

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα.....	1
Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	6
Θεωρητικό μέρος.....	6
Σκοπός.....	7
1.Ζεόλιθος.....	7
1.1 Γενικά.....	7
1.2 Ιστορία της έρευνας, ανάπτυξης και χρήσης ζεόλιθων.....	11
1.3 Δομή ζεόλιθων.....	12
1.4 Φυσικοί ζεόλιθοι.....	15
1.4.1 Γενικά.....	15
1.4.2 Ελληνικοί φυσικοί ζεόλιθοι.....	16
1.4.3 Φυσικές ιδιότητες.....	17
1.5 Συνθετικοί ζεόλιθοι.....	18
1.5.1 Φυσικές ιδιότητες.....	19
1.6 Σύγκριση φυσικού-συνθετικού ζεόλιθου.....	20
1.7 ZSM-5.....	20
1.8 Εφαρμογές των ζεόλιθων.....	23
2.Ενεργός άνθρακας.....	26
2.1 Ορισμός.....	26
2.2 Πορώδη υλικά.....	26

2.3 Παραγωγή ενεργού άνθρακα.....	27
2.4 Συνολική επιφάνεια και διατιθέμενη δομή πόρων.....	30
2.5 Εφαρμογές.....	31
2.5.1 Εφαρμογές σε υγρή φάση.....	31
2.5.2 Εφαρμογές σε αέρια φάση.....	31
2.5.3 Εφαρμογές περιλαμβάνουσες σύμπλοκα βαρέων μετάλλων.....	32
3. Μέθοδοι ανάλυσης.....	33
3.1 XRD.....	33
3.2 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG).....	34
3.3 SEM.....	35
3.4 FT-IR.....	36
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	37
1.Σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα.....	38
1.1 Σκοπός.....	38
1.2 Αντιδραστήρια.....	38
1.3 Συσσκευές.....	38
1.4 Πειραματική διαδικασία.....	39
1.4.1 Σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα.....	39
2. Σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5.....	40
2.1 Σκοπός.....	40
2.2 Αντιδραστήρια.....	40
2.3 Συσσκευές.....	41
2.4 Πειραματική διαδικασία.....	41

3. Σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 στους πόρους του άνθρακα.....	42
3.1 Σκοπός.....	42
3.2 Αντιδραστήρια.....	42
3.3 Συσσκευές.....	42
3.4 Πειραματική διαδικασία.....	43
4. Σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 στους πόρους του άνθρακα (δεύτερη προσέγγιση)	44
4.1 Σκοπός.....	44
4.2 Αντιδραστήρια.....	44
4.3 Συσσκευές.....	44
4.4 Πειραματική διαδικασία.....	45
5. Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων.....	46
5.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ.....	46
5.1.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ του παραγόμενου μεσοπορώδες άνθρακα.....	46
5.1.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ των παραγόμενων ζεόλιθων ZSM-5	47
5.1.3 Συμπεράσματα από ανάλυση XRD.....	64
5.2 Ανάλυση θερμοσταθμικής ανάλυσης TG-DTG.....	65
5.3 FT-IR.....	74
5.4 SEM.....	79
Συμπεράσματα.....	96
Βιβλιογραφία.....	98

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2009-2010 στο εργαστήριο ανόργανης και αναλυτικής χημείας της σχολής του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς τον Επίκουρο καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την ανάθεση της παρούσας εργασίας καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια του και καθ' οδήγηση. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια κ. Βασιλεία Ρηγοπούλου-Κασελούρη για την υποστήριξη και βοήθεια της, καθώς επίσης και την υποψήφια διδάκτορα Αφροδίτη Ντζιούνη για την άψογη συνεργασία και βοήθεια της καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τέλος, πολλές ευχαριστίες στην οικογένεια μου και στον Πέτρο για την διαρκή υποστήριξη τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία είχε ως αντικείμενο τη σύνθεση ναοκρυσταλλικού ζεόλιθου ZSM-5, χρησιμοποιώντας ως μήτρα σύνθεσης μεσοπορώδη ενεργό άνθρακα.

Αρχικά επεξεργάστηκε ο ενεργός άνθρακας με σκοπό την δημιουργία μεσοπορώδους άνθρακα. Έγινε ανάμιξη του αρχικού ενεργού άνθρακα μαζί με βοηθητικά υλικά, ακολούθησε θερμική κατεργασία σε ροή αζώτου και τέλος διήθηση και ξήρανση του τελικού προϊόντος.

Έπειτα πραγματοποιήθηκε σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 με χρήση αυτοκλείστου με ή χωρίς την παρουσία μεσοπορώδους άνθρακα χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μοριακές αναλογίες αντιδρώντων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η προδιαλυτοποίηση της πρώτης ύλης, πρόσθεση βοηθητικών συστατικών, και στη συνέχεια υδροθερμική κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση.

