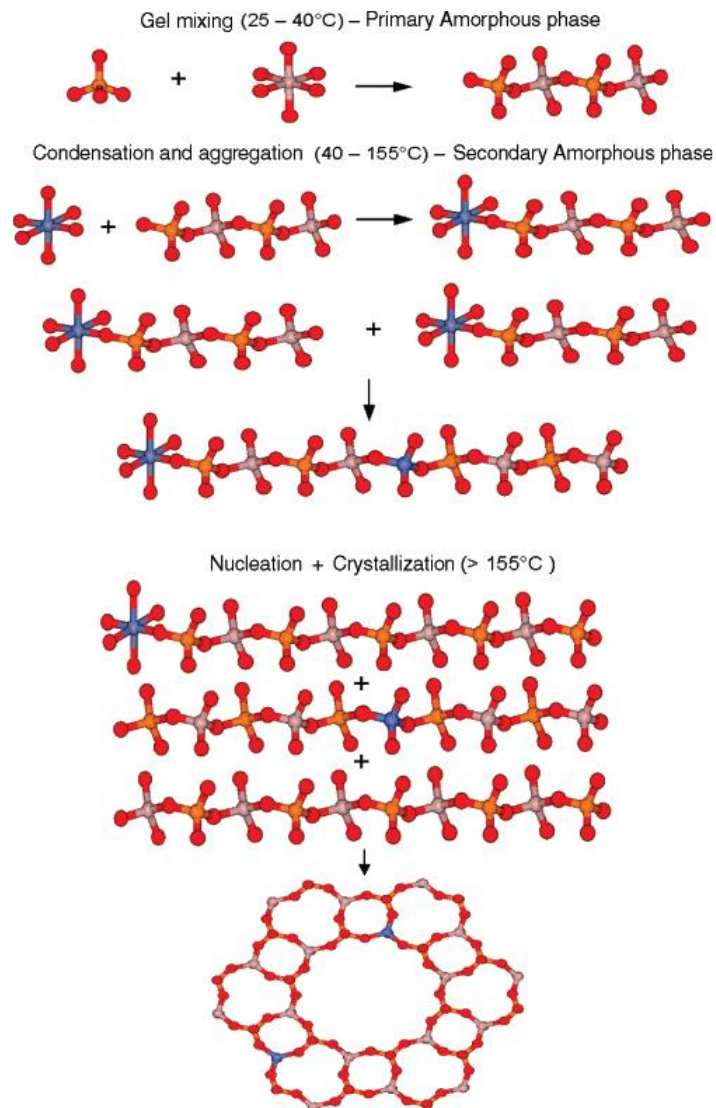
Η κρυστάλλωση από διάλυμα πραγματοποιείται μέσω διαδοχικών σταδίων τα οποία περιλαμβάνουν:

- a) την πυρήνωση της φάσης, η οποία καθορίζεται από τη σύσταση του διαλύματος
- b) την ανάπτυξη των πυρήνων σε μεγαλύτερου μεγέθους κρυστάλλους, ύστερα από την ενσωμάτωση υλικού από το διάλυμα.

Ο ρυθμός πυρήνωσης και κρυστάλλωσης εξαρτάται κυρίως από τη διαλυτότητα των αντιδρώντων στο διάλυμα, δηλαδή τον βαθμό κορεσμού.

Η σύνθεση των ζεόλιθων καθώς και των όμοιων δομικά υλικών (πχ AIPO's) είναι μια σύνθετη διεργασία και ο ρυθμός κρυστάλλωσης, ο τύπος των προϊόντων που σχηματίζονται καθώς και οι ιδιότητες των προϊόντων (πχ μορφολογία, κατανομή κρυσταλλικού μεγέθους) εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες. Μερικοί από αυτούς είναι οι συνθήκες κρυστάλλωσης, θερμοκρασία, ανάδευση, ωρίμανση της γέλης, καθώς και παράμετροι που αφορούν τη σύσταση του διαλύματος, πχ pH, συγκέντρωση νερού, συγκέντρωση οργανικού μορφοποιητή κ.α. Τα συνήθη στάδια που περιλαμβάνει η σύνθεση ενός ζεόλιθου είναι τα εξής:

- 1) Σύνθεση μίγματος από άμορφα αντιδραστήρια που περιέχουν τα επιθυμητά ιόντα για το σχηματισμό του ζεόλιθου (πχ Al, P, Si, Zn κ.α) σε βασικό περιβάλλον. Βέβαια, υπάρχουν αναφορές και για σύνθεση σε όξινο περιβάλλον. Έτσι, προκύπτει μια ετερογενής φάση που έχει αντιδράσει μερικώς και χαρακτηρίζεται ως πρωτοταγής άμορφη φάση. Η φάση αυτή προσομοιάζει μια γέλη ή ένα κολλοειδές διάλυμα συνήθως.
- 2) Ανάδευση και ωρίμανση του μίγματος. Ακολουθεί θέρμανση του μίγματος σε αυτογενείς πιέσεις εντός μεταλλικών αυτοκλείστων, σε θερμοκρασίες πάνω από 100 °C.
- 3) Σχηματισμός της δευτεροταγούς άμορφης φάσης, η οποία βρίσκεται σε ψευδο-ισορροπία με τη φάση του διαλύματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η φάση αυτή έχει μια μικρής κλίμακας τάξη λόγω του δομικού χαρακτήρα των κατιόντων στο διάλυμα.
- 4) Μετά από έναν καθορισμένο χρόνο επαγωγής, ο σχηματισμός των πυρήνων πραγματοποιείται.
- 5) Ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής, καταναλώνοντας το άμορφο στερεό.



Εικόνα 13 –Στάδια σύνθεσης CoAPO-5 [34]

2.7.1 Πυρήνωση

Με τον όρο πυρήνωση περιγράφεται μια σειρά από διεργασίες, σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο, κατά τις οποίες τα άτομα ή μόρια του πρόδρομου μίγματος αναδιατάσσονται σε ένα σύμπλεγμα της φάσης του τελικού προϊόντος. Το μέγεθος του συμπλέγματος είναι ικανό ώστε να υπάρξει περαιτέρω ανάπτυξη, με μη αναστρέψιμο τρόπο, σε μακροσκοπικό μέγεθος. Αυτό το σύμπλεγμα ορίζεται ως πυρήνας (nucleus) ή κρίσιμοι πυρήνες (critical nuclei).

Οι μηχανισμοί πυρήνωσης που πραγματοποιούνται στην υδροθερμική σύνθεση είναι όμοιοι με αυτούς που συμβαίνουν στα απλά ανόργανα και οργανικά κρυσταλλικά συστήματα. Για τα συστήματα υγρού-στερεού έχουν δημιουργηθεί δύο κύριες κατηγορίες μηχανισμών πυρήνωσης: οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς.

Στην κατηγορία των πρωτοταγών εντάσσονται τόσο οι ομογενείς όσο και οι ετερογενείς διαδικασίες και η κρυστάλλωση κατευθύνεται από το ίδιο το διάλυμα. Στις μεν ομογενείς περιορίζεται αποκλειστικά στα αντιδρώντα του μίγματος, ενώ στις δε ετερογενείς αξιοποιούνται εξωτερικά σωματίδια που βρίσκονται στο διάλυμα.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει την κατάλυση της σύνθεσης των κρυστάλλων παρουσία «πρόδρομων» κρυστάλλων (parent crystals) της ίδιας φάσης. Ο μηχανισμός αυτός απαιτεί μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με τον πρωτοταγή. Οι πρόδρομοι κρύσταλλοι μπορούν να εισαχθούν αυτούσιοι ως κρύσταλλοι “σπόροι” (seed crystals) στο διάλυμα στην αρχή της σύνθεσης ή να αναπτυχθούν εντός του διαλύματος. [35]

2.7.2 Υπερκορεσμός

Η κινητήριος δύναμη που είναι απαραίτητη για την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυστάλλων αναφέρεται ως υπερκορεσμός (supersaturation) και ορίζεται ως η διαφορά του χημικού δυναμικού μεταξύ ενός μορίου στο διάλυμα και ενός μορίου που βρίσκεται στην στερεά κρυσταλλική φάση. Η εξίσωση που αναπαριστά τη διαφορά μεταξύ των χημικών δυναμικών είναι:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c$$

Όπου, μ_s το χημικό δυναμικό στο διάλυμα (solution) και μ_c το χημικό δυναμικό στην κρυσταλλική φάση (crystalline).

Για $\Delta\mu > 0$, το διάλυμα θεωρείται υπέρκορο, δηλαδή στη συγκεκριμένη ποσότητα υγρού δεν μπορεί να διαλυτοποιηθεί περισσότερο στερεό. Όταν ικανοποιείται η συνθήκη αυτή τότε είναι πιθανό να συμβεί πυρήνωση και/ή κρυσταλλική ανάπτυξη. Αντίθετα, όταν $\Delta\mu < 0$ το διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ακόρεστο και θα πραγματοποιηθεί διαλυτοποίηση του στερεού. Ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη διαλυτότητα σε ένα διάλυμα είναι η θερμοκρασία. Για πολλές στερεές ουσίες διαλυμένες στο νερό συνήθως αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας ενώ οι αέριες διαλυμένες ουσίες εμφανίζουν πιο πολύπλοκη συμπεριφορά. Είναι λογικό η διαλυτότητα να επηρεάζεται ανάλογα το σύστημα το οποίο εξετάζεται πχ στερεό/διάλυμα, αέριο/στερεό, τήγμα/στερεό.

Για συστήματα στερεών/διαλυμάτων, όπως αυτά που απαντώνται στην υδροθερμική σύνθεση, ο λόγος υπερκορεσμού δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$S = \frac{\prod a_i^{n_i}}{\prod a_{i,e}^{n_i}}$$

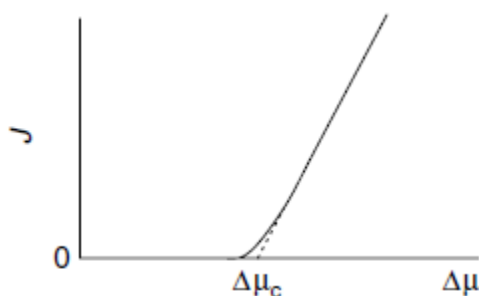
Όπου, n_i ο αριθμός των ιόντων στο μόριο του κρυστάλλου, a_i και $a_{i,e}$ η πραγματική ενεργότητα και η ενεργότητα ισορροπίας του μορίου i στον κρύσταλλο, αντίστοιχα.

2.7.3 Ρυθμός πυρήνωσης

Ο ρυθμός πυρήνωσης εκφράζει τον αριθμό των πυρήνων που σχηματίζονται ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου. Η περιγραφή του ρυθμού αυτού μπορεί να γίνει από μια εξίσωση που βασίζεται στην εξίσωση Arrhenius.

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$$

Όπου, το A είναι σταθερά η οποία εξαρτάται από τον υπερκορεσμό, ΔG^* είναι η ελάχιστη ενέργεια Gibbs ώστε να παρατηρηθεί πυρήνωση, k είναι σταθερά και T η θερμοκρασία. Ένα τυπικό διάγραμμα του ρυθμού πυρήνωσης J συναρτήσει του υπερκορεσμού S παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1 - Ρυθμός πυρήνωσης συναρτήσει του υπερκορεσμού[33]

Είναι φανερό ότι ο ρυθμός πυρήνωσης παραμένει μηδενικός μέχρι να επιτευχθεί μια κρίσιμη τιμή του υπερκορεσμού ($\Delta\mu_c$), από την οποία κι έπειτα ο ρυθμός αυξάνει εκθετικά και στη συνέχεια σχεδόν γραμμικά. Η κρίσιμη αυτή τιμή ορίζει τη μετασταθή ζώνη στην οποία η ανάπτυξη κρυστάλλων μπορεί να προχωρήσει χωρίς να πραγματοποιείται επακόλουθη πυρήνωση. [33]

2.7.4 Χρόνος επαγωγής

Ο χρόνος που μεσολαβεί από την επίτευξη ενός υπέρκορου διαλύματος μέχρι την παρατήρηση του πρώτου κρυστάλλου ορίζεται ως ο χρόνος επαγωγής. Φυσικά, η τιμή αυτή εξαρτάται από το πότε η ορίζεται η χρονική στιγμή μηδέν καθώς και από την τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση σχηματισμού των κρυστάλλων. Μερικοί από τους παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το χρόνο επαγωγής είναι ο υπερκορεσμός, η ανάδευση, η παρουσία προσμίξεων, το ιξώδες κ.α. Έτσι λοιπόν έγινε κατάτμηση του χρόνου αυτού σε τρία επιμέρους διαστήματα:

$$t_i = t_r + t_n + t_g$$

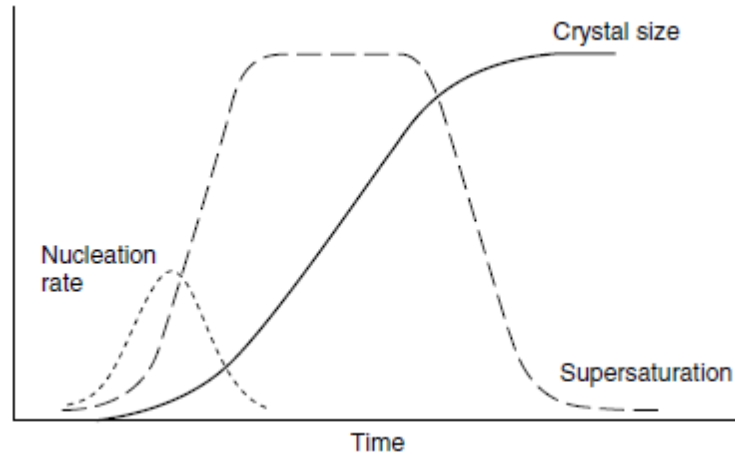
Όπου, t_r είναι ο χρόνος χαλάρωσης ο οποίος απαιτείται ώστε να επιτευχθεί ημιστατική κατάσταση (quasi-steady state) κατανομής των μοριακών συμπλεγμάτων (clusters), t_n είναι ο απαιτούμενος χρόνος για τον σχηματισμό ενός πυρήνα και t_g είναι ο απαιτούμενος χρόνος ώστε ο πυρήνας να αναπτυχθεί σε ανιχνεύσιμο μέγεθος.

2.7.5 Κρυσταλλική ανάπτυξη

Το επόμενο στάδιο, μετά το σχηματισμό των πρώτων πυρήνων, είναι η κρυσταλλική ανάπτυξη. Στην ουσία, πρόκειται για μια σειρά διαδικασιών όπου ένα άτομο ή μόριο ενσωματώνεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους του. Μπορεί να γίνει μια κατηγοριοποίηση των διαδικασιών αυτών σε τέσσερα στάδια:

- 1) μεταφορά του ατόμου δια μέσω του διαλύματος
- 2) προσκόλληση του ατόμου στην επιφάνεια
- 3) μετακίνηση των ατόμων κατά μήκος της επιφάνειας
- 4) προσκόλληση των ατόμων σε κόμβους (kinks) και γωνίες (edges)

Η πρώτη διαδικασία ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των μεταφορικών διεργασιών (transport processes) ενώ οι 2-4 ανήκουν στις επιφανειακές διεργασίες (surface processes) και μπορούν να περιλαμβάνουν πολλά ενδιάμεσα στάδια.



Διάγραμμα 2 - Μεταβολή του ρυθμού πυρήνωσης, του μεγέθους κρυστάλλων και του υπερκορεσμού συναρτήσει του χρόνου[33]

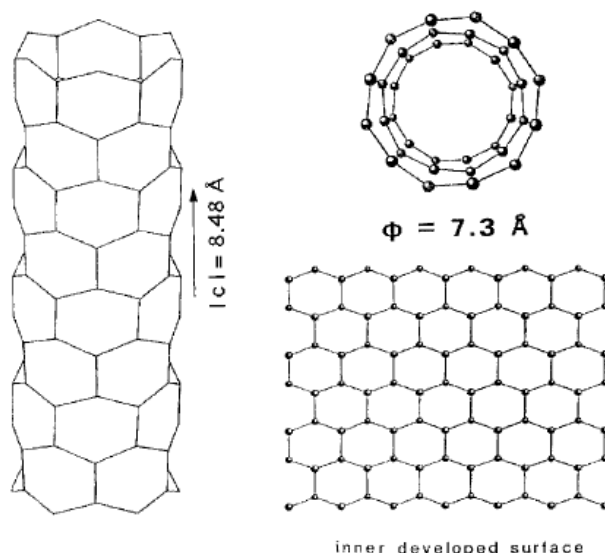
2.8 $\text{AlPO}_4\text{-5}$: Δομή και υποκαταστάσεις

Το $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ανήκει στις δομές τύπου AFI, κατά IZA, και οι κρύσταλλοι του έχουν εξαγωνική συμμετρία. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των δομών αυτών είναι η διαμόρφωση ενός μονοδιάστατου καναλιού, κατά τον άξονα c. Το κανάλι αυτό δημιουργείται από 12-μελείς δακτυλίους εναλλασσόμενων τετραέδρων $[\text{AlO}_4]^-$ και $[\text{PO}_4]^+$. Αυτός ο τύπος των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών είναι από τους πρώτους που συντέθηκε καθώς και από αυτούς με το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν βρεθεί 25 διαφορετικοί οργανικοί μορφοποιητές πλέγματος (SDA) για τη σύνθεση της συγκεκριμένης δομής. Το ενδιαφέρον αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από τις εφαρμογές για τις οποίες μπορεί να αξιοποιηθεί το $\text{AlPO}_4\text{-5}$ όπως κατάλυση, διαχωρισμούς και ως φορείς νανοκλίμακας για την ανάπτυξη των μικρότερων νανοσωλήνων άνθρακα. [21, 36, 37]

Ο γενικός χημικός τύπος που περιγράφει τις δομές αυτές είναι: $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$, ενώ για τον κάθε κρύσταλλο ισχύουν τα εξής:

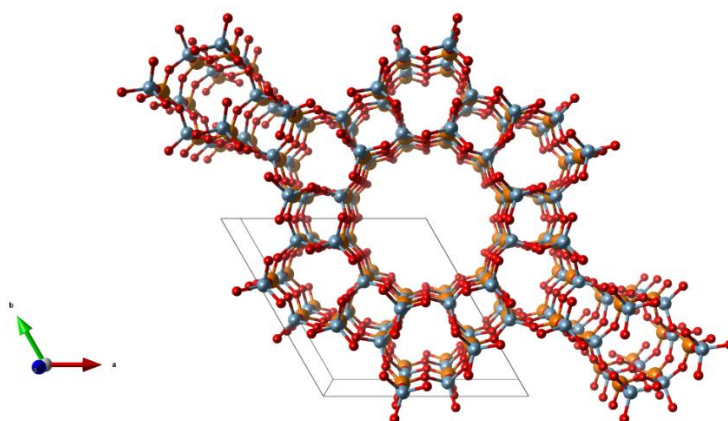
- $a=b = 13.7260 \text{ \AA}$, $c = 8.48 \text{ \AA}$
- όγκος = 1420.6 \AA^3

Η πιο σημαντική παράμετρος για τις εφαρμογές τους στο διαχωρισμό είναι η διάμετρος του μονοδιάστατου καναλιού, το οποίο είναι σχεδόν κυκλικό. Η διάμετρος αυτή είναι 7.3 Å και το υλικό αυτό εντάσσεται στην κατηγορία με μεγάλους πόρους. [38]



Εικόνα 14 - Δομικές ιδιότητες $AlPO_4-5$ [39]

Οι 12-μελείς δακτύλιοι δεν είναι στην πραγματικότητα οι μόνες διαμορφώσεις που παρατηρούνται στη δομή AFI. Αυτοί δημιουργούν τα κύρια κανάλια του $AlPO_4-5$, όμως για να συγκρατείται συμπαγής η δομή σχηματίζονται κι άλλα μονοδιάστατα κανάλια αποτελούμενα από 4 και 6 εναλλασσόμενα τετράεδρα αργιλίου και φωσφόρου, όλα στη διεύθυνση του άξονα c. Αυτό μπορεί να γίνει καλύτερα κατανοητό από την Εικόνα 16, που παρουσιάζει μια πλήρως ανεπτυγμένη δομή AFI.



Εικόνα 15 - Δομή AFI. Στο κέντρο βρίσκεται ο 12-μελής δακτύλιος, γύρω από αυτόν 4-μελείς και 6-μελείς δακτύλιοι συγκρατούν τη δομή [40]

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί διάφορες υποκαταστάσεις μετάλλων στο πλαίσιο των ΑΙΡΟ και τα υλικά που προκύπτουν αξιοποιούνται για διαφορετικές εφαρμογές κάθε φορά.

Μετά την υποκατάσταση των διάφορων μετάλλων πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η ταυτόχρονη ενσωμάτωση και μορίων πυριτίου στα MeAPO's. Έτσι, προέκυψαν τα MeSAPO (ή MeAPSO όπως συναντάται σπανιότερα) και το ενδιαφέρον στοιχείο σε όλες αυτές τις υποκαταστάσεις είναι πως η δομή παρέμενε σταθερή και άνηκε στην κατηγορία ΑFI. Στην ίδια κατεύθυνση προέκυψαν και δι-μεταλλικές υποκαταστάσεις, όπως το FeMgAPO-5 και το CoFeAPO-5. [18]

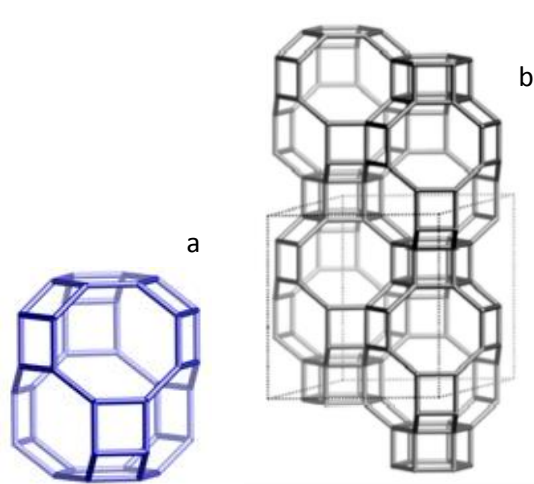
Material	Structure code	Ring opening	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
MeAPO-5	AFI	12	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MeAPSO-5			x	x	x	x			x			

Εικόνα 16 - Μερικές από τις υποκαταστάσεις που έχουν αναφερθεί για το ΑΙΡΟ₄₋₅ [18]

2.9 ΑΙΡΟ-34: Δομή και υποκαταστάσεις

Οι δομές αυτές αποτελούν ανάλογα μιας συγκεκριμένης κατηγορίας ζεόλιθων, του χαμπαζίτη (chabazite – CHA). Η δομική τους μονάδα αυτή τη φορά δεν είναι εξαγωνική, όπως στα ΑΙΡΟ₄₋₅, αλλά ελλειψοειδή ενώ δεν σχηματίζονται κανάλια σε μία μόνο διάσταση. Επίσης, οι δακτύλιοι που σχηματίζονται αποτελούνται από 8 εναλλασσόμενα τετράεδρα [AlO₄]⁻ και [PO₄]⁺. Είναι λογικό λοιπόν, τα ΑΙΡΟ-34 αφού αποτελούνται από 8-μελείς δακτυλίους να έχουν και μικρότερη διάμετρο. Ανήκουν στα υλικά με πόρους μικρού μεγέθους και η διάμετρος τους είναι 3.8 Å. [21]. Όσον αφορά τις ιδιότητες της κυψελίδας του χαμπαζίτη ισχύει:

- $a=b = 13.6750 \text{ \AA}$, $c= 14.7670 \text{ \AA}$
- όγκος = 2391.6 \AA^3 [41]

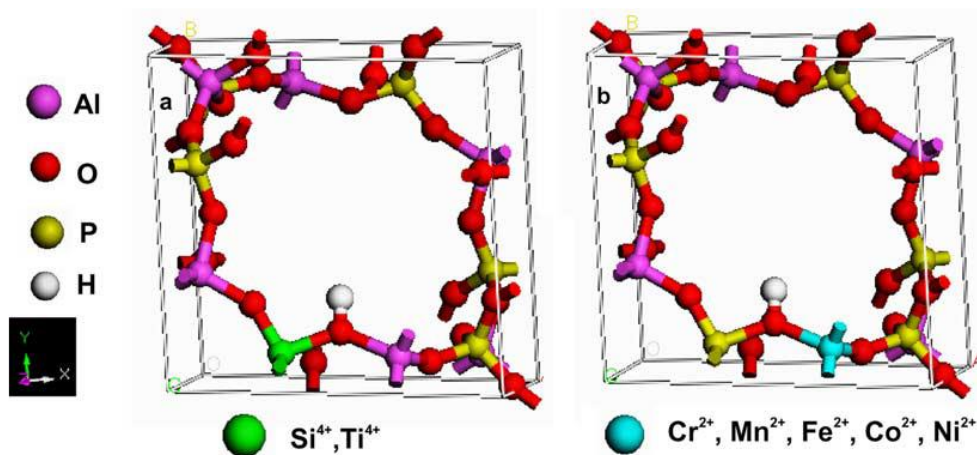


Εικόνα 17 - (a) κυψελίδα χαμπαζίτη, (b) τρισδιάστατη δομή AlPO-34 [42]

Όπως είναι εμφανές οι 8-μελείς δακτύλιοι δεν είναι οι μόνοι που υπάρχουν στη δομή του AlPO-34 αλλά παρατηρούνται και κάποιοι συνεκτικοί 4-μελείς δακτύλιοι, οι οποίοι βοηθούν και στην ελλειψοειδή διαμόρφωση της κυψελίδας. Ακόμα η κάθε κυψελίδα συνδέεται με τη βοήθεια διπλών 6-μελών δακτυλίων που ονομάζονται *d6r (t-hpr)*. Εδώ πρέπει να αναφερθεί πως όσες προσπάθειες έγιναν για την παραγωγή AlPO-34 με τη συμβατική υδροθερμική μέθοδο απέτυχαν και για το λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητη η παρουσία ιόντων φθορίου, συνήθως με την προσθήκη υδροφθορίου στο πρόδρομο διάλυμα. Τα ιόντα φθορίου υποβοηθούν τη σύνδεση μεταξύ δύο ατόμων Al^{3+} , τα οποία βρίσκονται στις δομές των διπλών 6-μελών δακτυλίων. Επίσης, τα ιόντα φθορίου εξουδετερώνουν τα πρωτονιομένα οργανικά μόρια που βρίσκονται στην κυψελίδα του χαμπαζίτη. Αφού σχηματιστεί η δομή και σταθεροποιηθεί τότε τα ιόντα φθορίου όπως και ο οργανικός μορφοποιητής πλέγματος απομακρύνονται με θέρμανση (calcination) και η τοπολογία του χαμπαζίτη σχηματίζεται. Κάποιες προσπάθειες για τη σύνθεση AlPO-34 χωρίς τη χρήση ιόντων φθορίου έχουν αναφερθεί αξιοποιώντας μη συμβατικές πηγές φωσφόρου, όπως $Al(H_2PO_4)_3$ ή $H_{10}P_8O_{25}$ και ως οργανικό μορφοποιητή πλέγματος υδροξείδιο του τετρα-αιθυλαμονίου (Tetraethylammonium hydroxide).

Το AlPO-34 είναι ευαίσθητο στη παρουσία μορίων νερού και έχουν αναφερθεί αλλοιώσεις στη δομή του, οι οποίες οφείλονται στην ιδιότητα των μορίων του αργιλίου να αλλάζουν τον προσανατολισμό τους. Γενικά, αυτές οι αλλοιώσεις είναι αντιστρεπτές και η αρχική δομή μπορεί να ληφθεί και πάλι απομακρύνοντας το νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες. [43]

Η δυσκολία δημιουργίας σταθερής δομής των AlPO-34 οδήγησε πρώτα στη δημιουργία των μεταλλικών υποκαταστάσεων και πιο συγκεκριμένα, πρώτο συντέθηκε το SAPO-34. Η εισαγωγή μεταλλικών στοιχείων συνήθως δημιουργούσε όξινες θέσεις κατά Bronsted και έτσι τα υλικά αυτά μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για καταλυτικές εφαρμογές. Η πιο χαρακτηριστική εφαρμογή είναι αυτή της αντίδρασης μετατροπής της μεθανόλης σε ολεφίνες, με τη χρήση του όξινου SAPO-34. Πέρα από τα SAPO-34 και τα MeAPO-34 έγιναν ξανά προσπάθειες για την πραγματοποίηση διπλής υποκατάστασης, αρκετές από τις οποίες ήταν επιτυχείς (πχ MnSAPO-34, CoSAPO-34).



Εικόνα 18 - Ενσωμάτωση δισθενών & τετρασθενών στοιχείων στη δομή του AlPO-34 και σχηματισμός όξινων θέσεων [44]

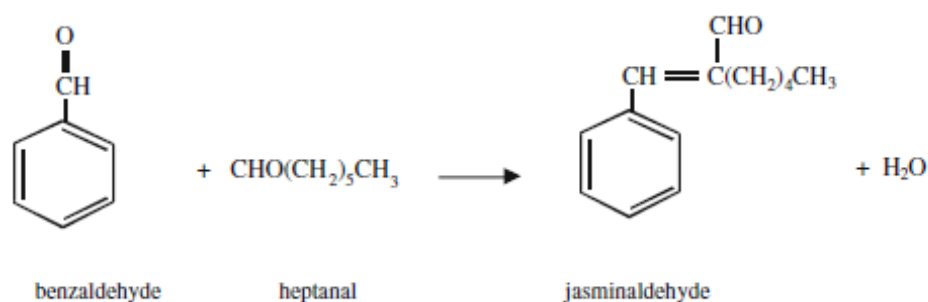
2.10 Εφαρμογές των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.3 τα AlPO's είναι ουδέτερες δομές, χωρίς ηλεκτρικό φορτίο. Είναι λογικό λοιπόν να μην αξιοποιούνται για την κατάλυση όξινων αντιδράσεων. Παρόλα αυτά υπάρχει πλήθος αντιδράσεων που τα AlPO's μπορούν να βρουν εφαρμογή χάρις στον ασθενώς όξινο και ταυτόχρονα ασθενώς βασικό τους χαρακτήρα.

Μια από αυτές τις αντιδράσεις είναι η όρθο-μεθυλίωση (O-methylation) της κατεχόλης (catechol) όπου σχηματίζεται γουαϊακόλη (guaiacol), ένα συστατικό απαραίτητο για τη φαρμακευτική βιομηχανία καθώς και για την αρωματοποιία και τα τρόφιμα. Η συμβατική μέθοδος σύνθεσης χρησιμοποιεί ως ομογενή καταλύτη υδρίδιο του νατρίου -NaH- παράγει μεγάλες ποσότητες αποβλήτων και τα χημικά που χρησιμοποιούνται είναι τοξικά και διαβρωτικά. Η χρήση ενός στερεού καταλύτη (ετερογενή) βοηθά στη

μείωση των αποβλήτων καθώς και στον ευκολότερο διαχωρισμό του καταλύτη από το προϊόν.

Ακόμα μια εφαρμογή των ουδέτερων AIPO είναι η συμπύκνωση της επτανάλης με βενζαλδεΐδη για το σχηματισμό ιασμο-αλδεΐδης (Jasminaldehyde). Το προϊόν της αντίδρασης αυτής ανήκει στα χημικά προστιθέμενης αξίας (fine chemicals) και χρησιμοποιείται στην βιομηχανία της αρωματοποιίας. Η σύνθεση απαιτεί την παρουσία βάσεως, συνήθως υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου ως καταλύτες. Το μεγαλύτερο πρόβλημα της συμβατικής μεθόδου σύνθεσης ήταν η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και για αυτό έγιναν δοκιμές με διάφορους στερεούς καταλύτες. Τα καλύτερα αποτελέσματα προήλθαν όταν χρησιμοποιήθηκαν άμορφοι αργιλοφωσφοριακοί μοριακοί ηθμοί και αποδόθηκε στην ταυτόχρονη ασθενής όξινη και αλκαλική συμπεριφορά των AIPO's. [32]



Εικόνα 19 - Σύνθεση ιασμο-αλδεΐδης (Jasminaldehyde) [32]

Μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των AIPO's είναι η αξιοποίηση τους για το διαχωρισμό βάσει του μοριακού μεγέθους – εξού και ο χαρακτηρισμός μοριακοί ηθμοί. Ο μηχανισμός του διαχωρισμού στηρίζεται τις περισσότερες φορές στην προσρόφηση από τη δομή του AIPO. Βέβαια, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως για να δημιουργηθεί η πορώδης δομή του AIPO πρέπει να απομακρυνθεί ο οργανικός μορφοποιητής πλέγματος (SDA). Ακόμα μια πολύ σημαντική ιδιότητα είναι η διάμετρος των πόρων που διαθέτει η κάθε δομή. Έτσι, επιτελείται ο διαχωρισμός με βάση το μοριακό μέγεθος συγκρατώντας τα μόρια που διαθέτουν τις απαιτούμενες διαστάσεις ώστε να εισέλθουν στους πόρους. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες αναφορές τόσο για την προσρόφηση διαφόρων ρευστών όσο και για το διαχωρισμό μιγμάτων με τη χρήση AIPO's:

- Προσρόφηση μεθανόλης, αμμωνίας και νερού σε δομές AIPO₄-5, AIPO₄-17 & AIPO₄-18 [45]

- Προσρόφηση επικίνδυνων οργανικών βαφών από υδατικά διαλύματα [46]
- Προσρόφηση εξανίου και βενζολίου σε δομές $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και $\text{AlPO}_4\text{-31}$ [47]
- Προσρόφηση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες από νανοπορώδεις αργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς [48]
- AlPO_4 's για προσρόφηση CO_2 και διαχωρισμό CO_2/N_2 [49]

Η ενσωμάτωση του πυριτίου στις δομές των AlPO_4 's οδήγησε στη δημιουργία υλικών ικανά να καταλύσουν όξινες αντιδράσεις και σημαντική έρευνα έχει πραγματοποιηθεί γύρω από τα SAPO's. Το αποτέλεσμα είναι η χρήση των SAPO-11 και SAPO-34 σε βιομηχανικές εφαρμογές. Το SAPO-11 αξιοποιήθηκε για την αποκήρωση (dewaxing) των λιπαντικών, ενώ το SAPO-34 χρησιμοποιήθηκε από την UOP για τη μετατροπή της μεθανόλης σε ολεφίνες. [13]

Ακόμα, τα SAPO's χρησιμοποιούνται για την πυρόλυση κανονικών παραφινών, διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης καθώς και για την οξειδωτική αφυδρογόνωση (oxidative dehydrogenation) παραφινών. [19]

Μια ακόμα εμπορική εφαρμογή των SAPO's είναι η μετατροπή Beckmann της κυκλοεξανοξίμης (cyclohexanone oxime) σε καπρολακτάμη. Η καπρολακτάμη είναι ένα από τα κύρια συστατικά για την παραγωγή των αλειφατικών πολυαμιδίων (ή nylon). [32]

Εκτός από το πυρίτιο αρνητικό φορτίο, άρα και όξινες θέσεις, μπορεί να προκύψει με την υποκατάσταση μετάλλων στις δομές των AlPO_4 's. Η ενσωμάτωση στοιχείων μετάπτωσης, όπως το Ti, V, Mn, Fe και Co, δημιουργεί υλικά τα οποία έχουν οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Τα πλεονεκτήματα αυτού του τύπου καταλυτών σε σχέση με τους άλλους τύπους ετερογενών οξειδοαναγωγικών καταλυτών είναι:

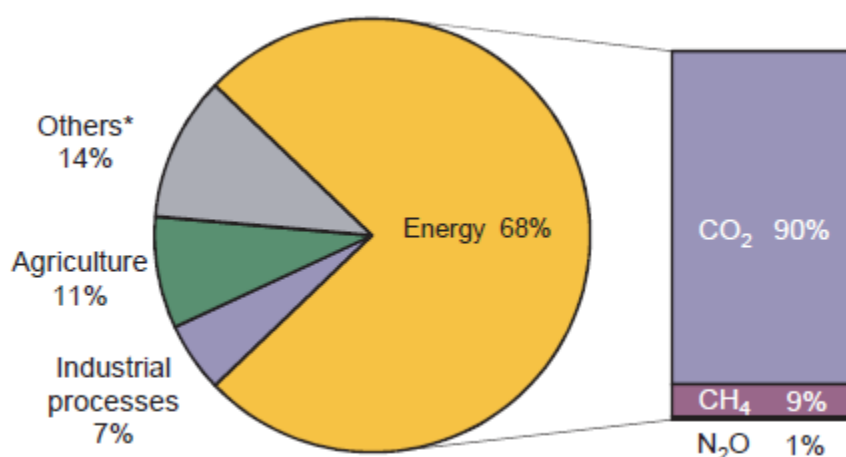
- 1) Οι θέσεις που βρίσκονται τα οξειδοαναγωγικά κέντρα είναι ισχυρά συνδεδεμένες στη εσωτερική δομή και έτσι αποφεύγεται η έκπλυση (leaching) των μεταλλικών ιόντων
- 2) Οι καλώς ορισμένες κοιλότητες και κανάλια των MeAlPO_4 's, μοριακών διαστάσεων, προσδίδουν στους καταλύτες μοναδικές ιδιότητες όπως την επιλεκτικότητα βάση σχήματος ως προς τα αντιδρώντα, ενδιάμεσα και παραχθέντα μόρια

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η επιλεκτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη, συστατικά απαραίτητα για την παραγωγή αδιπικού οξέος και καπρολακτάμης (πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή nylon). Η συμβατική μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση ομογενή καταλύτη οξικού κοβαλτίου (III), με αποτέλεσμα όμως την παραγωγή πολλών ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Ακόμα, η παραγωγή του αδιπικού οξέος περιλαμβάνει την οξείδωση της κυκλοεξανόλης με νιτρικό οξύ. Η ετήσια παραγωγή του αδιπικού οξέος υπολογίζεται σε περίπου 2 εκατομμύρια μετρικούς τόνους οπότε γίνεται εύκολα αντιληπτή η μεγάλη ποσότητα οξειδίων του αζώτου που παράγονται. Για τη μείωση των εκπομπών αυτών που συμβάλλουν στην όξινη βροχή και στην αιθαλομίχλη τα MeAPO's αξιοποιήθηκαν. Επέδειξαν εξαιρετική επιλεκτικότητα και παρήγαγαν πιο εύκολα διαχειρίσιμα απόβλητα, όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, το FeAPO-5 αποδείχτηκε το καλύτερο υλικό για την κατάλυση της συγκεκριμένης αντίδρασης. [19]

Κεφάλαιο 3^ο – Δέσμευση, αποθήκευση και αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon dioxide Caption, Utilization and Storage technologies - CCUS)

3.1 Διοξείδιο του άνθρακα CO₂

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το βασικό αέριο που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Η κύρια πηγή παραγωγής του είναι καύση των ορυκτών καυσίμων, μιας και αποτελεί το προϊόν της τέλειας καύσης των υδρογονανθράκων. Οι πιο συνηθισμένες πηγές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα είναι τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, τα αυτοκίνητα και άλλες βιομηχανικές διεργασίες (πχ παραγωγή τσιμέντου, παραγωγή υδρογόνου, καύση βιομάζας κ.α).



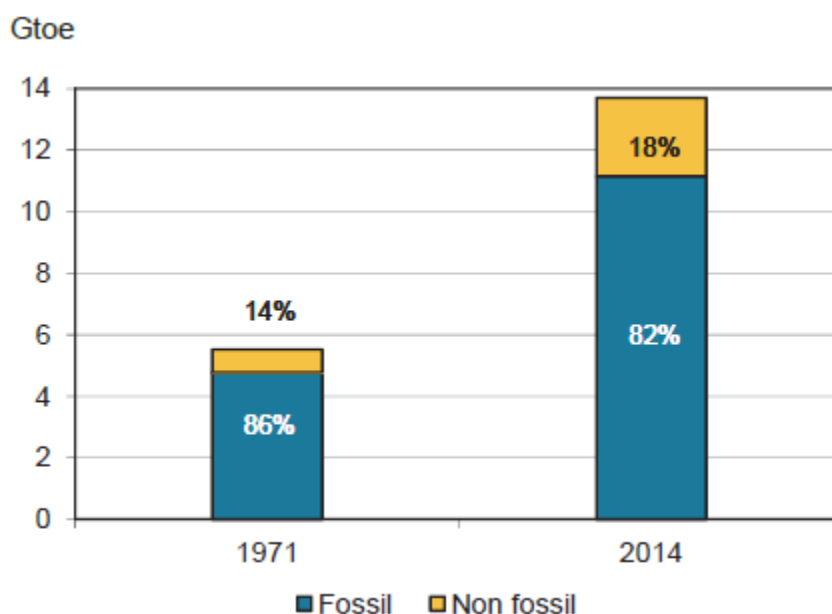
Εικόνα 20 - Ποσοστό συμβολής διεργασιών στην παραγωγή θερμοκηπικών αερίων[50]

Οι πηγές εκπομπής μπορούν να χωριστούν σε γενικές γραμμές σε δύο κατηγορίες και χαρακτηρίζονται ανάλογα με το μέγεθος των εκπομπών τους σε μεγάλες (>0.1 MtCO₂ yr⁻¹) και μικρές. Αυτές που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι οι μεγάλες, διότι οι μικρές είναι πιο δύσκολο να ελεγχθούν αφού τις περισσότερες φορές είναι κινητές (πχ αυτοκίνητα) και δεν έχουν τόσο σημαντικό αποτύπωμα (πχ αστικές πηγές) όσο οι μεγαλύτερες. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι διεργασίες που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα και βιομάζα σε συνάρτηση με το αποτύπωμα τους σε διοξείδιο του άνθρακα ετησίως. [51]

Πίνακας 1 - Διεργασίες ορυκτών καυσίμων & βιομάζας σε συνάρτηση με τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα[51]

Process	Number of sources	Emissions (MtCO ₂ yr ⁻¹)
Fossil fuels		
Power	4,942	10,539
Cement production	1,175	932
Refineries	638	798
Iron and steel industry	269	646
Petrochemical industry	470	379
Oil and gas processing	N/A	50
Other sources	90	33
Biomass		
Bioethanol and bioenergy	303	91
Total	7,887	13,466

Οι κύριοι τύποι ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται είναι ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο. Στον άνθρακα αποδίδεται το 46% της παγκόσμιας εκπομπής CO₂, ενώ στο πετρέλαιο και στο φυσικό αέριο αντιστοιχούν το 34% και 20%, αντίστοιχα. Η όλο και αυξανόμενη ανάγκη για ενέργεια βασίζεται στη συνεχή οικονομική ανάπτυξη παγκοσμίως. Χαρακτηριστικά, έχει σημειωθεί αύξηση της τάξεως του 150% στην παγκόσμια ολική πρωτογενή παροχή ενέργειας (Total Primary Energy Supply – TPES) από το 1971 έως το 2014, με τα ορυκτά καύσιμα να αποτελούν την κύρια πηγή για την παραγωγή αυτής της ενέργειας. Παρά την εισαγωγή των εναλλακτικών πηγών ενέργειας, όπως της πυρηνικής, της υδροδυναμικής, της ηλιακής κ.α, το ποσοστό των ορυκτών καυσίμων στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας έχει παραμείνει σχεδόν σταθερό για την ίδια αυτή περίοδο. [50]



Εικόνα 21 - Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας από ορυκτά και μη καύσιμα [50]

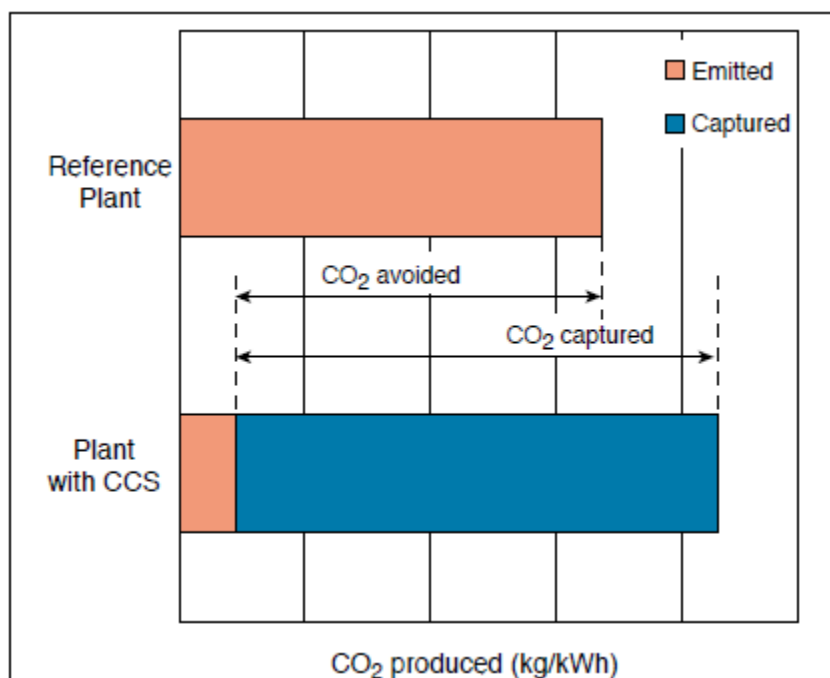
3.2 Περιορισμός της κλιματικής αλλαγής μέσω τεχνικών συλλογής και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα

Η συλλογή και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί μια διεργασία που έχει ως σκοπό το διαχωρισμό του CO₂ από πηγές παραγωγής ενέργειας και βιομηχανικές πηγές. Στη συνέχεια, η ποσότητα που έχει συλλεχθεί μεταφέρεται και αποθηκεύεται σε συγκεκριμένες τοποθεσίες, απομονωμένες από την ατμόσφαιρα, για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η τεχνική αυτή θεωρείται μια επιλογή ανάμεσα στις προτεινόμενες δράσεις για τον περιορισμό και την σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων στην ατμόσφαιρα.

Εναλλακτικές επιλογές αποτελούν οι ενεργειακά αποδοτικότεροι μετασχηματισμοί των μονάδων (retrofits), η μετάβαση σε καύσιμα με μικρότερο αποτύπωμα διοξειδίου του άνθρακα, η πυρηνική ενέργεια και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Βέβαια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα ορυκτά καύσιμα είναι η κυρίαρχη πηγή για την παραγωγή ενέργειας και θα συνεχίσει να είναι για τα επόμενα 50 χρόνια, σύμφωνα με τις προβλέψεις.

Για να χαρακτηριστούν αποτελεσματικές οι προσπάθειες συλλογής και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα θα πρέπει η πηγή να εκπέμπει ρύπους με υψηλή συγκέντρωση CO₂. Όμως, από όλες τις προαναφερθείσες κατηγορίες που στηρίζονται στα ορυκτά καύσιμα, μόνο το 2% παράγει ρύπους με συγκέντρωση πάνω από 95%. Η μεγάλη πλειοψηφία των υπολοίπων διεργασιών έχουν εκπομπές με συγκέντρωση CO₂ λιγότερο από 15%. Γίνεται κατανοητό πως όσο μικρότερη η συγκέντρωση του CO₂ στους ρύπους τόσο αυξάνεται και το κόστος της τεχνικής λόγω της ανάγκης για διαχωρισμό των ρύπων.

Βέβαια, η τεχνική συλλογής του διοξειδίου του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοση της βιομηχανικής μονάδας λόγω της επιπρόσθετης ενέργειας που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι επιμέρους διεργασίες συλλογής/διαχωρισμού. Με τη διαθέσιμη τεχνογνωσία έχουν επιτευχθεί ποσοστά συλλογής του CO₂ 85-95%. Ένα εργοστάσιο εξοπλισμένο με σύστημα συλλογής και αποθήκευσης CO₂ έχει υπολογιστεί ότι απαιτεί περίπου 10-40% περισσότερη ενέργεια σε σχέση με ένα εργοστάσιο χωρίς σύστημα. Τα αποτελέσματα όμως για τα δύο αυτά εργοστάσια όσον αφορά το αποτύπωμα του CO₂ στην ατμόσφαιρα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 3. Η μείωση των ρύπων του CO₂ στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται σε 80-90% στο εργοστάσιο που έχει εγκαταστήσει το σύστημα συλλογής και αποθήκευσης.



Διάγραμμα 3 – Απελευθέρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα από εργοστάσια με και χωρίς σύστημα συλλογής και αποθήκευσης CO₂ [51]

3.2.1 Τεχνικές συλλογής CO₂

Από όλα τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό πως ο σκοπός της συλλογής του CO₂ είναι η παραγωγή ενός συμπυκνωμένου ρεύματος αερίου με υψηλή συγκέντρωση στον επιθυμητό ρύπο, το οποίο θα μεταφερθεί στην κατάλληλη τοποθεσία. Όσο πιο υψηλή η συγκέντρωση τόσο πιο οικονομική η διαδικασία. Οι τεχνικές συλλογής του CO₂ χωρίζονται σε 4 βασικές κατηγορίες:

1. Συστήματα πριν την καύση (pre-combustion)

Τα κύρια καύσιμα επεξεργάζονται εντός αντιδραστήρα με ατμό και αέρα ή οξυγόνο, ώστε να παραχθεί ένα μίγμα το οποίο αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, ευρύτερα γνωστό ως αέριο σύνθεσης (synthesis gas). Επιπρόσθετο υδρογόνο, μαζί με CO₂, παράγεται από την αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα με ατμό σε έναν δεύτερο αντιδραστήρα (shift reactor). Το παραγόμενο μίγμα στη συνέχεια διαχωρίζεται και το ρεύμα υδρογόνου μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας ή/και θερμότητας.

2. Συστήματα μετά την καύση (post-combustion)

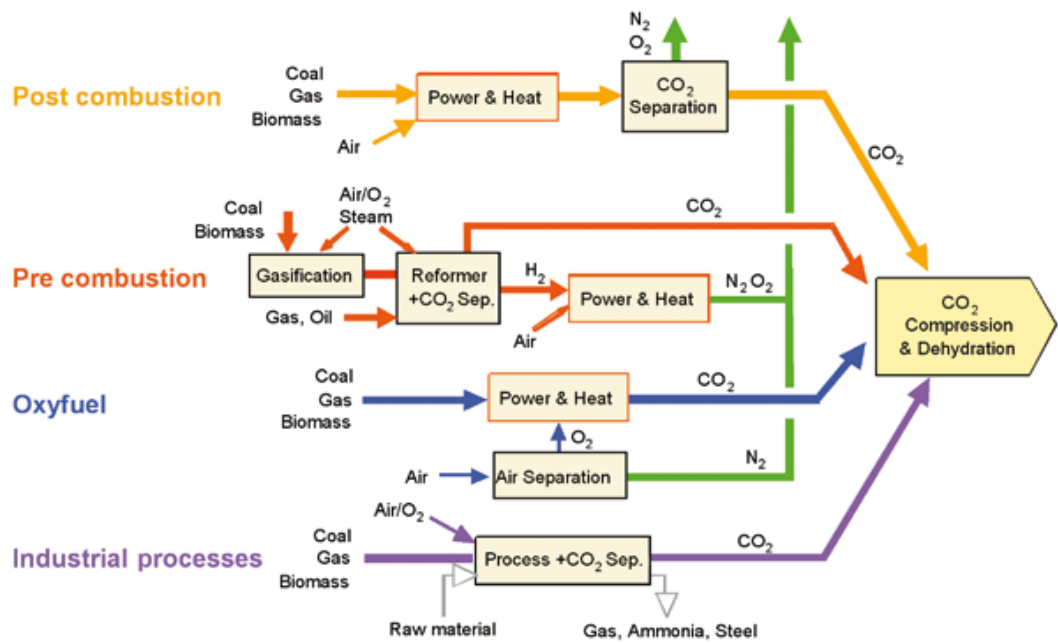
Τα συστήματα αυτά διαχωρίζουν το CO₂ από τα υπόλοιπα καυσαέρια (flue gas) τα οποία παράγονται από την καύση των καυσίμων υπό αέρα. Συνήθως χρησιμοποιούνται υγροί διαλύτες ώστε να συλλεχθεί το μικρό κλάσμα του CO₂, περίπου 3-15% κατ' όγκο, από τα καυσαέρια όπου το άζωτο καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό. Για μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με κονιοποιημένο άνθρακα (pulverized coal) ή μονάδες συνδυασμένου κύκλου φυσικού αερίου (Natural Gas Combined Cycle – NGCC) ο οργανικός διαλύτης που χρησιμοποιείται κατά κόρον είναι η μονο- αιθανολαμίνη (monoethanolamine- MEA).

3. Συστήματα καύσης με οξυγόνο (oxyfuel combustion)

Η διαφορά των διεργασιών αυτών έγκειται στο ότι η καύση των καυσίμων δεν πραγματοποιείται υπό αέρα αλλά υπό οξυγόνο και έτσι τα καυσαέρια αποτελούνται κυρίως από CO₂ και υδρατμούς. Έτσι, το μίγμα το καυσαερίων έχει μεγάλη συγκέντρωση σε διοξείδιο του άνθρακα, περισσότερο από 80% κατ' όγκο. Οι υδρατμοί συμπυκνώνονται με ψύξη και το αέριο συμπιέζεται στη συνέχεια. Τα συστήματα αυτά όμως είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο και απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την αξιοποίηση τους στη βιομηχανία.

4. Βιομηχανικές εφαρμογές

Διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές που περιλαμβάνουν πηγή καυσίμων καθώς και κάποια πρώτη ύλη και η διεργασία αυτών περιλαμβάνει την παραγωγή CO₂ και άλλα προϊόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η παραγωγή αμμωνίας.



Εικόνα 22 - Τεχνικές συλλογής CO₂ από διαφορετικά συστήματα [51]

3.2.2 Μεταφορά του CO₂

Μετά τη συλλογή του CO₂, με τις διάφορες τεχνικές που υπάρχουν, σειρά έχει η μεταφορά του αερίου στους χώρους που πρόκειται να αποθηκευτεί ή αξιοποιηθεί. Για να μπορέσει να γίνει με επιτυχία η μεταφορά του αερίου είναι απαραίτητη η συμπίεση αυτού. Συνήθως, συμπιέζεται σε πιέσεις πάνω 8 MPa, ώστε να προκύπτει μονοφασική ροή και να αυξάνεται η πυκνότητα του CO₂. Για αποστάσεις μέχρι 1000 χιλιόμετρα, οι αγωγοί προτιμώνται για τη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα. Για μεγαλύτερες αποστάσεις ή για ποσότητες μικρότερες από μερικά εκατομμύρια τόνους η θαλάσσια μεταφορά μπορεί να είναι πιο οικονομική, όταν μπορεί να εφαρμοστεί. Σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να μεταφερθεί μέσω τραίνου ή φορτηγών από ειδικά μονωμένες δεξαμενές, σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτή του περιβάλλοντος (-20 °C) και χαμηλές πιέσεις. Φυσικά, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η απόσταση στην οποία βρίσκεται η τοποθεσία που πρόκειται να αποθηκευτεί ή αξιοποιηθεί το διοξείδιο του άνθρακα.

3.2.3 Αποθήκευση του CO₂

Όσον αφορά την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες που αξιοποιούνται: οι διάφοροι γεωλογικοί σχηματισμοί και τα έγκατα των ωκεανών.

Για την γεωλογική αποθήκευση του CO₂ έχουν εξεταστεί οι εξής τρεις διαμορφώσεις:

1. Κοιτάσματα πετρελαίου και αερίου
2. Βαθιοί αλατούχοι σχηματισμοί (saline formations)
3. Στρώματα άνθρακα, τα οποία δεν μπορούν εξορυχθούν

Σε όλες τις περιπτώσεις το αέριο τροφοδοτείται σε πυκνή μορφή στους διάφορους πετρώδης σχηματισμούς, κάτω από την επιφάνεια της γης. Οι αποθετήριες κοιλότητες μπορεί να βρίσκονται τόσο στη θάλασσα όσο και στη στεριά. Οι πορώδεις αυτές κοιλότητες που στο παρελθόν περιείχαν πετρέλαιο, αέριο, ή αλατούχα διαλύματα (brine) αποτελούν ιδανικά μέσα για την αποθήκευση του CO₂, ώστε αυτό να μην έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Το βάθος στο οποίο επιλέγεται να τροφοδοτηθεί το CO₂ είναι συνήθως μεγαλύτερο από 800 μέτρα, γιατί σε αυτές τις συνθήκες πιέσεων και θερμοκρασιών το αέριο παραμένει σε υγρή ή υπερκρίσιμη κατάσταση. Για να αποφευχθεί η διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα αξιοποιείται η μέθοδος της φυσικής παγίδευσης (physical trapping), η οποία περιλαμβάνει ένα αδιαπέραστο στρώμα αποτελούμενο από πηλώδη και σχιστολιθικά πετρώματα (clay and shale rocks). Παρόλα αυτά, η διαφυγή του αερίου προς την ατμόσφαιρα είναι ένα θέμα που έχει προσεγγίσει πολύ μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί προηγμένα συστήματα παρακολούθησης των αποθηκευμένων ποσοτήτων CO₂, ώστε να περιοριστούν οι πιθανότητες διαρροής.

Η εναλλακτική πρόταση που περιλαμβάνει την τροφοδότηση του αερίου στα έγκατα των ωκεανών δεν έχει ακόμα εφαρμοστεί σε πιλοτική κλίμακα, αλλά βρίσκεται σε ερευνητικό επίπεδο. Η πρόταση περιλαμβάνει την τροφοδότηση του αερίου σε βάθος μεγαλύτερο από 1000 μέτρα, όπου θα απομονωθεί από την ατμόσφαιρα για αιώνες. Το διαλυτοποιημένο διοξείδιο του άνθρακα, τελικά, θα γίνει μέρος του παγκόσμιου κύκλου του άνθρακα. Βέβαια, πειράματα έχουν δείξει πως η αυξημένη συγκέντρωση CO₂ στο νερό μπορεί να επηρεάσει τους θαλάσσιους οργανισμούς (μειωμένοι ρυθμοί ανάπτυξης, αναπαραγωγής και κινητικότητας). [51]

3.2.4 Αξιοποίηση του συλλεχθέντος CO₂

Μέχρι πρόσφατα το εγχείρημα συλλογής του διοξειδίου του άνθρακα περιοριζόταν μέχρι την αποθήκευση αυτού ώστε να μην επιβαρύνει την ατμόσφαιρα και να αποφεύγονται οι επιπτώσεις που επιφέρει στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Πρωτοποριακή έρευνα έχει οδηγήσει στην αξιοποίηση του αερίου αυτού σε διάφορες διεργασίες κι έτσι η πρωταρχική διαφορά της συλλογής από την αξιοποίηση είναι ο τελικός προορισμός του συλλεχθέντος CO₂.

Η πρώτη διεργασία στην οποία μπορεί να αξιοποιηθεί άμεσα το αέριο αυτό είναι ο τομέας των τροφίμων και των ποτών. Χρησιμοποιείται ως ανθρακικό μέσο (carbonating agent), συντηρητικό, αέριο συσκευασίας, ως διαλύτης για την εκχύλιση αρωμάτων και για τη διαδικασία απομάκρυνσης της καφεΐνης. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν το φαρμακευτικό τομέα, όπως πχ ως ενδιάμεσο στη σύνθεση φαρμάκων και ως διεγερτικό του αναπνευστικού κέντρου. Βέβαια οι διαδικασίες αυτές απαιτούν υψηλή καθαρότητα του CO₂ και μπορούν να προκύψουν από βιομηχανίες παραγωγής αμμωνίας.

Μια άλλη χρήση του CO₂ περιλαμβάνει την επεξεργασία και μετατροπή του σε χημικά και καύσιμα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω αντιδράσεων καρβοξυλίωσης, όπου το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομη ένωση για οργανικά μόρια, όπως ανθρακικά και ακρυλικά άλατα καθώς και πολυμερή. Ακόμα, αντιδράσεις αναγωγής μπορούν να “σπάσουν” το διπλό δεσμό μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου (C=O) και να παραχθούν χημικά, όπως το μεθάνιο, μεθανόλη, ουρία, μυρμηκικό οξύ και αέριο σύνθεσης. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα σε αυτές τις μετατροπές είναι πως απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας καθώς και καταλύτες με αυξημένη επιλεκτικότητα, μιας και το διοξείδιο του άνθρακα είναι θερμοδυναμικά πολύ σταθερό.

υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για αποθήκευση του αερίου, αλλά όταν υπάρχουν ακόμα ποσότητες οι οποίες είναι δύσκολο να εξαχθούν τότε αξιοποιείται το αέριο. Ουσιαστικά, το αέριο αποτελεί μέσο για τριτογενή ανάκτηση πετρελαίου και αποτελεί το επόμενο στάδιο από το νερό (δευτερογενής ανάκτηση) λόγω των ιδιοτήτων που έχει. Άλλα μέσα που χρησιμοποιούνται για ανάκτηση του πετρελαίου είναι το φυσικό αέριο, το άζωτο, πολυμερή και τασιενεργές ουσίες, τα οποία δεσμεύουν το πετρέλαιο που είναι εγκλωβισμένο στα πετρώματα. Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται ήδη σε πολλά κοιτάσματα πετρελαίου στην Νορβηγία, στον Καναδά και στην Αμερική για περισσότερο από σαράντα χρόνια. Μέσω του EOR μπορεί να επιτευχθεί ανάκτηση περίπου 30-60% του συνολικού κοιτάσματος, όταν οι πρωτογενείς και δευτερογενείς διαδικασίες μπορούν να εξορύξουν το 20-40%. Το διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με τα προαναφερθέντα μέσα είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες και συνήθως με χαμηλό κόστος. Τροφοδοτείται στο κοιτάσμα σε υπερκρίσιμες συνθήκες και αναμειγνύεται με το αργό πετρέλαιο, ώστε να μειώσει το ιξώδες του. Έτσι, γίνεται πιο εύκολη η άντληση του, με την οποία όμως συμπαρασύρεται και το διοξείδιο του άνθρακα στην επιφάνεια. Παρότι το αέριο αυτό διαχωρίζεται και ξαναχρησιμοποιείται παρατηρούνται μικρές απώλειες προς την ατμόσφαιρα.

Μια εφαρμογή βασισμένη στην ίδια φιλοσοφία με το EOR είναι η ανάκτηση μεθανίου – φυσικού αερίου εν γένει, από μη εξορύξιμα στρώματα άνθρακα (unimable coal beds). Βιομηχανικά ακόμα δεν έχει υπάρξει εφαρμογή αλλά βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο (demonstration phase). [53]

Πίνακας 2 - Ανασκόπηση τεχνολογίας συλλογής, αποθήκευσης και αξιοποίησης διοξειδίου του άνθρακα και επίπεδο ωριμότητας ανά κατηγορία [51]

CCS component	CCS technology	Research phase ^a	Demonstration phase ^b	Economically feasible under specific conditions ^c	Mature market ^d
Capture	Post-combustion			X	
	Pre-combustion			X	
	Oxyfuel combustion		X		
	Industrial separation (natural gas processing, ammonia production)				X
Transportation	Pipeline				X
	Shipping			X	
Geological storage	Enhanced Oil Recovery (EOR)				X ^e
	Gas or oil fields			X	
	Saline formations			X	
	Enhanced Coal Bed Methane recovery (ECBM) ^f		X		
Ocean storage	Direct injection (dissolution type)	X			
	Direct injection (lake type)	X			
Mineral carbonation	Natural silicate minerals	X			
	Waste materials		X		
Industrial uses of CO ₂					X

3.3 Αξιοποίηση αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών για συλλογή διοξειδίου του άνθρακα

Για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές τεχνικές συλλογής, οι οποίες αναφέρθηκαν στην παράγραφο 3.2.1. Ανάλογα τον τύπο της τεχνικής αλλά και τον τύπο της βιομηχανικής διεργασίας εφαρμόζεται κάθε φορά διαφορετική τεχνολογία διαχωρισμού. Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για το διαχωρισμό και τη δέσμευση του CO₂. Η πιο επιτυχημένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη στη βιομηχανία μέθοδο είναι η προσρόφηση από χημικούς διαλύτες, κυρίως αμίνες. Οι αμίνες βρίσκουν εφαρμογή και στην απομάκρυνση επιπρόσθετων ανεπιθύμητων στοιχείων από το αργό πετρέλαιο, όπως το υδρόθειο. Για τη μονο-αιθανολαμίνη (MEA) έχουν καταγραφεί ποσοστά δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα 85-90% από τα καυσαέρια εργοστασίου που χρησιμοποιούσε ως πηγή ενέργειας άνθρακα. [54]

Πίνακας 3 - Τεχνολογίες διαχωρισμού και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται [53]

Τεχνολογία διαχωρισμού	Μέθοδος
Απορρόφηση από χημικούς διαλύτες	Διαλύτες βασισμένοι στην αμίνη, πχ μονο-αιθανολαμίνη (MEA), δι-αιθανολαμίνη (DEA)
	Αλκαλικοί διαλύτες, πχ NaOH και Ca(OH) ₂
	Ιονικά υγρά
Προσρόφηση από στερεούς ροφητές	Στερεοί ροφητές με αμίνες
	Στερεοί διαλύτες με αλκαλικές γαίες, πχ CaCO ₃
	Πορώδεις οργανικές δομές – πολυμερή
Μεμβράνες	Πολυμερικές μεμβράνες
	Ανόργανες μεμβράνες, πχ ζεόλιθοι
Κρυογενικός διαχωρισμός	Κρυογενικές συνθήκες
Προσρόφηση υπό πίεση / κενό (Pressure/Vacuum Swing Adsorption)	Ζεόλιθοι
	Ενεργός άνθρακας
	Αργιλοφωσφορικοί μοριακοί ηθμοί

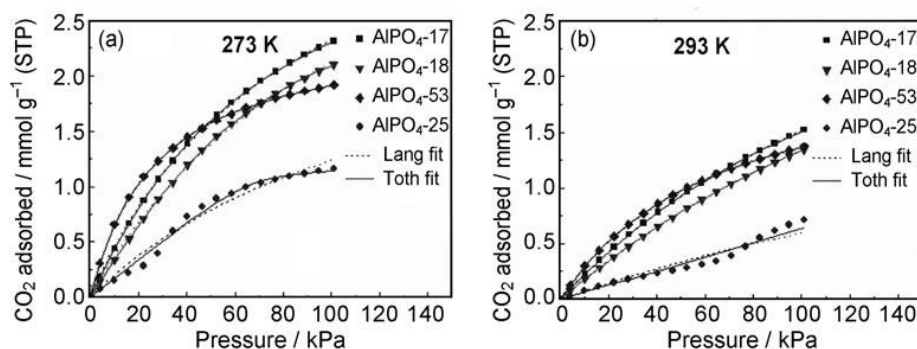
Η συλλογή και ο διαχωρισμός του CO₂ αποτελεί το 60-80% του συνολικού κόστους της τεχνολογίας συλλογής και αποθήκευσης του αερίου οπότε είναι απαραίτητη η περαιτέρω εξέλιξη νέων μεθόδων με μικρότερο κόστος, λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια και πιο λιγότερο τοξικούς.

Στην κατεύθυνση αυτή αναπτύχθηκαν οι τεχνικές προσρόφησης από πορώδη υλικά υπό πίεση και υπό κενό (Pressure/ Vacuum Swing Adsorption- PSA & VSA). Οι κατάλληλοι ροφητές μπορούν να διαχωρίσουν ένα “βαρύ” συστατικό από ένα “ελαφρύτερο” και η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε καυσαέρια τα οποία αποτελούνται κυρίως από άζωτο ενώ το “βαρύ” συστατικό θεωρείται το διοξείδιο του άνθρακα. Τα υλικά τα οποία έχουν ερευνηθεί για να αξιοποιηθούν σε αυτή τη τεχνική πρέπει να πληρούν κάποια συγκεκριμένα κριτήρια: εύκολη αναγέννηση του υλικού, μικρή πτώση πίεσης, υψηλή ροφητική ικανότητα ως προς το CO₂, υψηλή επιλεκτικότητα ως προς το CO₂ σε σχέση με άλλα στοιχεία (πχ άζωτο). Τα υλικά που έχουν ερευνηθεί για την τεχνική της φυσιορόφησης είναι οι πορώδεις μοριακοί ηθμοί, κυρίως ζεόλιθοι (ζεόλιθος 13X, μορδενίτης κα), πολυμερικές μεμβράνες, ενεργός άνθρακας και μέταλλο οργανικά δίκτυα (metal – organic frameworks –MOF’s).

Οι αργιλοφωσφορικοί μοριακοί ηθμοί (AIPO’s) εμφανίζουν πολλές ομοιότητες με τους ζεόλιθους, οι οποίοι περιέχουν πυρίτιο στο δίκτυο τους αντί για φώσφορο, και για αυτό προτάθηκαν ως μέσα για τη ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης,

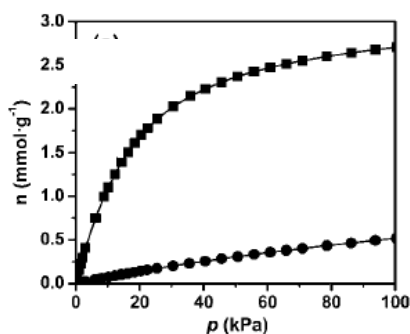
εμφανίζουν αυξημένη σταθερότητα σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες καθώς και εύκολη αναγέννηση ώστε να χρησιμοποιηθούν για πολλούς κύκλους ρόφησης.

Μέχρι στιγμής έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία περιπτώσεις όπου τα AIPO's παρουσιάζουν ικανοποιητική ροφητική ικανότητα. Η ικανότητα ρόφησης κάθε δομής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το μέγεθος των πόρων, το φορτίο του δικτύου, η κατανομή μεγέθους των πόρων, η κρυσταλλικότητα κ.α. Ακόμα, πολύ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η θερμοκρασία και η πίεση στην οποία πραγματοποιείται η ρόφηση. Η διεργασία αυτή είναι εξώθερμη και για αυτό ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να φανεί καλύτερα στο Διάγραμμα 4 όπου εξετάζονται τέσσερις διαφορετικές δομές AIPO's (AIPO-17,18,25,53), οι οποίες είναι μεν όλες οκταμελείς αλλά παρουσιάζουν διαφορές στις ροφητικές ικανότητες.



Διάγραμμα 4 - Μείωση της ροφητικής ικανότητας με αύξηση της θερμοκρασίας σε δομές ALPO [49]

Σε άλλα πειράματα, έχει εξεταστεί η δομή AIPO-14 η οποία έχει κανάλια με διάμετρο 3.8 Å. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η κινητική διάμετρος του μορίου του CO₂ είναι 3.3 Å, ενώ του CH₄ είναι 3.8 Å. Έτσι, η δομή αυτή μπορεί να αποτελέσει ιδανικό και εκλεκτικό ροφητή για το CO₂ και πράγματι τα αποτελέσματα της ρόφησης ήταν αρκετά υψηλά, 2.71 mmol g⁻¹ στα 100 kPa και τους 273 K. [55]



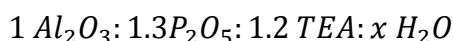
Διάγραμμα 5 - Ισόθερμη ρόφησης CO₂ (■) και CH₄ (●) από AIPO-14 [55]

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 4^ο – Σύνθεση αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών

4.1 Σύνθεση $AlPO_4-5$

Οι μικροπορώδεις κρύσταλλοι $AlPO_4-5$, με δομή τύπου AFI, παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο, βασιζόμενοι σε προηγούμενες επιτυχημένες συνθέσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [5, 23, 30]. Η μοριακή αναλογία που εφαρμόστηκε για την παραγωγή των $AlPO_4-5$ ήταν:



Όπου το x πήρε τιμές 100 και 400 για τα δείγματα τα οποία συντέθηκαν, με σκοπό να προκύψει διαφορετική μορφολογία κρυστάλλων.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για να ληφθεί η παραπάνω μοριακή αναλογία ήταν το ισοπροποξειδίο του αργιλίου (Merck), το ορθοφωσφορικό οξύ (85% σε H_2O , Sigma Aldrich) και η τριαιθυλαμίνη (Merck).

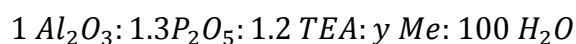
Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει, αρχικά, τη διαλυτοποίηση της κατάλληλης ποσότητας του ισοπροποξειδίου του αργιλίου από την αντίστοιχη ποσότητα απιονισμένου νερού. Με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα το διάλυμα αφέθηκε για 3 ώρες. Ακολούθησε η στάγδην προσθήκη του ορθοφωσφορικού οξέος και το διάλυμα αναδευτήκε για 1 ώρα. Τέλος, προστέθηκε στάγδην η κατάλληλη ποσότητα του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος, δηλαδή της τριαιθυλαμίνης, και το πρόδρομο μίγμα αναδευτήκε για 24 ώρες (στάδιο ωρίμανσης). Με την ολοκλήρωση των 24 ωρών μετρήθηκε το pH του διαλύματος, το οποίο αναμένεται να έχει ελαφρώς όξινη τιμή, συνήθως 5 ή 6. Στη συνέχεια το διάλυμα, το οποίο χαρακτηρίζεται ως μια ένυδρη γέλη, με βάση τη ρεολογική του συμπεριφορά, μεταφέρθηκε εντός αυτοκλείστου ανοξειδωτού χάλυβα με επένδυση από Teflon (Parr Instrument Company). Το αυτόκλειστο τοποθετήθηκε εντός προ-θερμασμένου φούρνου στους 160 °C και αφέθηκε για 24 ώρες, ώστε να πραγματοποιηθεί ο σχηματισμός των κρυστάλλων AFI. Ακολούθησε ο διαχωρισμός του κρυσταλλικού προϊόντος με τη βοήθεια φυγοκέντρου και συνεχείς εκπλύνσεις. Για την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας από τα δείγματα που παράχθηκαν έγινε ξήρανση, ενώ για την απομάκρυνση του οργανικού

μορφοποιητή πλέγματος πραγματοποιήθηκε πύρωση στους 600 °C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα περιελάμβανε ρυθμό θέρμανσης 2,5 °C/λεπτό μέχρι τους 80 °C για 30 λεπτά και 2,5 °C/λεπτό μέχρι τους 600 °C για 5,5 ώρες.

4.2 Σύνθεση μεταλλικά υποκατεστημένων $AlPO_4-5$ (MeAPO-5) και ενσωμάτωση πυριτίου (SAPO)

Η δημιουργία των μεταλλικά υποκατεστημένων αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών ακολουθεί ακριβώς την ίδια πειραματική διαδικασία που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, με την προσθήκη της κατάλληλης πηγής για την ενσωμάτωση του μετάλλου (Me) στο δίκτυο. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματική εργασίας τα μέταλλα τα οποία υποκαταστάθηκαν στο κρυσταλλικό δίκτυο ήταν το πυρίτιο, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο και ο σίδηρος.

Η μοριακή αναλογία που χρησιμοποιήθηκε αυτή τη φορά ήταν:



Όπου y η μοριακή αναλογία του μετάλλου που υποκαταστάθηκε στη δομή.

Αρχικά, τα MeAPO's που δημιουργήθηκαν επιλέχθηκε να έχουν αναλογία 100:5 ως προς το αργίλιο στο πρόδρομο μίγμα. Η τιμή αυτή επιλέχθηκε για να υπάρχει κοινή βάση αναφοράς για όλα τα δείγματα αλλά και επειδή, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στη τιμή αυτή η κρυσταλλικότητα ήταν υψηλή για όλα τα υποκατεστημένα AlPOs. [23]

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Ορθοπυριτικό τετρα-αιθύλιο (Tetraethyl orthosilicate – TEOS, Merck)
- Χλωριούχο μαγνήσιο (Merck)
- Τετραϋδρικό οξικό κοβάλτιο (Cobalt (II) acetate tetrahydrate 98%, Sigma-Aldrich)
- Άνυδρος νιτρικός σίδηρος (Iron (III) nitrate nonahydrate, Merck)

Η μοναδική διαφορά που εντοπίζεται σε σχέση με την τεχνική σύνθεσης που έχει ήδη περιγραφεί είναι πως 1 ώρα μετά την προσθήκη της τριαιθυλαμίνης, ακολουθεί η προσθήκη του αντιδραστήριου που περιέχει το μέταλλο. Το ορθοπυριτικό τετρα-αιθύλιο είναι το μόνο υγρό αντιδραστήριο και μπορεί να προστεθεί απευθείας στο πρόδρομο διάλυμα, ενώ τα υπόλοιπα τρία πρέπει πρώτα να διαλυτοποιηθούν σε μικρή ποσότητα νερού. Η ποσότητα αυτή του νερού που χρησιμοποιήθηκε για τη

διαλυτοποίηση των μεταλλικών αντιδραστηρίων αφαιρέθηκε από την αρχική ποσότητα που διαλυτοποίησε το ισοπροποξείδιο του αργιλίου.

Στην περίπτωση που η μοριακή αναλογία του μετάλλου είναι διαφορετική από 5%, υπολογίζεται η νέα ποσότητα που πρέπει να προστεθεί και ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία σύνθεσης MeAPO. Έτσι, μόλις βρέθηκε το MeAPO με την καλύτερη ροφητική ικανότητα δημιουργήθηκαν δύο ακόμα δείγματα με το συγκεκριμένο μέταλλο σε μοριακές αναλογίες 2.5% , 7.5% και 10 %.

4.3 Μερική Πύρωση (Partial Calcination) του $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Για τα δημιουργία του πορώδους δικτύου εντός των αργιλοφωσφορικών μοριακών δομών είναι απαραίτητη η πύρωση (calcination) του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, ώστε ο οργανικός μορφοποιητής πλέγματος να αποσυντεθεί και να εξέλθει από τη δομή. Αυτή η θερμοκρασία πρέπει να επιλεγεί με προσοχή διότι πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να οδηγήσουν στην κατάρρευση της δομής. Βέβαια, τα AlPO_4 's εμφανίζουν εξαιρετική αντοχή έως και τους 800 °C.

Αφού παράχθηκε μια παρτίδα $\text{AlPO}_4\text{-5}$, με $x=100$ για το νερό, και πραγματοποιήθηκε η ξήρανση επιλέχθηκαν πέντε θερμοκρασίες στις οποίες θα γινόταν η πύρωση των δομών. Οι θερμοκρασίες αυτές ήταν στους 300, 400, 500, 600 και 700 °C. Οι συνθήκες που πραγματοποιήθηκε η πύρωση ήταν οξειδωτικές μιας και ο φούρνος ήταν ανοιχτός στην ατμόσφαιρα. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε ήταν το ίδιο με αυτό που περιεγράφηκε στην παράγραφο 4.1, με τη διαφορά του τελικού σημείου να μεταβάλλεται ανάλογα το δείγμα.

4.4 Πυρόλυση του $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Σε άλλη παρτίδα $\text{AlPO}_4\text{-5}$ επιλέχθηκε η απομάκρυνση του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος να πραγματοποιηθεί με πυρόλυση. Για την τεχνική αυτή επιλέχθηκαν πέντε θερμοκρασίες στους 200, 240, 300, 400 και 700 °C και χρησιμοποιήθηκε αδρανής ατμόσφαιρα με τη χρήση αερίου αζώτου. Οι θερμοκρασίες 200 και 240 °C επιλέχθηκαν ύστερα από θερμογραφική ανάλυση (TGA) υπό ροή αζώτου που βρέθηκε στη βιβλιογραφία και υποδεικνύει τη θερμοκρασία απομάκρυνσης της τριαιθυλαμίνης. [56] Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε ήταν το ίδιο με αυτό της παραγράφου 4.1.

Κεφάλαιο 5^ο – Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων που συντέθηκαν χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction). Τα δείγματα μετρήθηκαν από το Panalytical X'Pert Pro Powder Diffractometer χρησιμοποιώντας Cu-Kα ακτινοβολία, μήκους κύματος $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, τάση 40 kV και ένταση ρεύματος 40 mA. Η ταχύτητα της ανάλυσης ήταν 0.02 μοίρες κάθε 30 δευτερόλεπτα.

Η διερεύνηση της μορφολογίας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ήταν το FEI Quanta 200 ενώ στα δείγματα εφαρμόστηκε ταινία άνθρακα (carbon tape) καθώς και επίστρωση με χρυσό (gold coating) ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα των δειγμάτων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό υψηλό κενό και υπό τάση 30 kV.

Η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια σταθμικού αναλυτή ρόφησης (IsoSORP STATIC 3xV-MP) της εταιρίας Rubotherm. Ο ζυγός μαγνητικών εδράνων (Magnetic Suspension Balance – MSB) μετρά με ακρίβεια τη μάζα των δειγμάτων και τη δόση του αερίου ώστε να προσδιορίσει την ισορροπία της προσρόφησης. Αρχικά, τα δείγματα επεξεργάστηκαν υπό κενό στους 150 °C για 3 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και άλλα πτητικά μέχρι την επίτευξη σταθερής μάζας. Ο MSB διαθέτει τρεις θέσεις από τις οποίες μπορεί να μετρήσει το σημείο μηδέν (zero point) στη θέση 1, το βάρος του δείγματος μαζί με το δειγματοφορέα στη θέση 2 ενώ στη θέση 3 προσμετράται και το βάρος ενός βαριδίου από τιτάνιο, γνωστού όγκου. Μέσω της μεταβολής του βάρους του βαριδίου, η πυκνότητα κι άρα κι ο όγκος του δείγματος μπορεί να μετρηθεί επιτόπου. Με γνωστή την πυκνότητα και τον όγκο του δείγματος γίνεται μια διόρθωση της άνωσης (buoyancy) στη μάζα του δείγματος. Το δείγμα στον δειγματοφορέα από ανοξείδωτο χάλυβα συμπιέστηκε μέχρι τα 4 bar. Παράλληλα, γινόταν συνεχής μέτρησης της μάζας του δείγματος η οποία αντιστοιχούσε στην προσρόφηση του CO₂ και καθοριζόταν αυτόματα από το σύστημα IsoSORP και τον μαγνητικό ζυγό MSB, όταν επιτυγχανόταν ισορροπία. Έτσι, μπορεί να υπολογιστεί η δυνατότητα ρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε mmol/g.

Αποτελέσματα και Αξιολόγηση

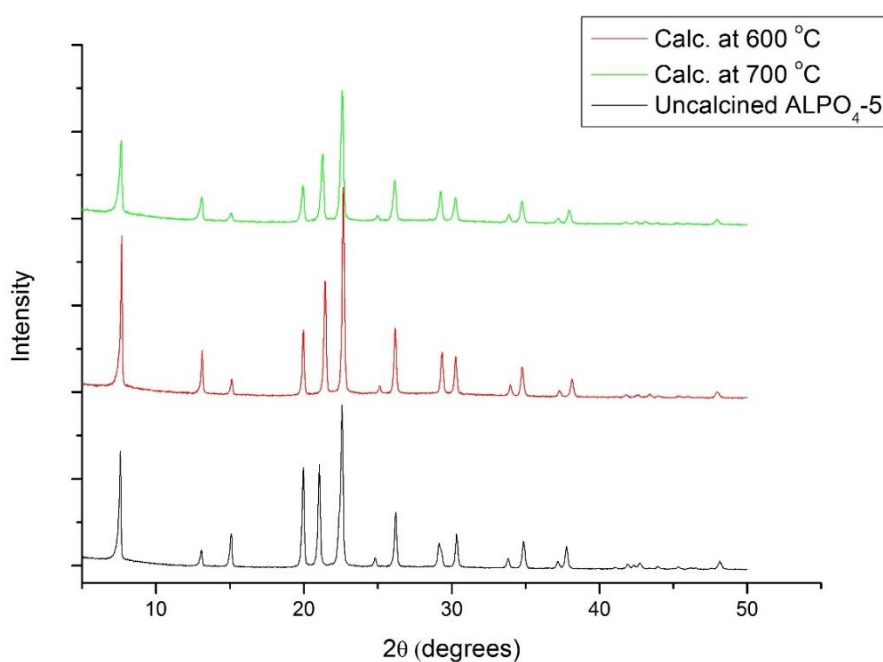
Κεφάλαιο 6^ο – Χαρακτηρισμός

6.1 Κρυσταλλικότητα

Τα δείγματα που συντέθηκαν εξετάστηκαν ως προς την κρυσταλλικότητα και βρέθηκε πως όλα αποτελούνται από μια καθαρά κρυσταλλική φάση, χωρίς να περιλαμβάνουν άμορφες περιοχές. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση της δομής ώστε να εξακριβωθεί κάθε φορά εάν η δομή AFI του $\text{AlPO}_4\text{-5}$ είχε επιτευχθεί.

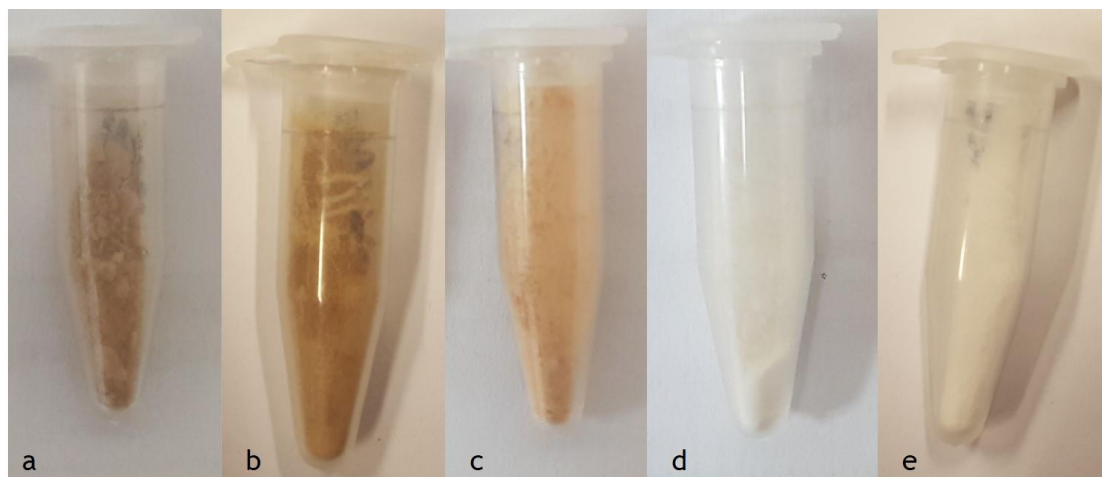
6.1.1 Μερική Πύρωση $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Στα δείγματα που πραγματοποιήθηκε μερική πύρωση (partial calcination) διερευνήθηκε η κρυσταλλικότητα στη μήτρα που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των επιμέρους δειγμάτων. Το υλικό πριν την πύρωση εμφανίζει κρυσταλλική δομή AFI, συνεπώς το ίδιο αποτέλεσμα αναμένεται και για τις ενδιάμεσες θερμοκρασίες από 300 μέχρι 600 °C. Προκείμενου να επαληθευτεί η σταθερότητα της δομής πάνω από τους 600 °C, θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούταν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων η πύρωση, έγινε ανάλυση XRD του δείγματος στους 700 °C. Όπως γίνεται φανερό, η δομή AFI δεν επηρεάζεται από την αυξημένη θερμοκρασία αφού παρατηρούνται οι περιθλάσεις στις ίδιες γωνίες 2θ.



Διάγραμμα 6 - Σύγκριση διαγραμμάτων XRD για $\text{AlPO}_4\text{-5}$ στα οποία δεν έχει γίνει πύρωση, έχει γίνει πύρωση στους 600 °C και 700 °C

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το χρώμα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν ύστερα από την μερική πύρωση. Η αρχική μήτρα που παράχθηκε, ύστερα από την ξήρανση, είχε λευκό χρώμα όχι όμως και όλα τα υλικά που επεξεργάστηκαν στη συνέχεια. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ των θερμοκρασιών 300 °C και 500 °C τα AIPO's απέκτησαν ένα καφέ χρώμα, το οποίο όσο αυξανόταν η θερμοκρασία ήταν πιο ανοιχτό. Στους 600 °C και 700 °C τα υλικά πήραν και πάλι το λευκό χρώμα το οποίο είχαν πριν την θερμική επεξεργασία.



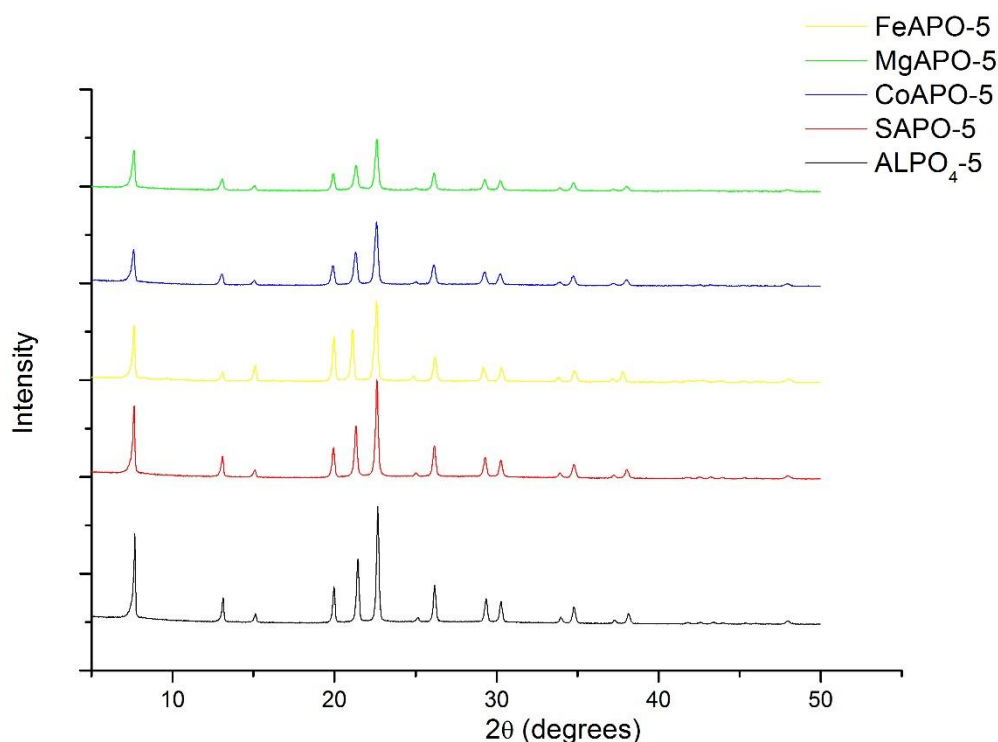
Εικόνα 24 - AIPO₄₋₅ τα οποία έχουν πυρολυθεί στους: a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C, e) 700 °C

Το καφέ χρώμα υποδηλώνει ότι η μονοδιάσταση διάχυση δια μέσω των πόρων παρεμποδίζεται λόγω πλήρωσης των πόρων από στοιχεία που δεν ανήκουν στο δίκτυο. Κυρίως, πρόκειται για την άνθρακα ο οποίος προέρχεται από την αμίνη που χρησιμοποιείται ως οργανικός μορφοποιητής πλέγματος και ο οποίος εξέρχεται από το υπάρχον δίκτυο του AIPO λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Όταν το χρώμα γίνει και πάλι λευκό, η δομή έχει αποβάλει το σύνολο του SDA και τα μονοδιάστατα κανάλια έχουν απελευθερωθεί. [57]

6.1.2 Μεταλλικά υποκατεστημένα AIPOs (MeAPOs) και ενσωμάτωση πυριτίου (SAPOs)

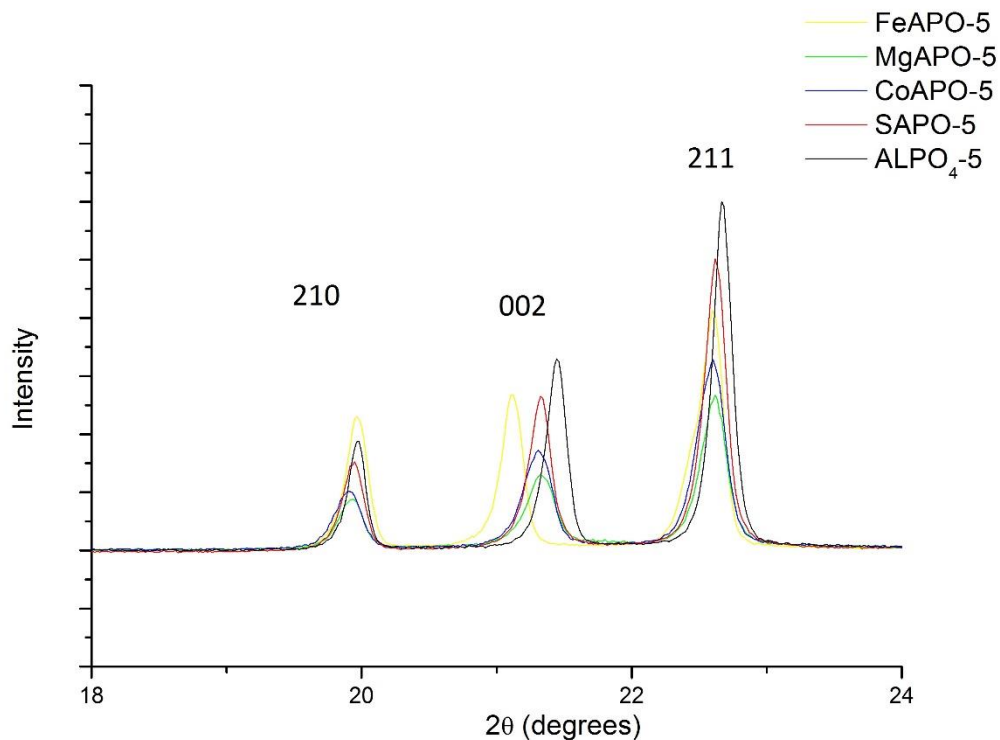
Όσον αφορά τα μεταλλικά υποκατεστημένα AIPOs (MeAPOs) που συντέθηκαν είναι φανερό πως όλα έχουν την ίδια μορφολογία με το AIPO₄₋₅, αφού οι χαρακτηριστικές κορυφές στο διάγραμμα XRD συμπίπτουν με το διάγραμμα της βιβλιογραφίας. Επίσης, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μια καθαρά κρυσταλλική φάση αφού παρατηρούνται μόνο οξείες κορυφές. Όλοι οι αργιλοφωσφορικοί μοριακοί ηθμοί δημιουργήθηκαν

χρησιμοποιώντας τις ίδιες μοριακές αναλογίες, η μοριακή αναλογία του νερού ήταν 100 και η συγκέντρωση του μετάλλου ήταν 5%. Ακόμα, οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και πύρωσης ήταν κοινές για όλα τα δείγματα, στους 160 και 600 °C αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7 - Γράφημα XRD των μεταλλικά υποκατεστημένων $AlPO_4$'s με μοριακή αναλογία (Al: 1.3 P: 0.05 Me: 1.2 TEA: 100 H_2O) και του $AlPO_4-5$

Με μια προσεκτική ματιά γίνεται φανερό πως οι κορυφές κάποιων μεταλλικά υποκατεστημένων $AlPO_4$'s δεν συμπίπτουν επακριβώς με αυτή του $AlPO_4-5$. Πιο συγκεκριμένα, ως ένδειξη για την υποκατάσταση χρησιμοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές των δομών AFI που εντοπίζονται στο διάστημα μεταξύ 19° και 22.5°. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε σκέδαση από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (210), (002) και (211), τα οποία φαίνονται και στο Διάγραμμα 8. Οι μικρές αυτές μετατοπίσεις των κορυφών είναι λογικές διότι τα ετεροάτομα που εισέρχονται στις δομές έχουν διαφορετική ιοντική ακτίνα σε σχέση με το άτομο το οποίο υποκαθιστούν. Ακόμα, οι μετατοπίσεις αυτές υποδηλώνουν και την επιτυχή ενσωμάτωση των μετάλλων στις αργιλοφωσφορικές δομές. [58]



Διάγραμμα 8 - Χαρακτηριστικές κορυφές των δομών AFI, ενδεικτικές της κρυσταλλικότητας των δομών

6.1.3 Υπολογισμός παραμέτρων μοναδιαίας κυψελίδας (Unit Cell Parameters)

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η ενσωμάτωση των μετάλλων στο δίκτυο των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών μπορεί να γίνει αντιληπτή μέσω των μετατοπίσεων που διακρίνονται στο διάγραμμα XRD. Προκειμένου να επιβεβαιωθούν οι μεταβολές που πραγματοποιούνται στο μέγεθος του δικτύου λόγω της παρουσίας των μετάλλων θα υπολογιστούν οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας στις τρεις διαστάσεις.

Η ανάλυση XRD βασίζεται στην εξίσωση του Bragg, σύμφωνα με την οποία:

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

Όπου n ακέραιος αριθμός, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ δύο επιπέδων και θ η γωνία στην οποία πραγματοποιείται η περίθλαση.

Για τα $\text{AlPO}_4\text{-5}$ είναι γνωστό πως οι κυψελίδες έχουν εξαγωνική διάταξη και συνεπώς ισχύει $a=b \neq c$. Ακόμα, για τα εξαγωνικά συστήματα η εξίσωση που συσχετίζει τη γωνία περίθλασης, το μήκος κύματος και τις διαστάσεις της κυψελίδας είναι:

$$\frac{4}{3} \left[\frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} = \frac{(4 \sin^2 \theta)}{\lambda^2}$$

Όπου τα h, k, l είναι οι δείκτες Miller (Miller Indices), το θ είναι η γωνία στην οποία παρατηρείται η κορυφή, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, $a=b$ και c οι διαστάσεις της κυψελίδας.

Τα h, k, l αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα όπου εμφανίζονται οι κορυφές. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η πρώτη κορυφή η οποία εντοπίζεται σε $2\theta \approx 7,6^\circ$ και αντιστοιχεί στο επίπεδο 100. Έτσι, για τους δείκτες Miller ισχύει

- $h=1$
- $k=0$
- $l=0$

Συνδυάζοντας τις δύο προηγούμενες εξισώσεις προκύπτει η τελική εξίσωση μέσω της οποίας μπορεί να υπολογιστεί το a :

$$\frac{4}{3} \left(\frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{d^2} \leftrightarrow a = 2d \frac{\sqrt{3}}{3}$$

Για τον υπολογισμό του c θα αξιοποιηθεί η κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο 002, έτσι ώστε οι δείκτες Miller h, k να είναι ίσοι με το μηδέν ενώ ο δείκτης l να είναι 2.

Συνδυάζοντας ξανά τις δύο αρχικές εξισώσεις προκύπτει:

$$c^2 = 4d^2 \leftrightarrow c = 2d$$

Με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Origin διαπιστώθηκε με ακρίβεια η γωνία πρόσπτωσης 2θ στην οποία αντιστοιχούσε η κάθε κορυφή για τα μεταλλικά υποκατεστημένα AlPO_4 αλλά και για το αρχικό δείγμα $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Οι γωνίες 2θ καθώς και το μέγεθος των μοναδιαίων κυψελίδων συνοψίζονται στον Πίνακα 4. [59]

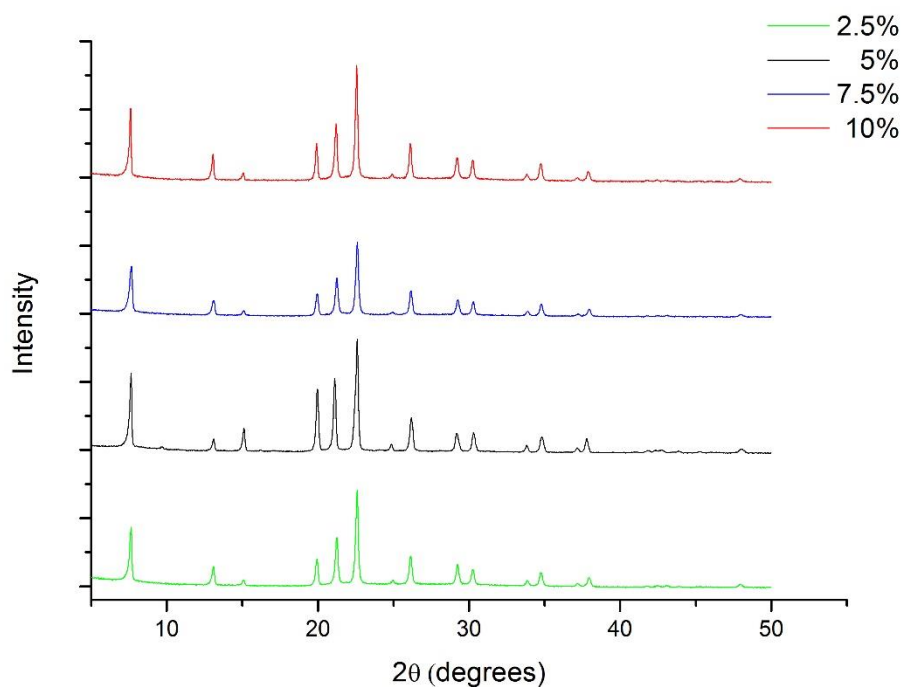
Πίνακας 4 - Μεταβολή διαστάσεων μοναδιαίας κυψελίδας, ύστερα από την υποκατάσταση μετάλλων στο δίκτυο των $ALPO_4-5$

Δείγμα	2θ (100)	d	Παράμετρος κυψελίδας (a=b)	2θ (002)	d	Παράμετρος Κυψελίδας (c)
ALPO-5	7,67336	11,51202	13,29293655	21,44336	4,140543	8,281085594
FeAPO-5	7,62336	11,58741	13,37999218	21,12136	4,202933	8,405866866
SAPO-5	7,64036	11,56167	13,35026533	21,32536	4,163186	8,326372871
MgAPO-5	7,62336	11,58741	13,37999218	21,32536	4,163186	8,326372871
CoAPO-5	7,60636	11,61327	13,409852	21,30836	4,166469	8,332938892

Πράγματι γίνεται αντιληπτό, πως υπάρχει αύξηση των κρυστάλλων τόσο στις διαστάσεις a και b όσο και στην c, σε σχέση με το αρχικό δίκτυο $AlPO_4-5$. Οι μεταβολές αυτές των διαστάσεων είναι αναμενόμενες μιας και τα μόρια τα οποία εισέρχονται στο δίκτυο διαθέτουν μεγαλύτερες ακτίνες σε σχέση με αυτά που υποκαθιστούν. Η μεγαλύτερη διόγκωση των διαστάσεων a και b πραγματοποιήθηκε από το κοβάλτιο ενώ στη διάσταση c τη μεγαλύτερη επίδραση είχε ο σίδηρος. Η ιοντική ακτίνα του αργιλίου είναι 0,53 Å και όλα τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν για υποκατάσταση έχουν μεγαλύτερη ακτίνα (σίδηρος 0,645 Å, μαγνήσιο 0,72 Å, κοβάλτιο 0,745 Å). Παρότι και το μαγνήσιο έχει ιοντική ακτίνα παρόμοια με αυτή του κοβαλτίου η διόγκωση που προκαλεί φαίνεται να είναι εξίσου επιμερισμένη και στις τρεις διαστάσεις. Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η υποκατάσταση του πυριτίου στη δομή του ALPO μιας και η ιοντική του ακτίνα είναι 0,4 Å. Βέβαια, το πυρίτιο υποκαθιστά αρχικά το φωσφόρο, ο οποίος έχει ιοντική ακτίνα 0,38 Å. Αφού λοιπόν παρατηρείται διόγκωση επιβεβαιώνεται ο ισχυρισμός πως ο μηχανισμός SM2 είναι αυτός που υπερισχύει. Εάν πραγματοποιούταν ταυτόχρονη υποκατάσταση και μορίων αργιλίου τότε θα έπρεπε να παρατηρηθεί το αντίστροφο φαινόμενο δηλαδή συρρίκνωση.

6.1.4 Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου

Αφού διαπιστώθηκε πως το υλικό στο οποίο είχε υποκατασταθεί ο σίδηρος είχε τη μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα συντέθηκαν τρία ακόμα δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις σιδήρου. Έτσι, συντέθηκαν τα δείγματα με μοριακή αναλογία σιδήρου ως προς το αργίλιο 2.5:100, 7.5:100 και 10:100.

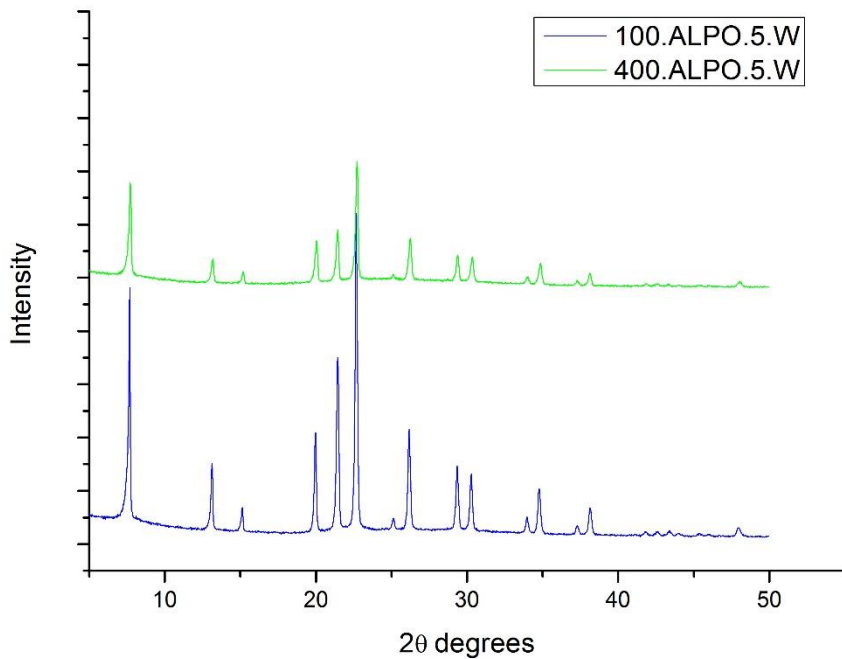


Διάγραμμα 9 - Διάγραμμα XRD για υποκατεστημένα $AlPO_4-5$ με διαφορετικές συγκεντρώσεις σιδήρου. Ξεκινώντας από κάτω απεικονίζονται τα δείγματα με μοριακή αναλογία 2.5, 5, 7.5 και 10%.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 9 όλες οι δομές αντιστοιχούν στη δομή AFI και είναι κρυσταλλικά. Βέβαια, τα δείγματα 2.5% και 7.5% δεν έχουν κορυφές υψηλής έντασης γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιων άμορφων περιοχών.

6.1.5 $AlPO_4-5$ με διαφορετική μορφολογία κρυστάλλων

Για τη σύνθεση των δειγμάτων ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία, με μόνη διαφορά τη μοριακή συγκέντρωση του νερού. Στην πρώτη περίπτωση η σχέση μεταξύ αργιλίου και νερού ήταν 1:100, ενώ στη δεύτερη ήταν 1:400. Όπως γίνεται διακριτό από το Διάγραμμα 10 και τα δύο δείγματα που συντέθηκαν ήταν κρυσταλλικά εμφανίζοντας οξείες κορυφές. Άμορφες περιοχές δεν παρατηρούνται μιας και δεν υπάρχουν ευρείες διαμορφώσεις που θα υποδείκνυαν την ύπαρξη αυτών.



Διάγραμμα 10 – Διάγραμμα XRD για δείγματα $AlPO_4-5$ με διαφορετική συγκέντρωση νερού 100 & 400

6.2 Μορφολογία

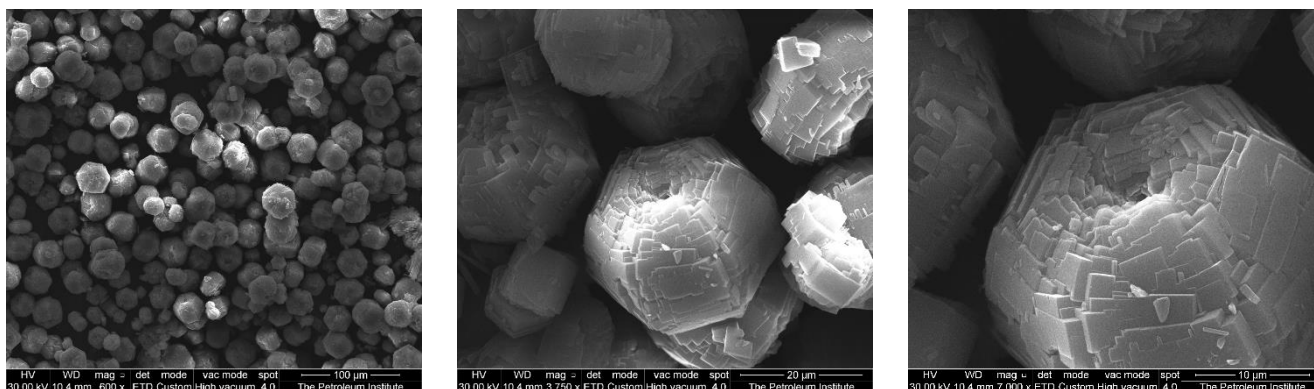
Η μορφολογία των δειγμάτων διαπιστώθηκε μέσω των εικόνων από το SEM, με σκοπό την επιβεβαίωση της κρυσταλλικότητας από τα διαγράμματα XRD αλλά και την διερεύνηση των διαφόρων δομών. Τα πυρωμένα και πυρολυμένα δείγματα δεν εξετάστηκαν μιας και η απομάκρυνση του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος δεν μπορεί να ανιχνευθεί από την ανάλυση αυτή αφού δεν επηρεάζει τη μορφολογία του κρυστάλλου.

6.2.1 Μεταλλικά υποκατεστημένα AIPOs (MeAPOs) και ενσωμάτωση πυριτίου (SAPOs)

Τα υποκατεστημένα AIPO που συντέθηκαν είχαν όλα μοριακή αναλογία νερού 100 ως προς το αργίλιο με αποτέλεσμα να έχουν όλα σφαιρικές διαμορφώσεις. Επίσης, όλα τα δείγματα είχαν μοριακή αναλογία μετάλλου προς αργίλιο 5:100.

FeAPO-5

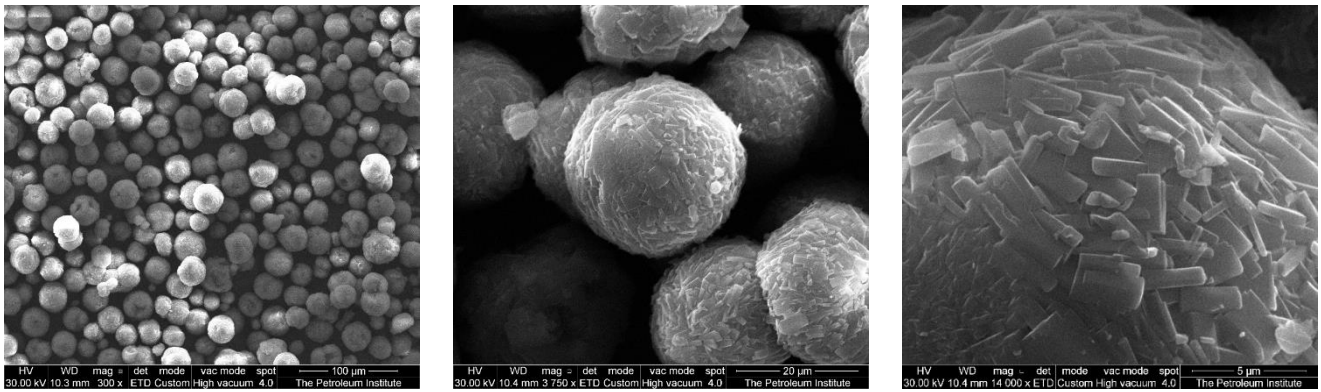
Το δείγμα που συντέθηκε ύστερα από την υποκατάσταση του σιδήρου εμφανίζει αυξημένη κρυσταλλικότητα όπως φαίνεται από την εικόνα SEM, όπου παρατηρούνται αρκετοί ευμεγέθεις σφαιρικοί κρύσταλλοι. Προχωρώντας σε μεγαλύτερη μεγέθυνση γίνεται φανερή η δομή του κάθε κρυστάλλου που αποτελείται από εξαγωνικές σφαιρικές διαμορφώσεις, στην οποία κάθε πλευρά περιέχει παράλληλα διευθετημένα φύλλα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το διάκενο που εμφανίζεται στον άξονα της σφαίρας, μια διαμόρφωση που εμφανίζεται μόνο στα δείγματα του σιδήρου με συνεπή τρόπο. Τέλος, στην υψηλότερη μεγέθυνση παρατηρούνται και κάποιες διαμορφώσεις με μορφή πλάκας (plate-like) οι οποίες δεν έχουν κρυσταλλωθεί πλήρως σε σφαίρες.



Εικόνα 25 – Ανάλυση SEM για δείγμα FeAPO-5 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

MgAPO-5

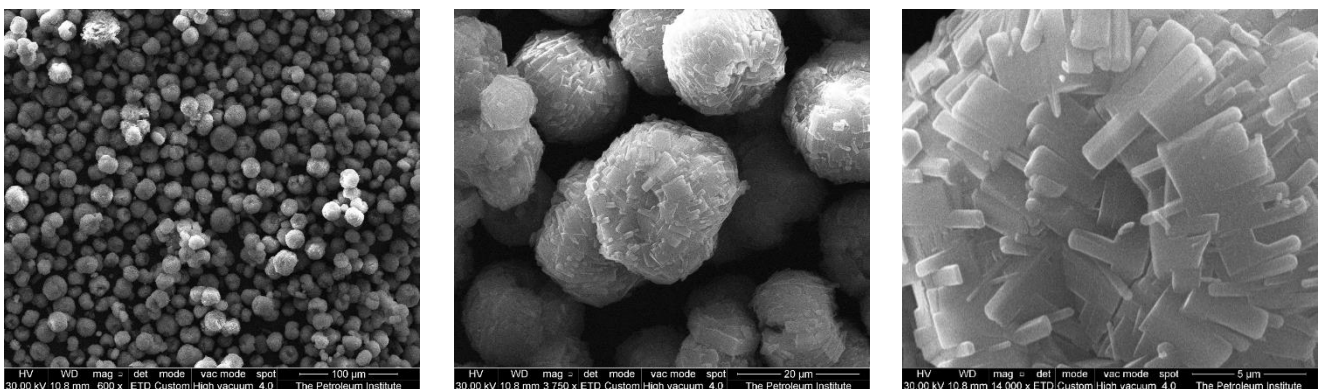
Η υποκατάσταση μαγνησίου στις δομές των $AlPO_4-5$ οδήγησε στη δημιουργία σφαιρικών κρυστάλλων όπως ήταν αναμενόμενο. Οι κρύσταλλοι που παράχθηκαν είχαν μικρότερες διαστάσεις σε σχέση με τους αντίστοιχους των FeAPOs και παρουσίασαν κάποια διάκενα τα οποία όμως δεν παρατηρούνται με συνέπεια στον άξονα τους. Πιθανότατα τα διάκενα αυτά σχετίζονται με την μη πλήρη κρυστάλλωση του MgAPO-5. Η επιφάνεια των κρυστάλλων φαίνεται πως αποτελείται από πλήθος επίπεδων φύλλων διευθετημένα σε τυχαίους προσανατολισμούς και εμφανίζουν υψηλή συνεκτικότητα. Τα φύλλα αυτά δεν παρουσιάζουν ομοιομορφία και έχουν διαφορετικές διαστάσεις.



Εικόνα 26 - Ανάλυση SEM για δείγμα MgAPO-5 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

CoAPO-5

Η σύνθεση δειγμάτων με την προσθήκη κοβαλτίου στις δομές οδήγησε στη δημιουργία σφαιρών όμως μπορούν να παρατηρηθούν και κάποιες διαμορφώσεις ράβδων και πλακών. Υπάρχει δηλαδή μια ανομοιογένεια των κρυστάλλων καθώς επίσης κάποιες από τις σφαιρικές διαμορφώσεις εμφανίζουν οπές ενώ άλλες είναι πλήρως ανεπτυγμένες. Τα επίπεδα που δημιουργούν τον κρύσταλλο φαίνεται να είναι προσανατολισμένα και να είναι αρκετά πυκνά διευθετημένα.

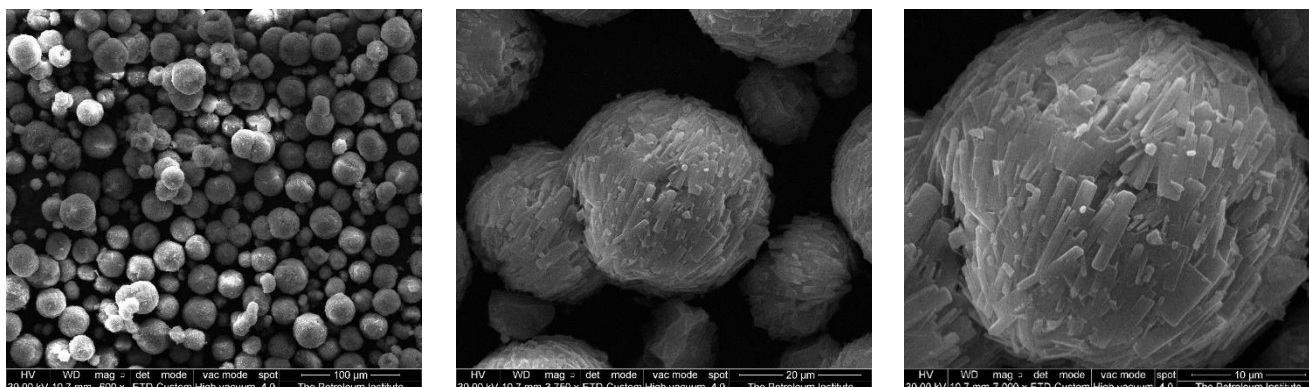


Εικόνα 27 - Ανάλυση SEM για δείγμα CoAPO-5 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

SAPO-5

Στα $AlPO_4-5$ που πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση πυριτίου παρατηρείται ανομοιογένεια στους κρυστάλλους που έχουν παραχθεί τόσο στο μέγεθος όσο και στο σχήμα. Επίσης, παρατηρούνται κάποιες περιοχές όπου δεν εμφανίζονται διακριτές κρυσταλλικές διαμορφώσεις, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη κάποιων άμορφων

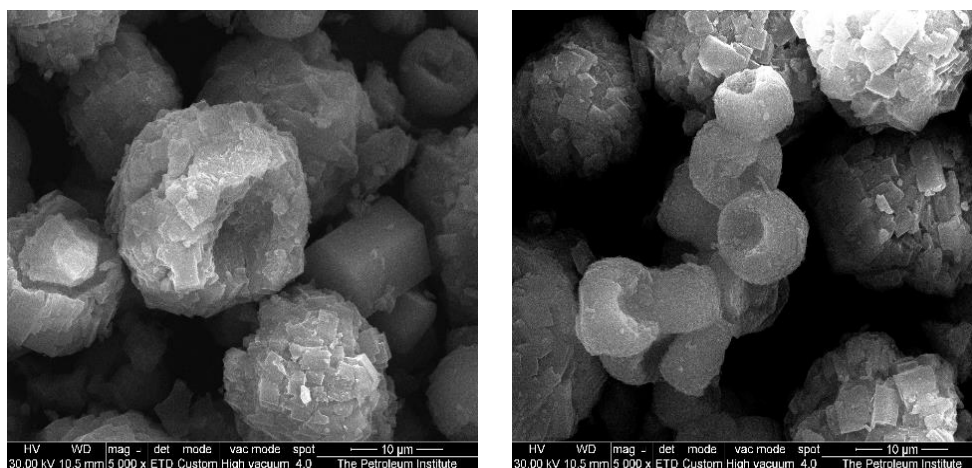
σηματισμών. Τέλος, παρατηρούνται αρκετοί σφαιρικοί κρύσταλλοι οι οποίοι έχουν ενωθεί στη μορφή συσσωματωμάτων.



Εικόνα 28 - Ανάλυση SEM για δείγμα SAPO-5 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

6.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου

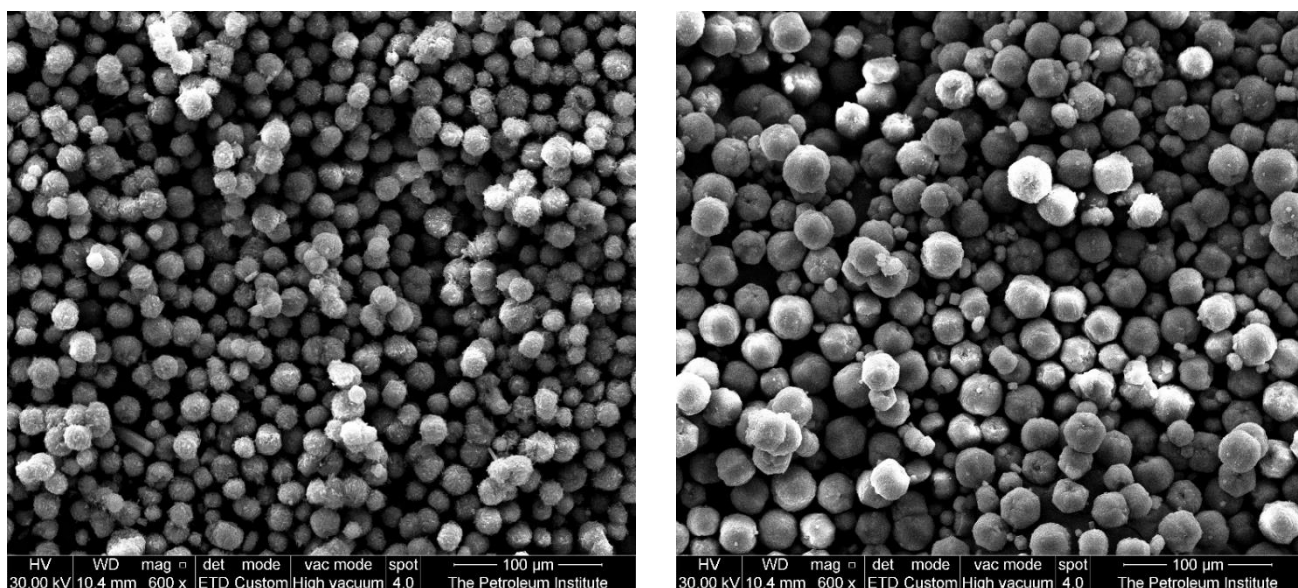
Για τη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του σιδήρου δημιουργήθηκαν τα δείγματα με μοριακή αναλογία ως προς το αργίλιο 2.5:100, 7.5:100 και 10:100. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 29 τα δείγματα με 2.5% αναλογία σιδήρου αποτελούνται από σφαίρες, ράβδους καθώς και ακανόνιστες διαμορφώσεις που παραπέμπουν σε πλάκες. Το μέγεθος ποικίλει όμως τα σωματίδια αυτά είναι μικρότερα σε σχέση με αυτά που είχαν αναλογία 5%.



Εικόνα 29 - Ανάλυση SEM για δείγμα FeAPO-5 με μοριακή αναλογία 2.5%

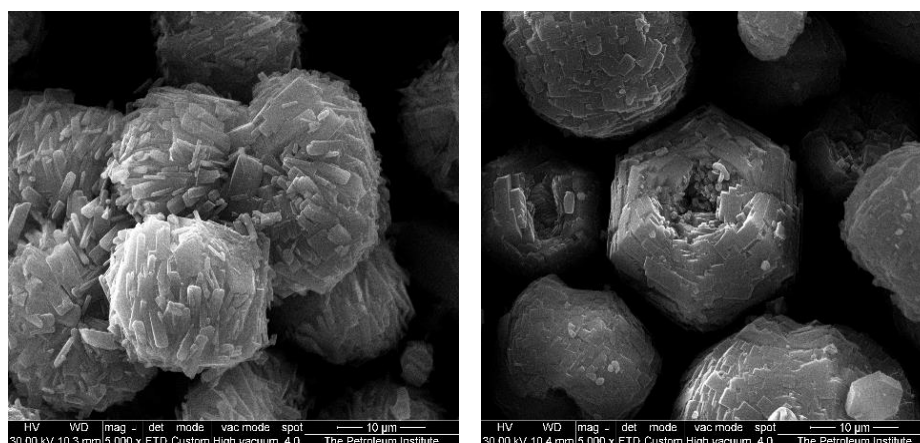
Αυξάνοντας τη μοριακή αναλογία σε 7.5% και 10% παρατηρούμε πως οι σφαιρικές διαμορφώσεις αποτελούν την κύρια μορφολογία που έχουν οι κρύσταλλοι. Όμως το δείγμα με 7.5% εμφανίζει ακόμα κάποια ραβδόμορφα υλικά τα οποία όμως έχουν αυξηθεί σε διαστάσεις. Ακόμα, παρατηρείται πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση τόσο

αυξάνονται και οι διαστάσεις των κρυστάλλων γεγονός που υποδηλώνει την μεγαλύτερη υποκατάσταση του σιδήρου στις δομές AFI.



Εικόνα 30 – Ανάλυση SEM για δείγμα FeAPO-5 με μοριακή αναλογία 7.5% (αριστερά) και 10% (δεξιά) σε μεγέθυνση x600

Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται το διάκενο στον άξονα των σφαιρών όμως στο δείγμα με μοριακή αναλογία 10% οι διαμορφώσεις αυτές είναι πιο εμφανείς. Στο δείγμα με αναλογία 7.5% παρατηρούνται και αρκετά συσσωματώματα.

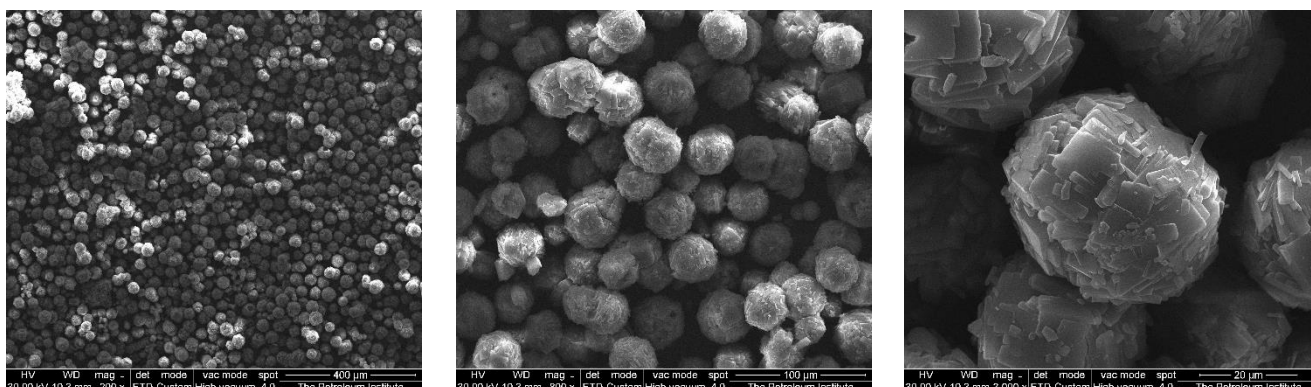


Εικόνα 31 - Ανάλυση SEM για δείγμα FeAPO-5 με μοριακή αναλογία 7.5% (αριστερά) και 10% (δεξιά) σε μεγέθυνση x5000

6.2.3 AlPO₄-5 με διαφορετική μορφολογία κρυστάλλων

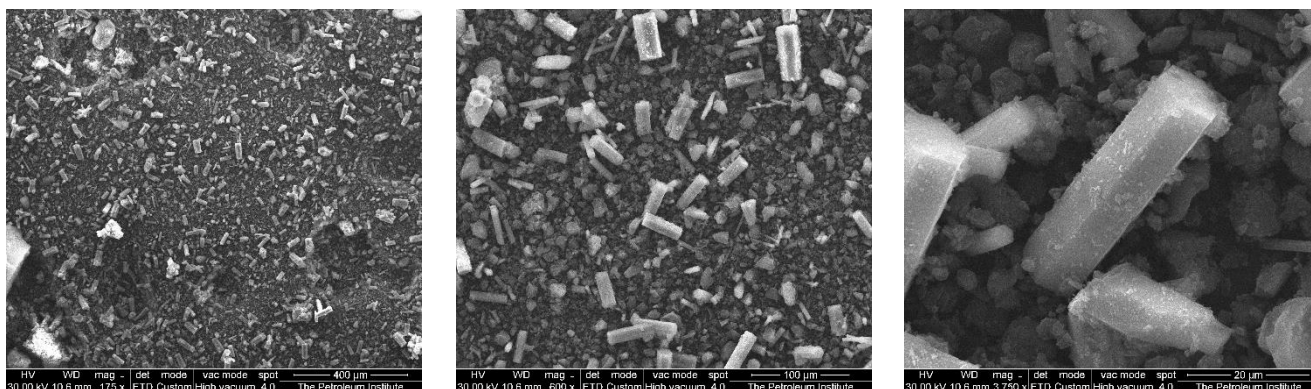
Προκειμένου να μεταβληθεί η μορφολογία των κρυστάλλων η παράμετρος που επιλέχθηκε να μεταβληθεί ήταν η μοριακή αναλογία του νερού ως προς το αργίλιο. Πιο συγκεκριμένα, όπως φάνηκε και σε όλα τα προηγούμενα δείγματα, όταν

χρησιμοποιήθηκε αναλογία 100:1 οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται έχουν σφαιρική δομή επί το πλείστον και αποτελούνται από πολλά επίπεδα που ενώνονται μεταξύ τους ώστε να σχηματιστεί η σφαίρα. Το σχήμα των σφαιρών διαφέρει ανάλογα με το πόσο έχει προχωρήσει η κρυστάλλωση και αντίστοιχα επηρεάζεται και το μέγεθος. Το δείγμα με αναλογία νερού 100 εμφανίζει σφαίρες που έχουν ωοειδές σχήμα ενώ τα φύλλα που απαρτίζουν τη δομή είναι μεγάλα σε μέγεθος.



Εικόνα 32 - Ανάλυση SEM για δείγμα $AlPO_4-5$ με μοριακή αναλογία νερού 100 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

Τα δείγματα που συντέθηκαν με διαφορετική μοριακή αναλογία νερού επιλέχθηκε να έχουν 400 mol νερού προς 1 mol αργιλίου. Έτσι, αφού το μέσο διαλυτοποίησης αυξήθηκε επηρεάστηκε και ο ρυθμός κρυστάλλωσης αλλά και η μορφολογία των κρυστάλλων που παράχθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, οι κρύσταλλοι που συντέθηκαν είχαν τη μορφή εξαγωνικών ράβδων οι οποίες είχαν αναπτυχθεί κυρίως προς τον άξονα c. Βέβαια, όπως φαίνεται από την ανάλυση SEM οι ραβδόμορφοι κρύσταλλοι δεν έχουν σχηματιστεί σε μεγάλο ποσοστό υποδεικνύοντας την ύπαρξη άμορφου υλικού. Επίσης, το μήκος των ράβδων είναι κατά πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τις σφαίρες που σχηματίστηκαν στο προηγούμενο πείραμα.

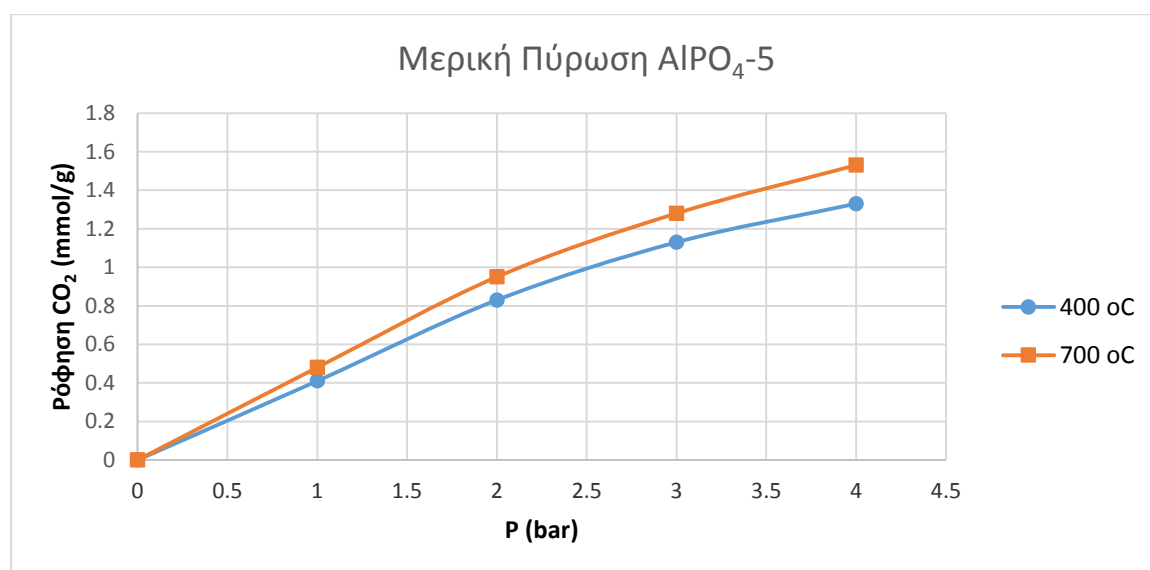


Εικόνα 33 - Ανάλυση SEM για δείγμα $AlPO_4-5$ με μοριακή αναλογία νερού 400 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

Κεφάλαιο 7^ο – Ρόφηση CO₂

7.1 Μερική Πύρωση AlPO₄₋₅

Για τη διαπίστωση της επίδρασης της μερικής πύρωσης (partial calcination) στους αργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς επιλέχθηκε πρώτα να εξετασθούν δύο δείγματα, τα οποία θα έδιναν τη γενική κατεύθυνση των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, αποφασίστηκε να μετρηθούν τα δείγματα στα οποία έγινε πύρωση στους 400 °C και στους 700 °C. Μέσω της μερικής πύρωσης ο στόχος ήταν να αξιοποιηθούν οι θέσεις άνθρακα που βρίσκονται στο μόριο του οργανικού μορφοποιητή. Τα πειράματα αυτά ήθελαν να αποσαφηνίσουν αν μπορεί το θερμικά επεξεργασμένο AlPO να υποβοηθήσει στην ισχυρότερη ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω του πυρωμένου άνθρακα. Οι θέσεις άνθρακα θα προέρχονταν από τη δομή του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος, που στη συγκεκριμένη εργασία ήταν η τριαιθυλαμίνη.



Διάγραμμα 11 - Προσρόφηση CO₂ σε AlPO₄₋₅ το οποίο έχει υποστεί πύρωση στους 400 °C (●) και στους 700 °C (■)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 11, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25 °C και πιέσεις από 0 έως 4 bar υποδεικνύουν πως το υλικό στο οποίο πραγματοποιήθηκε πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία (700 °C) προσροφά καλύτερα. Η καλύτερη συμπεριφορά του υλικού αυτού διατηρείται σε όλο το εύρος των πιέσεων που έγιναν οι μετρήσεις. Η μειωμένη απόδοση του υλικού που πυρώθηκε στους 400 °C μπορεί να αποδοθεί στην εναπομένουσα αμίνη που έχει αποκοδομοιωθεί, η οποία δεν αφαιρέθηκε στο σύνολό της από το εσωτερικό της δομής AFI. Έτσι, στο πορώδες

δίκτυο ο οργανικός μορφοποιητής πλέγματος λειτούργησε ως περιοριστικός παράγοντας για την περαιτέρω ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Μόλις το SDA απομακρύνθηκε, αξιοποιώντας την υψηλότερη θερμοκρασία πύρωσης το $\text{AlPO}_4\text{-5}$ μπόρεσε να προσροφήσει 1.53 mmol/g CO_2 στην πίεση των 4 bar. Ακόμα, μπορεί να εξαχθεί και το συμπέρασμα πως σε υψηλές πιέσεις η ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα είναι αντίστοιχα υψηλή αφού υπερνικούνται αντιστάσεις στη διάχυση. Πιο συγκεκριμένα, όταν η πίεση τετραπλασιάστηκε η ρόφηση ήταν περίπου 3 φορές υψηλότερη.

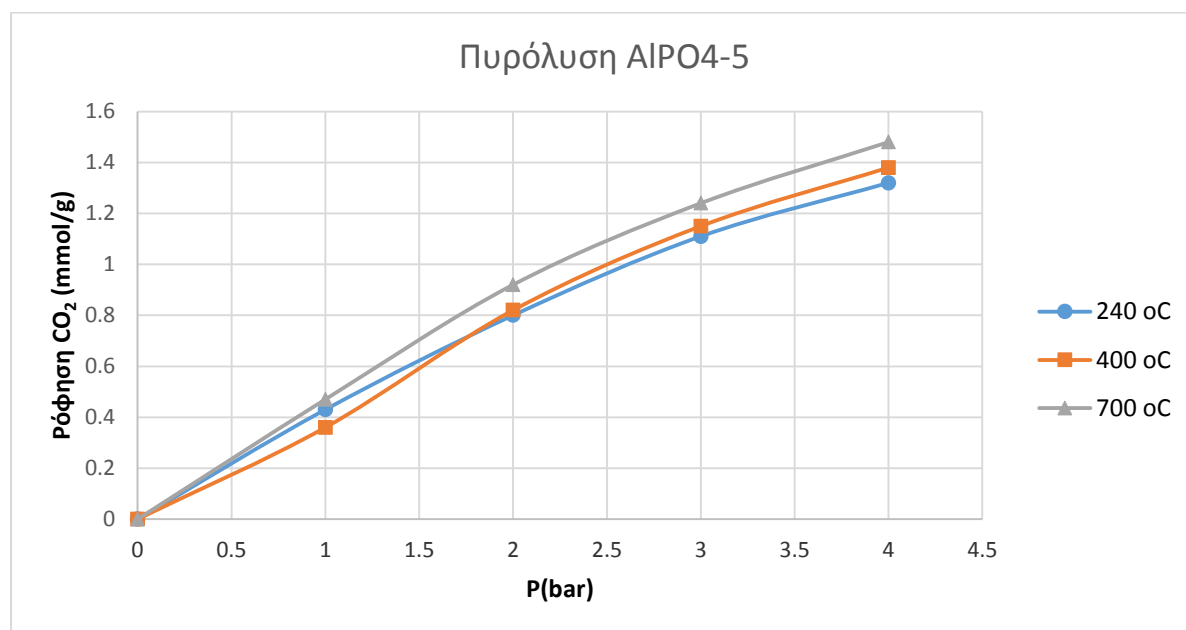
Πίνακας 5 - Δεδομένα ρόφησης διοξειδίου του άνθρακα για δείγματα πύρωσης

α/α	Δείγμα	Περιγραφή	Πίεση (bar)	Ρόφηση (mmol CO_2 /g)
1	400. $\text{AlPO}_4\text{-5.C}$	Πύρωση $\text{AlPO}_4\text{-5}$ στους 400 °C	0	0
			1	0,41
			2	0,83
			3	1,13
			4	1,33
2	700. $\text{AlPO}_4\text{-5.C}$	Πύρωση $\text{AlPO}_4\text{-5}$ στους 700 °C	0	0
			1	0,48
			2	0,95
			3	1,28
			4	1,53

7.2 Πυρόλυση $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Η πυρόλυση των δειγμάτων ήταν μια διαφορετική προσέγγιση για τη θερμική επεξεργασία του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος. Εκτός από την απομάκρυνση η καύση του SDA υπό αδρανή ατμόσφαιρα είχε στόχο τη δημιουργία επιπρόσθετου πορώδους εντός των πόρων του $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Η προσπάθεια αυτή έγινε κατόπιν αναφορών για τη δημιουργία νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος εντός των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών αλλά και σε μεμβράνες. [37, 60] Στόχος των συγκεκριμένων πειραμάτων δεν ήταν η δημιουργία νανοσωλήνων αλλά η δημιουργία του επιπρόσθετου πορώδους καθώς και η διερεύνηση της επίδρασης που έχει ο πυρολυμένος άνθρακας – κάρβουνο – στη ρόφηση. Τα δείγματα που μετρήθηκαν ως

προς τη ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα ήταν αυτά που επεξεργάστηκαν στους 240 °C, στους 400 °C και στους 700 °C. Στους 240 °C σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πραγματοποιείται η θερμική αποικοδόμηση της αμίνης. Οι επόμενες δύο θερμοκρασίες επιλέχθηκαν ώστε να μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε μερική πύρωση.



Διάγραμμα 12 - Προσρόφηση CO₂ σε AlPO₄-5 το οποίο έχει υποστεί πυρόλυση στους 240 °C (●), 400 °C (■) και 700 °C (▲)

Από το Διάγραμμα 12 γίνεται εύκολα αντιληπτό πως η θερμική επεξεργασία του AlPO₄-5 σε υψηλή θερμοκρασία (700 °C) δίνει τις υψηλότερες τιμές ρόφησης σε όλο το εύρος πιέσεων που έγιναν οι δοκιμές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πλήρη απομάκρυνση της τριαιθυλαμίνης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο χαμηλότερες θερμοκρασίες, στις οποίες παρατηρείται αντιστροφή της ροφητικής ικανότητας σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα που πυρολύθηκε στους 240 °C εμφανίζει υψηλότερες τιμές ρόφησης σε χαμηλές πιέσεις, μέχρι τα 2 bar. Αντίθετα, στις υψηλότερες πιέσεις το δείγμα που πυρολύθηκε στους 400 °C εμφανίζει μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην καλύτερη ενεργοποίηση του υλικού που πυρολύθηκε στους 400 °C σε υψηλές πιέσεις, σε αντίθεση με το υλικό που πυρολύθηκε στους 240 °C. Φαινόμενα διάχυσης δια μέσω της εναπομένουσας ποσότητας τριαιθυλαμίνης ίσως είναι ο καθοριστικός παράγοντας που ευθύνεται για την αντιστροφή αυτή. Στους 240 °C

επιβεβαιώνεται η υπόθεση για την έλξη του διοξειδίου του άνθρακα από τον πυρολυμένο άνθρακα, αφού οι τιμές ρόφησης είναι υψηλότερες από το δείγμα στο οποίο έχει απομακρυνθεί περισσότερη ποσότητα SDA. Στις καλύτερες αυτές τιμές ρόφησης μπορεί να συμβάλει και η θερμική επεξεργασία της αμίνης, οδηγώντας σε αυξημένη αλκαλικότητα με αποτέλεσμα το όξινο διοξείδιο του άνθρακα να ροφάται πιο ισχυρά.[61] Επίσης, η υπεροχή του δείγματος των 240 °C επιτυγχάνεται σε χαμηλές πιέσεις, γεγονός πολύ ενθαρρυντικό αφού είναι αναγκαίες οι τεχνολογίες ρόφησης σε πιέσεις κάτω από 1 bar. Στον Πίνακα 6 συνοψίζονται τα αναλυτικά αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 6 - Δεδομένα ρόφησης διοξειδίου του άνθρακα για δείγματα πυρόλυσης

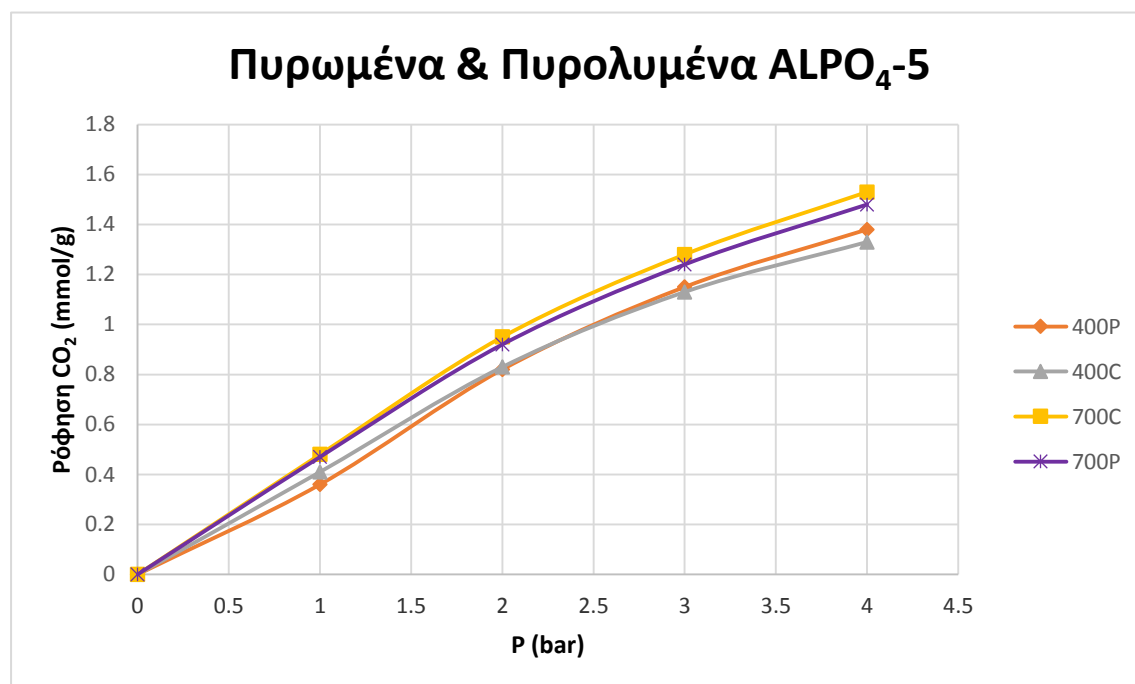
α/α	Δείγμα	Περιγραφή	Πίεση (bar)	Ρόφηση (mmol CO ₂ /g)
1	240.AIPO.5.P	Πυρόλυση AIPO ₄ -5 στους 240 °C	0	0
			1	0,43
			2	0,8
			3	1,11
			4	1,32
2	400.AIPO.5.P	Πυρόλυση AIPO ₄ -5 στους 400 °C	0	0
			1	0,36
			2	0,82
			3	1,15
			4	1,38
3	700.AIPO.5.P	Πυρόλυση AIPO ₄ -5 στους 700 °C	0	0
			1	0,47
			2	0,92
			3	1,24
			4	1,48

7.3 Σύγκριση πυρωμένων και πυρολυμένων δειγμάτων

Προκειμένου να μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες 400 °C και 700 °C, όπως σημειώθηκε και προηγουμένως. Όπως φαίνεται κι από το Διάγραμμα 13, τα υλικά με τις καλύτερες ιδιότητες ρόφησης είναι αυτά που έχουν επεξεργαστεί θερμικά στους 700 °C. Η καλύτερη συμπεριφορά των

υλικών αυτών υποδεικνύει την αναγκαιότητα για επεξεργασία των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να προκύψουν καλύτερες τιμές ρόφησης. Ακόμα, φαίνεται πως η συμβατική μέθοδος πύρωσης (calcination) οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την τεχνική πυρόλυσης υπό αδρανή ατμόσφαιρα.

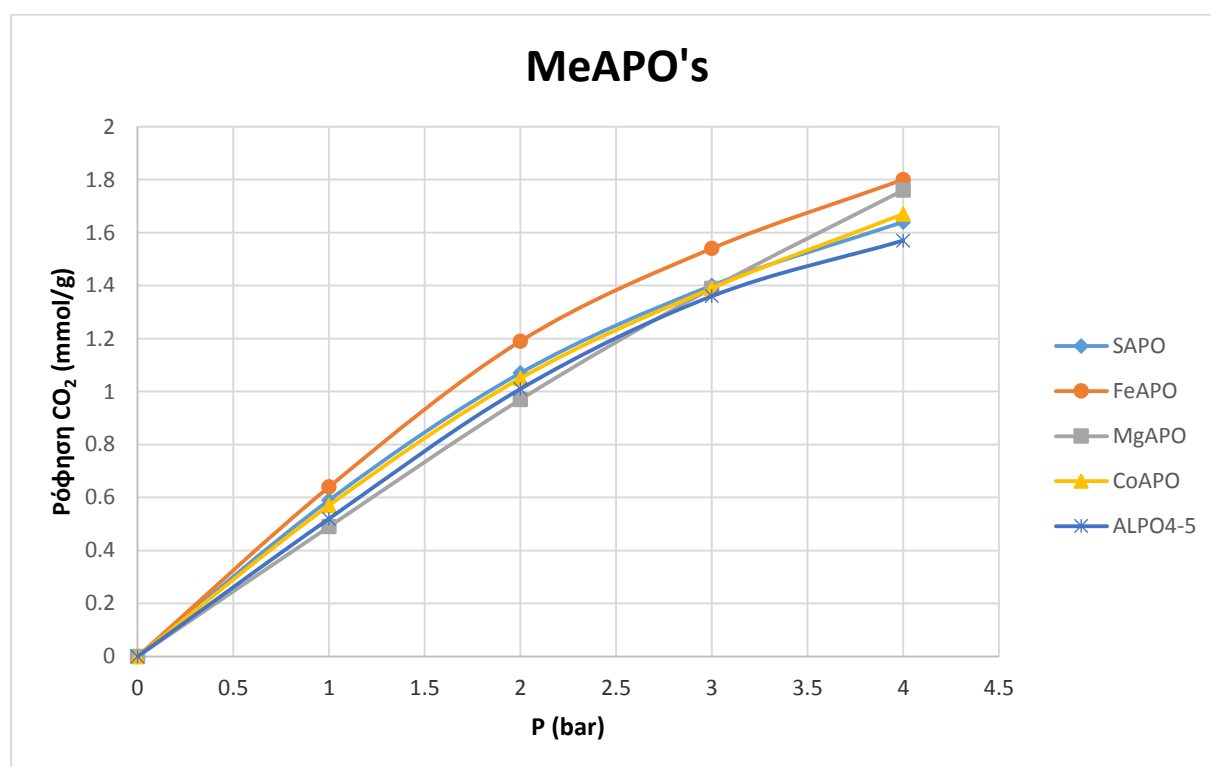
Στη χαμηλότερη θερμοκρασία, όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα 400 °C, παρατηρήθηκε μια αντιστροφή των αποτελεσμάτων στο εύρος των πιέσεων. Πιο συγκεκριμένα, το πυρωμένο δείγμα εμφανίζει υψηλότερες τιμές ρόφησης CO₂ σε χαμηλές πιέσεις. Μετά τα 2 bar το δείγμα που υπέστη πυρόλυση εμφανίζει καλύτερη ροφητική ικανότητα και η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ των δειγμάτων παρατηρείται στα 4 bar. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται άμεσα με τον οργανικό μορφοποιητή πλέγματος, ο οποίος έχει παραμείνει εντός των δομών. Μιας και ακολουθήθηκε το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα (2,5 °C /min μέχρι τους 80 °C για 30 λεπτά και 2,5 °C /min μέχρι τους 600 °C για 5,5 ώρες) γίνεται η παραδοχή πως η διαφοροποίηση έγκειται στην μορφή που έχει αποκτήσει ο οργανικός μορφοποιητής. Έτσι, στις χαμηλές πιέσεις το επεξεργασμένο AlPO υπό οξειδωτικές συνθήκες έχει μεγαλύτερη επίδραση στη ρόφηση λόγω της καλύτερης απελευθέρωσης του πορώδους, ενώ στις υψηλές πιέσεις ο πυρολυμένος οργανικός μορφοποιητής δημιουργεί επιπρόσθετο πορώδες το οποίο όμως είναι προσβάσιμο από τα μόρια σε υψηλές πιέσεις και για αυτό η ρόφηση του CO₂ ευνοείται.



Διάγραμμα 13 – Σύγκριση δειγμάτων που έχουν υποστεί πυρόλυση στους 400 °C (▲) και 700 °C (■) και δειγμάτων που έχουν πυρωθεί στους 400 °C (●) και 700 °C (*).

7.4 Μεταλλικά υποκατεστημένα AlPOs (MeAPOs) και ενσωμάτωση πυριτίου (SAPOs)
Για να εξακριβωθεί η επίδραση της υποκατάστασης μετάλλων στη δομή των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς το δείγμα AlPO₄-5 με μοριακή αναλογία νερού 100 και θερμοκρασία τύρωσης τους 600 °C. Για τη δημιουργία των MeAPO's ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία και κάθε μέταλλο είχε μοριακή αναλογία ως προς το αργίλιο 5:100 (Me:Al = 5/100).

Στο Διάγραμμα 14 φαίνεται η ροφητική ικανότητα του κάθε υλικού ως προς το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα στο εύρος των πιέσεων που έγιναν οι μετρήσεις.



Διάγραμμα 14 – Προσρόφηση CO₂ σε AlPO₄-5 (*) και σύγκριση με μεταλλικά υποκαταστημένους αργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς, σε μοριακή αναλογία Me:Al 5/100. Πυρίτιο SAPO-5 (◆), Σίδηρος FeAPO-5 (●), Μαγνήσιο MgAPO-5 (■), Κοβάλτιο CoAPO-5 (▲).

Η αυξημένη ροφητική ικανότητα του αργιλοφωσφορικού μοριακού ηθμού που περιέχει μόρια σιδήρου στο πλέγμα του είναι εμφανής σε όλο το εύρος των πιέσεων και παρατηρείται αύξηση της ροφητικής ικανότητας κατά 15% στα 4 bar σε σχέση με το αρχικό AlPO₄-5. Η καλύτερη αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στην ενσωμάτωση ενός τρισθενούς μετάλλου (Fe³⁺) με την ταυτόχρονη απομάκρυνση ενός άλλου τρισθενούς μορίου (Al³⁺). Έτσι, το νέο υλικό που δημιουργείται διατηρεί την ουδέτερη κατάστασή του, γεγονός που επιβεβαιώνεται κι από τη βιβλιογραφία πως υποβοηθά τη ρόφηση του CO₂. Η ουδέτερη δομή μπορεί να υποβοηθήσει ακόμα περισσότερο το διαχωρισμό και

τη ρόφηση του CO₂ όταν στο ρεύμα των απαερίων υπάρχουν και μόρια νερού – υδρατμών.[49] Ακόμα μια παράμετρος η οποία φαίνεται πως επηρεάζει τη ρόφηση είναι πως ο σίδηρος ήταν το μέταλλο που προκάλεσε τη μεγαλύτερη διόγκωση στη μοναδιαία κυψελίδα στον άξονα c. Η αύξηση της διάστασης του μονοδιάστατου καναλιού της δομής AlPO₄-5 υπερνικά φαινόμενα διάχυσης που μειώνουν τη ροφητική ικανότητα των υλικών.

Από τα υπόλοιπα υλικά ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του MgAPO-5, το οποίο σε χαμηλές πιέσεις εμφανίζει χαμηλή ροφητική ικανότητα ενώ σε υψηλές πιέσεις η απόδοση του βελτιώνεται σημαντικά. Είναι αξιοσημείωτο πως στις χαμηλές πιέσεις η ρόφηση του CO₂ είναι μικρότερη ακόμα και από την μη υποκατεστημένη δομή AlPO₄-5. Στα 4 bar, όπου σημειώνονται και οι υψηλότερες τιμές ρόφησης για όλα τα δείγματα, το MgAPO-5 έχει παραπλήσια ροφητική ικανότητα με αυτή του FeAPO-5 και εμφανίζει βελτιωμένη ροφητική ικανότητα κατά 12% σε σχέση με το αρχικό AlPO₄-5. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευτεί από την καλύτερη ενεργοποίηση του υλικού σε υψηλές πιέσεις, γεγονός που οφείλεται ξανά σε φαινόμενα διάχυσης. Οι αυξημένες τιμές ρόφησης μπορούν να αποδοθούν στον ισχυρά ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού Mg-O που σχηματίζεται στο δίκτυο καθώς επίσης έχει επισημανθεί πως το μήκος του δεσμού επηρεάζει τη ρόφηση (Mg-O 1.969 Å). [62, 63]

Όσον αφορά τα δύο τελευταία μεταλλικά υποκατεστημένα υλικά, το SAPO-5 και το CoAPO-5 τα αποτελέσματα τους είναι παραπλήσια και σε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με τα δύο προηγούμενα υλικά. Πρέπει βέβαια, να επισημανθεί και τα δύο υποκατεστημένα υλικά παρουσιάζουν καλύτερη ροφητική συμπεριφορά (κατά 4% και 6% αντίστοιχα στα 4 bar) σε σχέση με το αρχικό δείγμα AlPO₄-5. Έτσι, γίνεται φανερό πως ακόμα και υλικά με όξινες θέσεις που προκύπτουν ύστερα από την υποκατάσταση δίνουν καλύτερα αποτελέσματα.

Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η ύπαρξη όξινων θέσεων υποβοηθά στη ρόφηση και το διοξείδιο του άνθρακα λειτουργεί ως βάση κατά Lewis, οδηγώντας σε χημειορόφηση (chemisorption) στις θέσεις αυτές. Πιο συγκεκριμένα, η χημειορόφηση ευνοείται στις χαμηλές πιέσεις, όπου και εμφανίζονται αντιστάσεις λόγω της δυσκολότερης διάχυσης των προς προσρόφηση μορίων στο εσωτερικό των πόρων. Για το δείγμα με το σίδηρο η διόγκωση των διαστάσεων διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο και η διάχυση των μορίων του CO₂ πραγματοποιείται με μεγαλύτερη ευκολία.

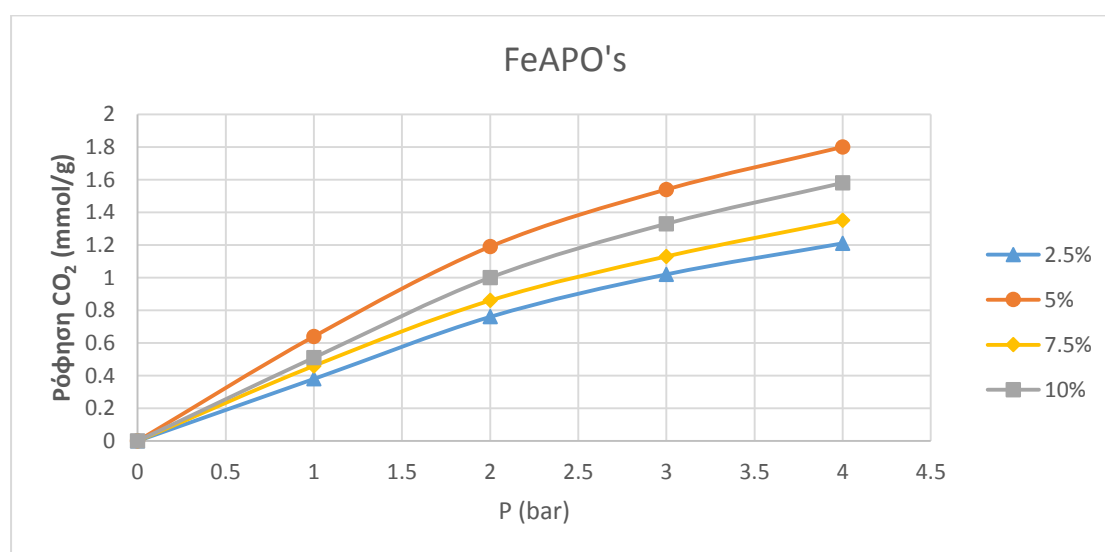
Άρα, η ουδέτερη δομή του σε συνδυασμό με τις αυξημένες διαστάσεις οδηγεί στην αυξημένη φυσιορόφηση (physisorption) αφού δεν υπάρχουν όξινες θέσεις.

Πίνακας 7 – Δεδομένα ρόφησης CO₂ από AlPO₄-5 και MeAPO's με 5% συγκέντρωση μετάλλου

α/α	Δείγμα	Περιγραφή	Πίεση (bar)	Ρόφηση (mmol CO ₂ /g)
1	AlPO ₄ -5	Δομή αναφοράς με συγκέντρωση νερού 100	0	0
			1	0,52
			2	1,01
			3	1,36
			4	1,57
2	SAPO-5	Ενσωμάτωση Si, σε αναλογία 5 %	0	0
			1	0,59
			2	1,07
			3	1,4
			4	1,64
3	FeAPO-5	Ενσωμάτωση Fe, σε αναλογία 5 %	0	0
			1	0,64
			2	1,19
			3	1,54
			4	1,8
4	MgAPO-5	Ενσωμάτωση Mg, σε αναλογία 5 %	0	0
			1	0,49
			2	0,97
			3	1,39
			4	1,76
5	CoAPO-5	Ενσωμάτωση Co, σε αναλογία 5 %	0	0
			1	0,57
			2	1,05
			3	1,39
			4	1,67

7.5 Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου

Η αυξημένη ροφητική ικανότητα που παρουσίασε ο αργιλοφωσφορικός μοριακός ηθμός με την ενσωμάτωση σιδήρου οδήγησε στην περαιτέρω διερεύνηση της συγκεκριμένης δομής. Η μοριακή αναλογία του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε στα αρχικά συγκριτικά πειράματα ήταν 5% και τα νέα δείγματα που συντέθηκαν είχαν συγκέντρωση 2.5%, 7.5% και 10% ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση στη προσρόφηση. Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε σε όλα τα πειράματα σύνθεσης.



Διάγραμμα 15 – Προσρόφηση CO₂ σε FeAPO-5 με διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλου, 2.5% (▲), 5% (●), 7.5% (◆) και 10% (■)

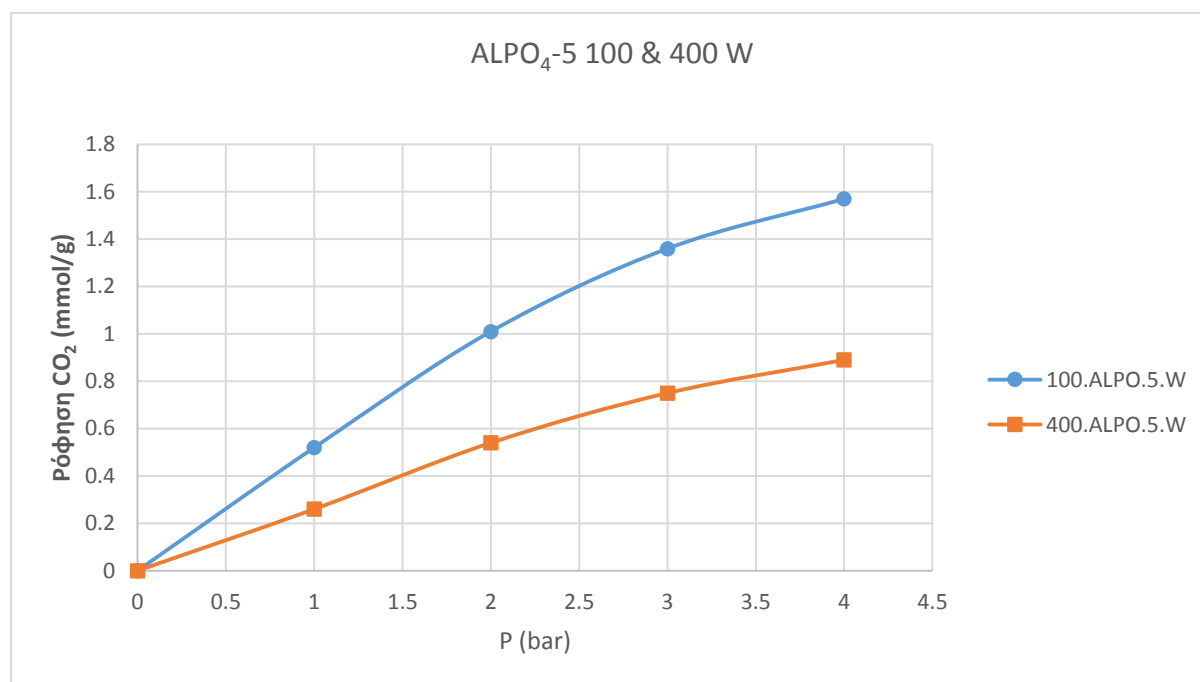
Από το Διάγραμμα 15 φαίνεται πως το δείγμα με μοριακή αναλογία 5% παρουσιάζει τη βέλτιστη ροφητική ικανότητα. Το δείγμα με μικρότερη συγκέντρωση σιδήρου εμφανίζει μικρότερες τιμές ρόφησης και έτσι συμπεραίνεται πως η συγκέντρωση του μετάλλου επηρεάζει καθοριστικά τα αποτελέσματα της ρόφησης. Στη συνέχεια, τα υλικά που συντέθηκαν περιείχαν ακόμα περισσότερη συγκέντρωση σιδήρου με σκοπό να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο η ροφητική ικανότητα. Όμως τα αποτελέσματα δεν μπόρεσαν να εξηγήσουν με συνέπεια την επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του μετάλλου. Αυτό γιατί τα υλικά με αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου παρουσίασαν μειωμένη ροφητική ικανότητα. Βέβαια, το δείγμα με συγκέντρωση 7.5% προσροφά λιγότερο σε σχέση με αυτό που έχει συγκέντρωση 10%.

Πίνακας 8 - Δεδομένα ρόφησης για δείγματα FeAPO-5 διαφορετικής συγκέντρωσης μετάλλου

α/α	Δείγμα	Περιγραφή	Πίεση (bar)	Ρόφηση (mmol CO ₂ /g)
1	2.5FeAPO.5	Ενσωμάτωση Fe, σε συγκέντρωση 2.5 %	0	0
			1	0.38
			2	0.76
			3	1.02
			4	1.21
2	5FeAPO.5	Ενσωμάτωση Fe, σε συγκέντρωση 5 %	0	0
			1	0,64
			2	1,19
			3	1,54
			4	1,8
3	7.5FeAPO.5	Ενσωμάτωση Fe, σε συγκέντρωση 7.5 %	0	0
			1	0.46
			2	0.86
			3	1.13
			4	1.35
4	10FeAPO.5	Ενσωμάτωση Fe, σε συγκέντρωση 10 %	0	0
			1	0.51
			2	1
			3	1.33
			4	1.58

7.6 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με διαφορετική μορφολογία κρυστάλλων

Τα δείγματα που συντέθηκαν διέφεραν μόνο ως προς την αναλογία νερού που χρησιμοποιήθηκε, με αποτέλεσμα τη διαφορετική μορφολογία των κρυστάλλων που παράχθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο δείγμα είχε μοριακή αναλογία νερού ίση με 100 και διαμορφώσεις σφαιρών ενώ το δεύτερο είχε 400 και διαμορφώσεις ράβδων. Μέσω της ανάλυσης XRD προκύπτει πως και τα δύο δείγματα είναι κρυσταλλικά αφού εμφανίζουν οξείες κορυφές και αντιστοιχούν στην AFI δομή.



Διάγραμμα 16 – Προσρόφηση CO_2 σε υλικά $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με μοριακή αναλογία νερού 100 (●) και 400 (■)

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 16, η πυκνή δομή που συντέθηκε με τη μικρότερη αναλογία νερού εμφανίζει διακριτά καλύτερα αποτελέσματα ροφησης. Ακόμα και στη μέγιστη πίεση (4 bar) όπου λαμβάνονται οι υψηλότερες τιμές ροφησης για τα υλικά, το πυκνό υλικό εμφανίζει σχεδόν διπλάσια ροφητική ικανότητα. Μια πρώτη ποιοτική εξήγηση μπορεί να δοθεί μέσω του γραφήματος XRD λαμβάνοντας υπόψη την ένταση των κορυφών. Εφόσον πρόκειται για τα ίδια υλικά, με μόνη διαφορά τη συγκέντρωση του νερού, και στην ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν ίδιες ποσότητες μπορεί να γίνει μια έμμεση σύγκριση της κρυσταλλικότητας. Έτσι, το δείγμα 400.ALPO.5.W συγκριτικά με το δείγμα 100.ALPO.5.W εμφανίζει μειωμένη κρυσταλλικότητα, γεγονός που δικαιολογεί την μειωμένη ροφητική ικανότητα. Ακόμα, γίνεται φανερό και από την ανάλυση SEM πως στο δείγμα 100.ALPO.5.W έχει επιτευχθεί πολύ καλύτερη κρυστάλλωση σε σχέση με το δείγμα 400.ALPO.5.W, όπου εμφανίζονται κάποιοι σχηματισμοί που παραπέμπουν σε άμορφο υλικό.

Επίσης, με βάση τη βιβλιογραφία, το πυκνό δείγμα 100.AIPO.5.W εμφανίζει μια τάση ταχύτερης ανάπτυξης κατά μήκος των αξόνων a και b, δηλαδή στην κάθετη διεύθυνση ως προς το μονοδιάστατο κανάλι της AFI δομής. Έτσι, αναπτύσσονται κρύσταλλοι χαμηλότερου πάχους και σφαιρικού σχήματος. Αντίθετα, το αραιό δείγμα 400.AIPO.5.W φαίνεται να ευνοεί την κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος του άξονα c οδηγώντας στη δημιουργία μακρύτερων και παχύτερων κρυστάλλων. [30] Η διαφορά αυτή στη μορφολογία, που επιβεβαιώνεται κι από την ανάλυση SEM, επίσης δικαιολογεί τις χαμηλότερες τιμές ρόφησης που εμφανίζει το δείγμα με αναλογία νερού 400.

Πίνακας 9 – Δεδομένα ρόφησης CO₂ από AIPO₄-5 με διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού

α/α	Δείγμα	Περιγραφή	Πίεση (bar)	Ρόφηση (mmol CO ₂ /g)
1	100.AIPO.5.W	AIPO ₄ -5 με μοριακή αναλογία νερού 100	0	0
			1	0.52
			2	1.01
			3	1.36
			4	1.57
2	400.AIPO.5.W	AIPO ₄ -5 με μοριακή αναλογία νερού 400	0	0
			1	0.26
			2	0.54
			3	0.75
			4	0.89

Κεφάλαιο 8^ο – Κινητική Προσρόφησης

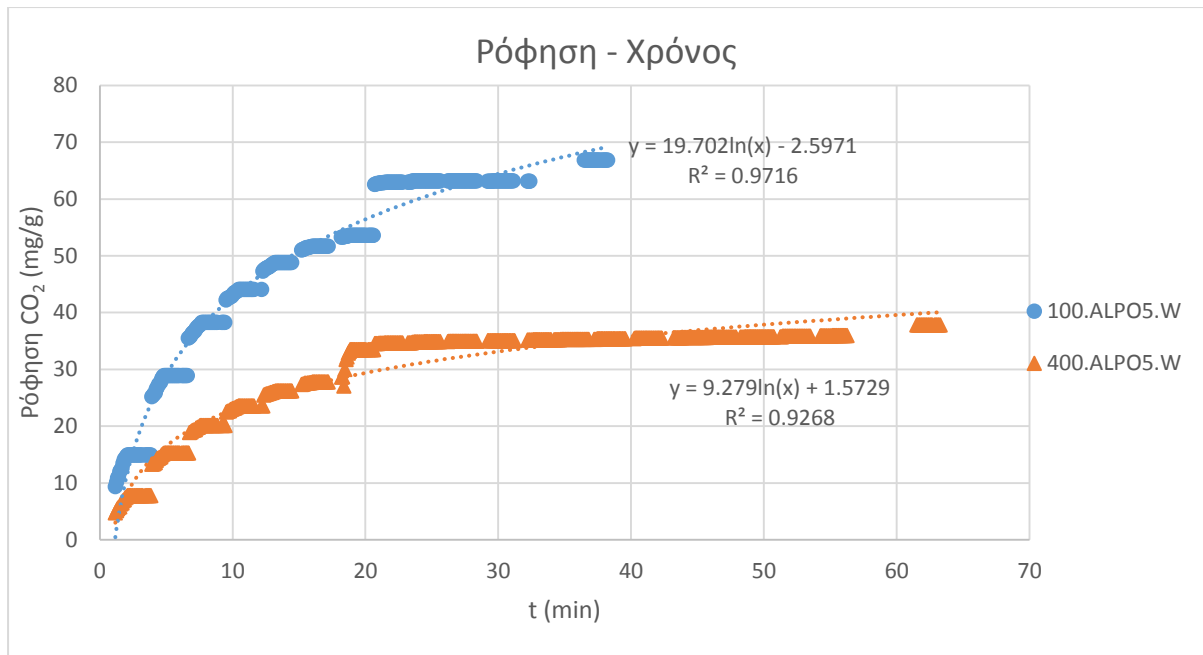
Για τον προσδιορισμό της κινητικής της προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα στους αργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς με δομή AFI, χρησιμοποιήθηκε ο σταθμικός αναλυτής ρόφησης IsoSORP. Η πραγματοποίηση των μετρήσεων του βάρους έγινε χωρίς την επίτευξη ισορροπίας ανά 1 bar, αλλά το πρόγραμμα ορίστηκε να πάει από τα 0 στα 4 bar μετρώντας το βάρος σε σχέση με το χρόνο. Η επεξεργασία των δεδομένων βασίστηκε στη μεγαλύτερη τιμή βάρους, στην οποία αντιστοιχήθηκε και η υψηλότερη τιμή ρόφησης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διόρθωση του χρόνου των μετρήσεων αλλά και του βάρους, με σκοπό να υπολογιστεί ο καθαρός χρόνος των μετρήσεων καθώς και του βάρους του CO₂ που ροφήθηκε. Γνωρίζοντας τη μέγιστη τιμή ρόφησης (mg CO₂/ g ροφήτη) σε συνδυασμό με το μέγιστο βάρος που έχει ροφηθεί (g CO₂) πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί στην αντίστροφη πορεία ώστε να εξαχθούν τα απαιτούμενα δεδομένα.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων που συντέθηκαν με διαφορετική μοριακή συγκέντρωση νερού, 100 και 400, στους 25 °C. Οι μέγιστες τιμές ρόφησης για τα δύο αυτά δείγματα φαίνονται στον Πίνακα 10 και εκφράζονται σε mg/g.

Πίνακας 10 - Μέγιστες τιμές ρόφησης CO₂ σε AIPO₄-5 με διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού στους 25 °C

α/α	Δείγμα	Περιγραφή	Ρόφηση (mg CO₂/g)
1	100.AIPO.5.W	AIPO ₄ -5 με μοριακή αναλογία νερού 100	66.86
2	400.AIPO.5.W	AIPO ₄ -5 με μοριακή αναλογία νερού 400	37.82

Αφού πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητοι μαθηματικοί υπολογισμοί σχηματίστηκε το διάγραμμα στο οποίο συγκρίνεται πόσα mg CO₂ ανά g AIPO₄-5 ροφώνται στο πέρας του χρόνου. Στο Διάγραμμα 17 γίνεται εύκολα αντιληπτό πως το πυκνό δείγμα, με νερό 100, εμφανίζει υψηλότερους ρυθμούς ρόφησης σε σχέση με το αραιό, με νερό 400. Πιο συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή ρόφησης επιτυγχάνεται σε 38 περίπου λεπτά για το συμπυκνωμένο AIPO ενώ για το αραιό απαιτούνται περίπου 62 λεπτά.



Διάγραμμα 17 – Σύγκριση ρόφησης ανά μονάδα χρόνου (min) για $AlPO_4-5$ με μοριακή αναλογία νερού 100 (●) και συγκέντρωση νερού 400 (▲).

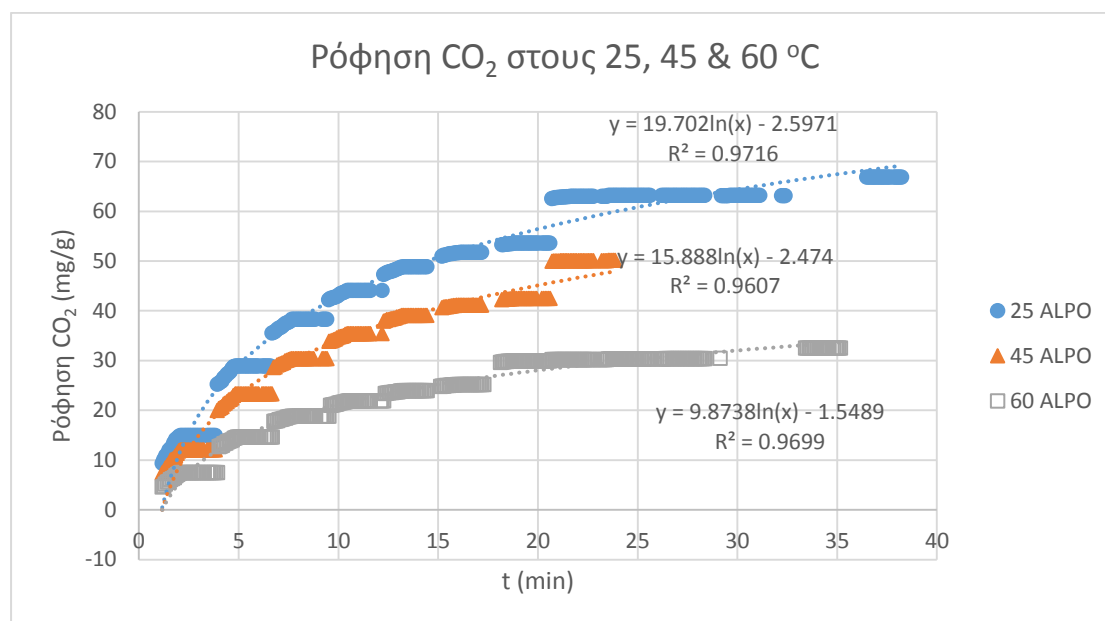
Ο υψηλότερος ρυθμός ρόφησης που εμφανίζει το δείγμα 100.ALPO.5.W σε συνδυασμό με την υψηλότερη ροφητική ικανότητα που διαθέτει το συγκεκριμένο δείγμα, όπως διαπιστώθηκε και στην παράγραφο 7.5, οδήγησε στην επιλογή του για περαιτέρω κινητική ανάλυση σε δύο ακόμα θερμοκρασίες. Λόγω περιορισμών του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις της ρόφησης οι θερμοκρασίες αυτές ήταν υψηλότερες των 25 °C, στους 45 °C και 60 °C.

Πίνακας 11 – Μέγιστες τιμές ρόφησης CO_2 του $AlPO_4-5$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες

α/α	Δείγμα	Περιγραφή	Ρόφηση (mg CO_2 /g)
1	100.ALPO.5.W 25 °C	Μέτρηση στους 25 °C	66.86
2	100.ALPO.5.W 45 °C	Μέτρηση στους 45 °C	50.11
3	100.ALPO.5.W 60 °C	Μέτρηση στους 60 °C	32.5

Ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία, αφού μετρήθηκε η μέγιστη τιμή ρόφησης σε κάθε θερμοκρασία καθώς και η μάζα που ροφήθηκε πραγματοποιήθηκαν

αντίστροφοι υπολογισμοί για την εύρεση της ρόφησης κάθε χρονική στιγμή. Έτσι, δημιουργήθηκε το Διάγραμμα 18.



Διάγραμμα 18 – Σύγκριση ρόφησης ανά μονάδα χρόνου (min) για το 100.ALPO.5.W στους 25 °C (●), 45 °C (▲) και 60 °C (■)

Εφόσον η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμη διεργασία είναι αναμενόμενο η κινητική της προσρόφησης να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, μειώνεται και η μέγιστη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφάται στο υλικό. Όταν εφαρμοστεί λογαριθμική γραμμή τάσης στις μετρήσεις και των τριών θερμοκρασιών επιβεβαιώνεται πως η ρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη Τύπου I.

Προκειμένου να γίνει αξιολόγηση της απόδοσης του ροφητή κρίνεται σκόπιμη η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, αξιοποιώντας κάποιο μοντέλο. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο και απλό κινητικό μοντέλο είναι αυτό της ψευδο-πρώτης τάξης ή αλλιώς μοντέλο Lagergen. Ήταν το πρώτο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει το ρυθμό προσρόφησης μεταξύ ρευστού και στερεού και περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k(q_e - q_t)$$

Όπου, q_e η ποσότητα του CO_2 που έχει ροφηθεί στην ισορροπία, q_t η ποσότητα του CO_2 που έχει ροφηθεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή και k η κινητική σταθερά της προσρόφησης.

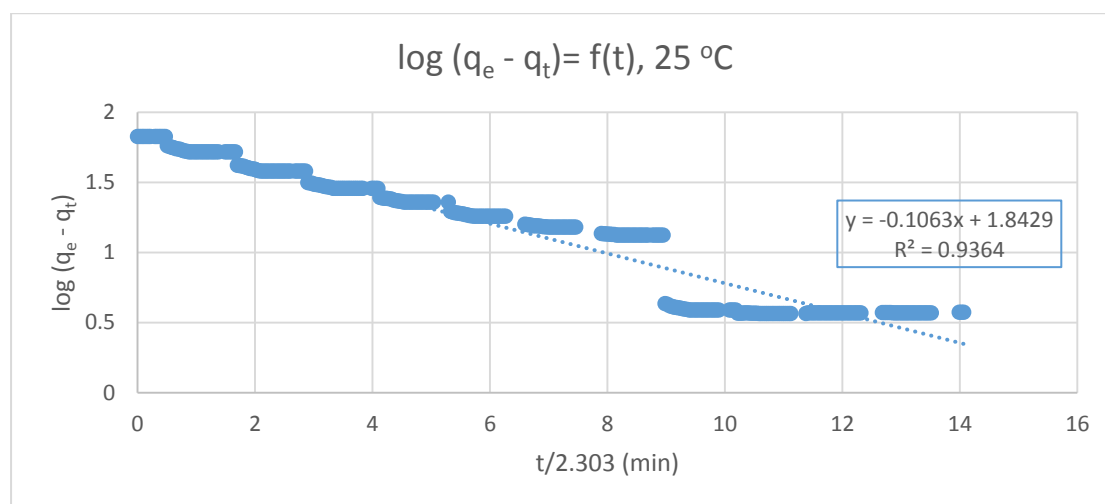
Η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις ακόλουθες οριακές συνθήκες:

- Την $t=0$ η ρόφηση είναι μηδέν ($q_t = 0$)
- Η μέγιστη ρόφηση q_e επιτυγχάνεται σε άπειρο χρόνο $t=\infty$

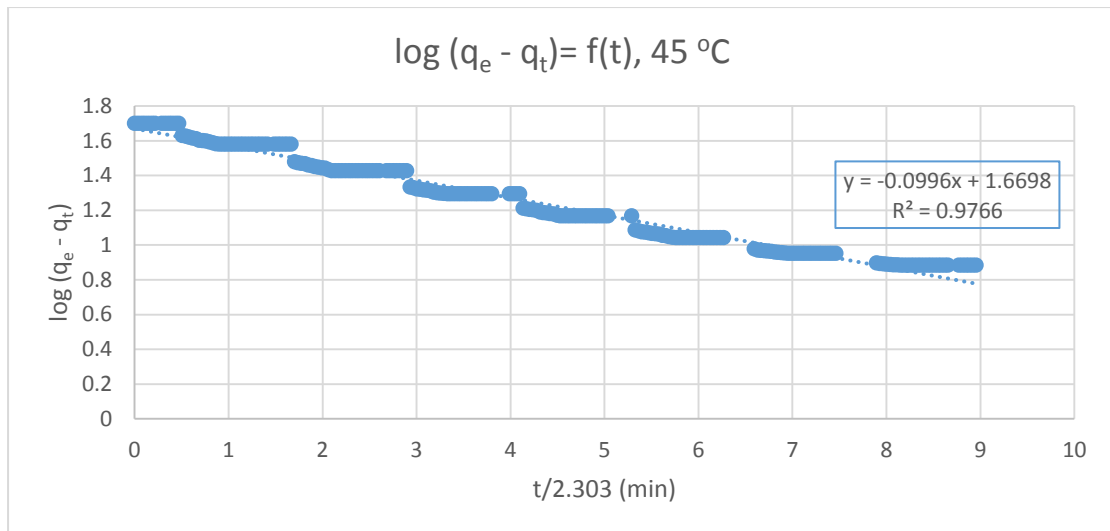
Έτσι, η αλγεβρική σχέση που προκύπτει για το μοντέλο Lagergen είναι:

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \leftrightarrow \log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303}t$$

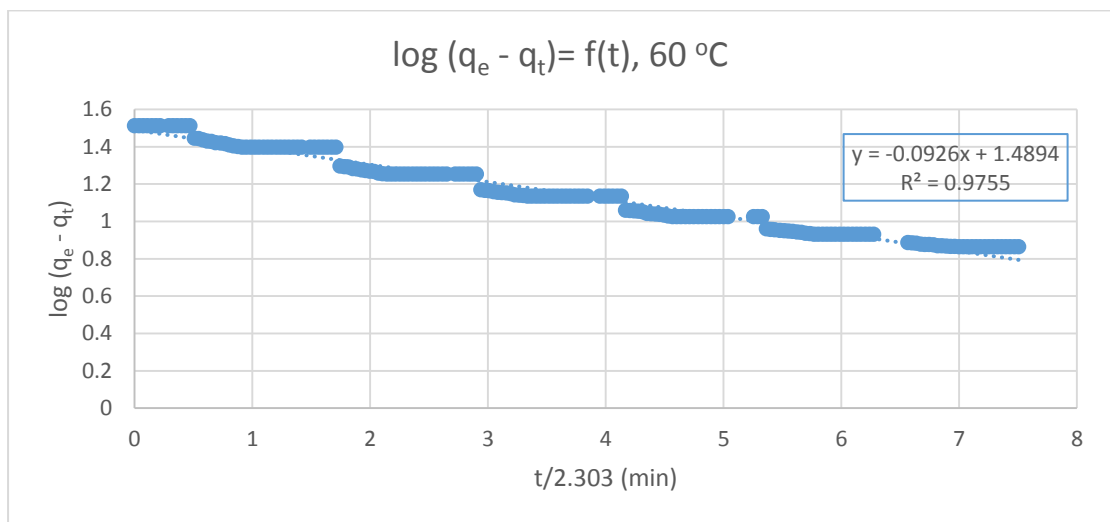
Για τον υπολογισμό του k σε κάθε μια από τις τρεις θερμοκρασίες θα σχηματιστούν τα διαγράμματα, όπου στον άξονα y θα βρίσκεται το $\log(q_e - q_t)$ ενώ στο άξονα x το $k/2.303$. Αφού πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητοι υπολογισμοί δημιουργήθηκαν τα τρία διαγράμματα, στα οποία εφαρμόστηκε γραμμική γραμμή τάσης. Έτσι, η κλίση του γραφήματος αντιστοιχεί στην κινητική σταθερά k . [64, 65]



Διάγραμμα 19 – Γραμμικό μοντέλο Lagergen για τον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς K στους $25\text{ }^\circ\text{C}$



Διάγραμμα 20 - Γραμμικό μοντέλο Lagergren για τον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς K στους 45 °C



Διάγραμμα 21 - Γραμμικό μοντέλο Lagergren για τον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς K στους 60 °C

Από τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνεται η πρόβλεψη, με βάση τη θεωρία, για μείωση της κινητικής με αύξηση της θερμοκρασίας και στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι σταθερές της κινητικής για τους 25, 45 και 60 °C. Επίσης, η αποτέμνουσα αντιστοιχεί στο $\log q_e$, δηλαδή τη ποσότητα CO_2 που έχει απορροφηθεί στην ισορροπία. Επιβεβαιώνεται λοιπόν και η δεύτερη υπόθεση πως όσο χαμηλότερη η θερμοκρασία τόσο υψηλότερη η ρόφηση, λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της προσρόφησης.

Πίνακας 12 - Σταθερές Κινητικής k

Θερμοκρασία (°C)	Σταθερά Κινητικής k (min ⁻¹)
25	0.1063
45	0.0996
60	0.0926

Η σταθερά κινητικής k εξαρτάται από τη θερμοκρασία και η σχέση αυτή περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Όπου k η σταθερά κινητικής, A ο προεκθετικός παράγοντας που σχετίζεται με τις συνθήκες της αντίδρασης και το σχήμα και το μέγεθος των αντιδρώντων, E_a η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων και T η θερμοκρασία.

Μετατρέποντας την εξίσωση Arrhenius στη γραμμική της μορφή δημιουργείται το γράφημα το οποίο στον άξονα y έχει το $\ln k$ ενώ στον άξονα x έχει το $1/T$.

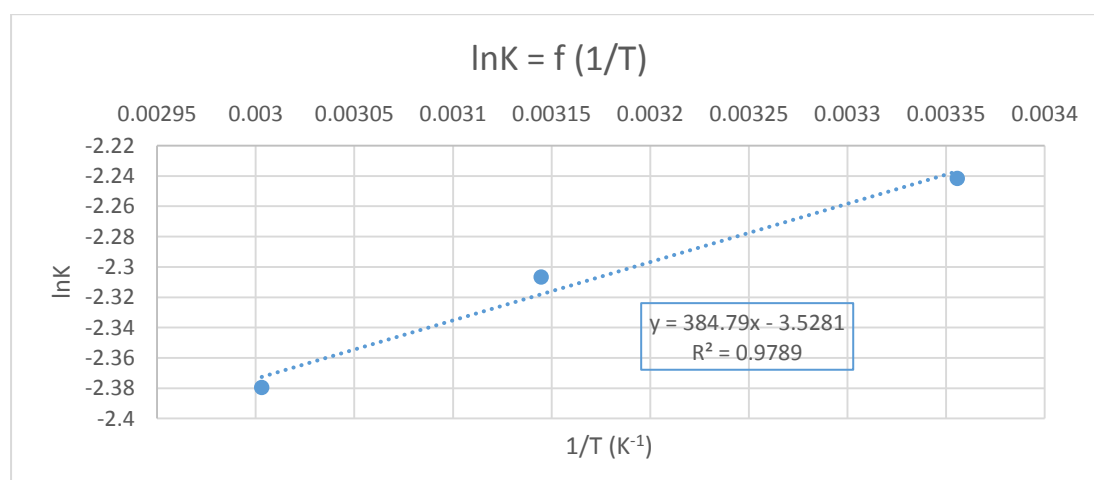
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 22, η γραμμική γραμμή τάσης δίνει τις απαραίτητες πληροφορίες τόσο για την κλίση όσο και για την αποτέμνουσα. Η αποτέμνουσα ισούται με το $\ln A$, ενώ η κλίση είναι ίση με $-E_a/R$. Προκύπτει λοιπόν:

$$\ln A = -3.5281 \leftrightarrow A = 0.02936 \text{ min}^{-1}$$

$$-\frac{E_a}{R} = 384.79 \leftrightarrow E_a = -3.199 \text{ kJ/mol}$$

Η αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης υποδηλώνει πως η ρόφηση ακολουθεί ένα πολυβηματικό μηχανισμό και επιβεβαιώνει λόγω της αρνητικής τιμής την μείωση του ρυθμού με αύξηση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 22 – Γραμμική εξίσωση Arrhenius για τις σταθερές κινητικής που υπολογίστηκαν στις τρεις θερμοκρασίες

Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

Για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είναι εύκολο να διαπιστωθεί η επιτυχής σύνθεση των δομών $\text{AlPO}_4\text{-5}$ καθώς και η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Στη συνέχεια, μέσω της ανάλυσης SEM γίνεται ξεκάθαρη η μορφολογία των κρυστάλλων που έχουν παραχθεί καθώς και πως επηρεάζεται ο κρύσταλλος επηρεάζοντας τη συγκέντρωση του νερού στο πρόδρομο μίγμα. Ακόμα, οι υπολογισμοί της μοναδιαίας κυψελίδας για τα μεταλλικά υποκατεστημένα AlPO_4 s επιβεβαιώνει την επιτυχή ενσωμάτωση των μετάλλων στο δίκτυο των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών.

Για τα πειράματα μερικής πύρωσης δεν παρατηρήθηκε επίδραση του πυρωμένου άνθρακα, που προέρχεται από την τριαιθυλαμίνη, στη ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Αντίθετα, τα πυρολυμένα AlPO_4 s επιβεβαίωσαν την υπόθεση για μεγαλύτερη έλξη του CO_2 από τον πυρολυμένο άνθρακα, ιδίως στη θερμοκρασία των $240\text{ }^\circ\text{C}$. Για μεταλλικά υποκατεστημένα AlPO_4 s, το $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ η μόνη ουδέτερη δομή, επαλήθευσε τη βιβλιογραφία σύμφωνα με την οποία τα ουδέτερα φορτισμένα δίκτυα υποβοηθούν την προσρόφηση του CO_2 . Η βέλτιστη τιμή ρόφησης για το $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ ήταν 1.8 mmol/g και αντιστοιχεί σε 15% αυξημένη ροφητική ικανότητα σε σχέση με το αρχικό $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Στη συνέχεια, τα πειράματα διερεύνησης της επίδρασης που έχει η συγκέντρωση του σιδήρου στη ρόφηση δεν παρείχαν ξεκάθαρα αποτελέσματα μιας και υπήρχε ασυνέχεια στη ροφητική συμπεριφορά όσο αυξανόταν η συγκέντρωση. Επίσης, δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφία από την οποία μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα. Τα υλικά με διαφορετική μορφολογία εμφάνισαν και πολύ διαφορετικές ικανότητες ρόφησης, με το πιο πυκνό και σφαιρικό υλικό να υπερσχύει κατά 43% από το αραιό. Πέρα από τη μορφολογία καθοριστικό ρόλο στα αποτελέσματα αυτά διαδραμάτισε και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των δύο δειγμάτων. Η ποιοτική μελέτη της κινητικής έδωσε ενδείξεις για το ποιο υλικό μπορεί να ροφήσει πιο γρήγορα το διοξείδιο του άνθρακα καθώς και πως επηρεάζεται ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει την ισορροπία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Από τα αποτελέσματα αυτά υπολογίστηκε η σταθερά της κινητικής k , η οποία μειωνόταν με αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και η ενέργεια ενεργοποίησης.

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας προέκυψαν κάποιες ιδέες για μελλοντικά πειράματα τα οποία πρόκειται να πραγματοποιηθούν. Αρχικά, θα πραγματοποιηθεί στοιχειακή ανάλυση των πυρολυμένων δειγμάτων καθώς και των δειγμάτων FeAPO-5 με διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλου, ώστε να μπορέσουν να εξηγηθούν καλύτερα τα φαινόμενα που παρουσιάστηκαν. Επίσης, θα πραγματοποιηθεί επανάληψη των πειραμάτων σύνθεσης των FeAPOs ώστε να επιβεβαιωθεί πως δεν έχει γίνει κάποιο σφάλμα στην πειραματική διαδικασία ή στις μετρήσεις. Στη συνέχεια, θα πραγματοποιηθεί τροποποίηση των δειγμάτων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με τη χρήση αμίνης και πιο συγκεκριμένα θα αξιοποιηθεί η 3-τριαιθοξυσιλυπρομυλαμίνη (3-Triethoxysilylpropylamine – APTES). Τέλος, αφού τα πειράματα της πυρόλυσης έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα θα διερευνηθούν περισσότερο και θα πραγματοποιηθεί χημική ενεργοποίηση με κάποιο διαλύτη (chemical activating agent), όπως διάλυμα φωσφορικού οξέος και καυστικού καλίου.

Πέρα από τη δομή AFI, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η δομή CHA η οποία θα μελετηθεί λόγω των μικρότερων πόρων που έχει αλλά και λόγω των αναφορών στη βιβλιογραφία για αυξημένες τιμές προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, θα συντεθεί το υλικό SAPO-34, το οποίο δεν απαιτεί την ύπαρξη υδροφθορίου.

Βιβλιογραφία

1. Rouquerol, J., et al., *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**(8): p. 1739-1758.
2. Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Ε.Μ.Π., *Εργαστηριακός Οδηγός Επιστήμης & Τεχνικής Υλικών, 7ου Εξαμήνου*. 2014.
3. Anovitz, L.M. and D.R. Cole, *Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2015. **80**(1): p. 61-164.
4. Sing, K.S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
5. Li, D., J. Yao, and H. Wang, *Hydrothermal synthesis of AlPO₄-5: Effect of precursor gel preparation on the morphology of crystals*. Progress in Natural Science: Materials International, 2012. **22**(6): p. 684-692.
6. N/A. *X-Ray Diffraction – XRD*. Available from: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>.
7. Barbara L Dutrow, C.M.C. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. November 2016; Available from: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
8. Δεληγιαννάκης, Κ.Ι., *Δομικός και Χημικός Χαρακτηρισμός των Υλικών, Περίθλαση Ακτίνων Χ Νετρονίων Ηλεκτρονίων*. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Άνοιξη ακαδημαϊκά μαθήματα.
9. Jha, B. and D.N. Singh, *Basics of Zeolites*, in *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. 2016, Springer Singapore: Singapore. p. 5-31.
10. Bougeard, D. and K.S. Smirnov, *Modelling studies of water in crystalline nanoporous aluminosilicates*. Phys Chem Chem Phys, 2007. **9**(2): p. 226-45.
11. Baerlocher, C., et al., *Preface*, in *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*. 2007, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 1-2.
12. Carmine, C., *The Fascinating Story of Porous Materials*. Current Physical Chemistry, 2012. **2**(2): p. 126-135.
13. Flanigen, E.M., R.W. Broach, and S.T. Wilson, *Introduction*, in *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-26.
14. Cundy, C.S. and P.A. Cox, *The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time*. Chemical Reviews, 2003. **103**(3): p. 663-702.
15. Kaučič, V., *The Structure of Zeolite and Aluminophosphate Molecular Sieves*. Croatica Chemica Acta, 1994. **67**(2): p. 241-261.
16. Lowenstein, W., *The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates*. American Mineralogist, 1954. **39**: p. 92-96.
17. Thomas, J.M. and R. Raja, *Catalytically active centres in porous oxides: design and performance of highly selective new catalysts*. Chemical Communications, 2001(8): p. 675-687.
18. Hartmann, M. and L. Kevan, *Substitution of transition metal ions into aluminophosphates and silicoaluminophosphates: characterization and relation to catalysis*. Research on Chemical Intermediates, 2002. **28**(7): p. 625-695.
19. Pastore, H., S. Coluccia, and L. Marchese, *Porous aluminophosphates: from molecular sieves to designed acid catalysts*. Annu. Rev. Mater. Res., 2005. **35**: p. 351-395.
20. Raja, R., M.E. Potter, and S.H. Newland, *Predictive design of engineered multifunctional solid catalysts*. Chemical Communications, 2014. **50**(45): p. 5940-5957.
21. Rajic, N. and V. Kaucic, *Molecular Sieves: Aluminophosphates*, in *Encyclopedia of Catalysis*. 2002, John Wiley & Sons, Inc.
22. Prasad, S. and S.-B. Liu, *Roles of Amine Additives and Gel Aging on the Synthesis of AlPO₄ Molecular Sieves*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(5): p. 633-635.
23. DAWAYMEH, F.Z., *GROWTH AND OPTIMIZATION OF METAL-SUBSTITUTED POROUS ALUMINOPHOSPHATES FOR CATALYTIC APPLICATIONS*, in *CHEMICAL ENGINEERING*. JUNE 2016, THE PETROLEUM INSTITUTE: ABU DHABI.
24. Lohse, U., et al., *Acidity of aluminophosphate structures. Part 2.-Incorporation of cobalt into CHA and AFI by microwave synthesis*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995. **91**(7): p. 1163-1172.
25. Tompsett, G.A., W.C. Conner, and K.S. Yngvesson, *Microwave Synthesis of Nanoporous Materials*. ChemPhysChem, 2006. **7**(2): p. 296-319.
26. Mintova, S., S. Mo, and T. Bein, *Nanosized AlPO₄-5 Molecular Sieves and Ultrathin Films Prepared by Microwave Synthesis*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(12): p. 4030-4036.
27. O'Brien, M.G., et al., *Unique Organic-Inorganic Interactions Leading to a Structure-Directed Microporous Aluminophosphate Crystallization as Observed with in situ Raman Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(36): p. 11744-11745.

28. Yu, J. and R. Xu, *Insight into the construction of open-framework aluminophosphates*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(7): p. 593-604.
29. Lok, B.M., T.R. Cannan, and C.A. Messina, *The role of organic molecules in molecular sieve synthesis*. Zeolites, 1983. **3**(4): p. 282-291.
30. ΧΑΡΙΤΩΜΕΝΗ, Β.Μ., ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΗΘΜΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ, in ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ. 2012, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.
31. Sneddon, S., et al., *Calculating NMR parameters in aluminophosphates: evaluation of dispersion correction schemes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(6): p. 2660-2673.
32. O'Malley, K., W. Reimann, and T. Curtin, *Recent Advances in the Preparation and Application of Mesoporous Aluminophosphate-Based Materials*, in *Pillared Clays and Related Catalysts*, A. Gil, et al., Editors. 2010, Springer New York: New York, NY. p. 447-463.
33. Cubillas, P. and M.W. Anderson, *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation*, in *Zeolites and Catalysis*. 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-55.
34. Grandjean, D., et al., *Unraveling the Crystallization Mechanism of CoAPO-5 Molecular Sieves under Hydrothermal Conditions*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(41): p. 14454-14465.
35. Thompson, R.W., *Chapter 2 - Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis*, in *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. 2001, Elsevier Science: Amsterdam. p. 21-23.
36. Guo, Z., et al., *Synthesis and Structure of Large AlPO4-5 Crystals*. Journal of Porous Materials, 2005. **12**(1): p. 29-33.
37. Labropoulos, A., et al., *Carbon Nanotube Selective Membranes with Subnanometer, Vertically Aligned Pores, and Enhanced Gas Transport Properties*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(24): p. 8198-8210.
38. Ch. Baerlocher, L.B.M. *Database of Zeolite Structures, ALPO₄-5*. Available from: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=AFI>.
39. Martin, C., et al., *Sorption Properties of AlPO4-5 and SAPO-5 Zeolite-like Materials*. Langmuir, 1998. **14**(7): p. 1774-1778.
40. Hoffmann, F. *The Fascination of Crystals and Symmetry*. Available from: <https://crystalsymmetry.wordpress.com/tag/crystal-structures/page/8/>.
41. Ch. Baerlocher, L.B.M. *Database of Zeolite Structures, ALPO-34*. Available from: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA>.
42. Leardini, L., S. Quartieri, and G. Vezzalini, *Compressibility of microporous materials with CHA topology: 1. Natural chabazite and SAPO-34*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **127**(3): p. 219-227.
43. Tuel, A., et al., *NMR Characterization and Rietveld Refinement of the Structure of Rehydrated AlPO4-34*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(24): p. 5697-5705.
44. Elanany, M., et al., *Periodic density functional investigation of Brønsted acidity in isomorphously substituted chabazite and AlPO-34 molecular sieves*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **71**(1-3): p. 51-56.
45. Izmailova, S.G., et al., *Adsorption of Methanol, Ammonia and Water on the Zeolite-Like Aluminophosphates AlPO4-5, AlPO4-17, and AlPO4-18*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **179**(2): p. 374-379.
46. Kannan, C., K. Muthuraja, and M.R. Devi, *Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **244-245**: p. 10-20.
47. McCullen, S.B., P.T. Reischman, and D.H. Olson, *Hexane and benzene adsorption by aluminophosphates and SSZ-24: The effect of pore size and molecular sieve composition*. Zeolites, 1993. **13**(8): p. 640-644.
48. Jhung, S.H., et al., *Low-Temperature Adsorption of Hydrogen on Nanoporous Aluminophosphates: Effect of Pore Size*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(19): p. 9371-9374.
49. Liu, Q., et al., *Aluminophosphates for CO(2) separation*. ChemSusChem, 2011. **4**(1): p. 91-7.
50. IEA, *CO2 Emissions from Fuel Combustion 2016*. IEA.
51. Metz, B., et al., *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. 2005, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland). Working Group III.
52. Yu, K.M.K., et al., *Recent Advances in CO2 Capture and Utilization*. ChemSusChem, 2008. **1**(11): p. 893-899.
53. Cuéllar-Franca, R.M. and A. Azapagic, *Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts*. Journal of CO2 Utilization, 2015. **9**: p. 82-102.
54. Folger, P. *Carbon capture: a technology assessment*. 2013. DTIC Document.
55. Zhao, X.-X., et al., *Adsorption Behavior of Carbon Dioxide and Methane on AlPO4-14: A Neutral Molecular Sieve*. Energy & Fuels, 2009. **23**(3): p. 1534-1538.
56. Wan, Y., et al., *Systematic studies on the effect of water content on the synthesis, crystallisation, conversion and morphology of AlPO4-5 molecular sieve*. Journal of Materials Chemistry, 2000. **10**(12): p. 2857-2862.

57. Suresh Kumar, B.V., et al., *Effect of zeolite particulate filler on the properties of polyurethane composites*. Journal of Polymer Research, 2009. **17**(1): p. 135.
58. Wang, J., et al., *Tetramethylguanidine-templated synthesis of aluminophosphate-based microporous crystals with AFI-type structure*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117**(3): p. 561-569.
59. Sher, F. *Crystal structure determination I*. in *Proceedings of the National Workshop on Crystal Structure Determination Using Powder XRD*. 2007. Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences, Khwarzimid Science Society.
60. Tang, Z.K., et al., *Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of AlPO₄-5 single crystal*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(16): p. 2287-2289.
61. Shafeeyan, M.S., et al., *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010. **89**(2): p. 143-151.
62. Caskey, S.R., A.G. Wong-Foy, and A.J. Matzger, *Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(33): p. 10870-10871.
63. Yazaydin, A.Ö., et al., *Screening of Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(51): p. 18198-18199.
64. Liu, Q., et al., *Kinetics Studies of CO₂ Adsorption/Desorption on Amine-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(29): p. 11677-11683.
65. Liu, Y. and L. Shen, *From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption*. Langmuir, 2008. **24**(20): p. 11625-11630.