Τα τελικά προϊόντα μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας μία σειρά αναλυτικών τεχνικών όπως περίθλαση ακτινών Χ, θερμοβαρυμετρική μέθοδο ανάλυσης, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και υπέρυθη φασματομετρία.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις, η σύνθεση του ζεόλιθου ZSM-5 με τη χρήση αυτοκλείστου έγινε με επιτυχία. Στην πρώτη μοριακή αναλογία αντιδρώντων με τη χρήση μεσοπορώδους άνθρακα δεν ήταν επαρκής η ποσότητα NaOH και δεν δημιουργήθηκε ζεόλιθος, ενώ στη δεύτερη, η αναλογία οδήγησε στην επιτυχή σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση νανοκρυσταλλικού ζεόλιθου ZSM-5, χρησιμοποιώντας ως μήτρα σύνθεσης μεσοπορώδη ενεργό άνθρακα.

Αρχικά ακολουθήθηκε χημική κατεργασία ενεργού άνθρακα με στόχο τη δημιουργία μεσοπορώδους άνθρακα που μπορεί να δράσει ως μήτρα για την ανάπτυξη μικρότερων σε μέγεθος κρυστάλλων ζεόλιθου στου πόρους του. Στη συνέχεια με την χρήση αυτοκλείστου πραγματοποιήθηκε σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 με ή χωρίς την παρουσία μεσοπορώδους άνθρακα και τέλος έγινε η ταυτοποίηση της ύπαρξης του ζεόλιθου με μία σειρά φυσικών μεθόδων ανάλυσης όπως XRD, TG-DTG, SEM και FT-IR.

1. ΖΕΟΛΙΘΟΣ

1.1 Γενικά

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά του Na και του Ca. Σε κενά του πλέγματος των ζεόλιθων φιλοξενούνται διάφορα ποσά μορίων H₂O. Σε κάθε ζεόλιθο η αναλογία O : (Al+Si) είναι ίση με 2. Ο γενικός τύπος των ζεόλιθων, οι διάφορες ομάδες, η ονοματολογία καθώς και ο τύπος των διαφόρων ειδών δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Γενικός τύπος : (Na₂, K₂, Ca, Ba)[(Al,Si)O₂]_nXH₂O

Πίνακας 1. τύποι ζεόλιθων

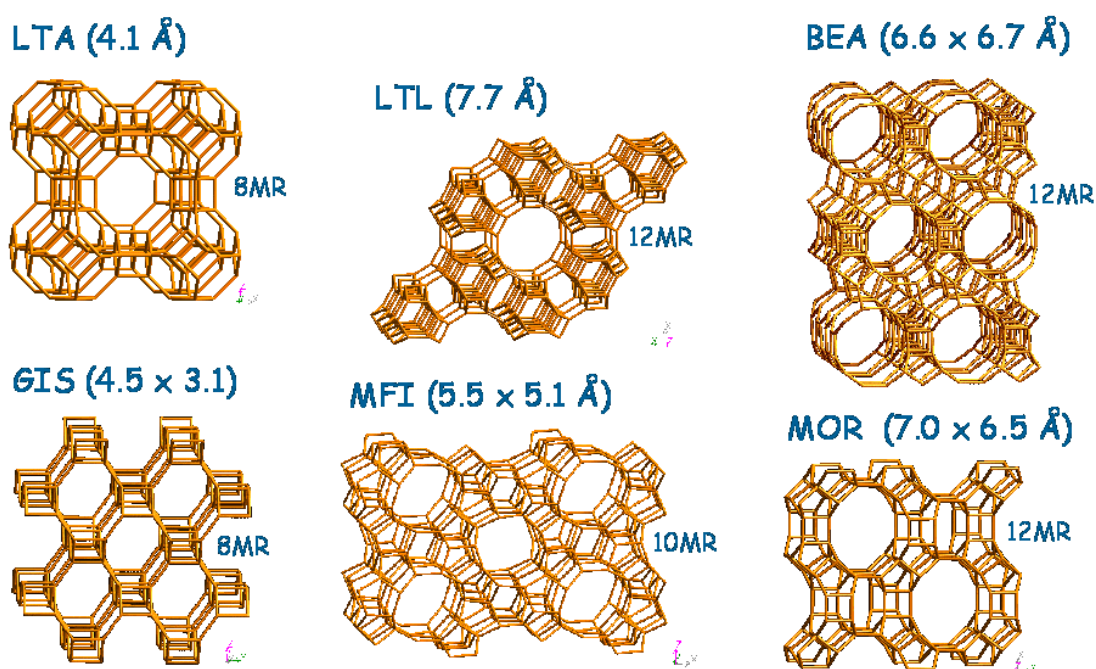
Ομάδα	Όνομα	Τύπος
K - Na	Φιλλιπίτης Αρμοτόμος Εριονίτης Ευλανδίτης Κλινοπτινόλιθος	(1/2Ca, Na, K) ₃ [Al ₃ Si ₅ O ₁₆]6H ₂ O Ba(Al ₂ Si ₆ O ₁₆) 6H ₂ O (Na ₂ ,K ₂ ,Ca,Mg) _{4,5} (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂)27H ₂ O (Ca, Na ₂)(Al ₂ Si ₇ O ₁₈) 6H ₂ O (Na, K) ₄ CaAl ₆ Si ₃₀ O ₇₂ H ₂ O

Na - ούχοι	Ανάλκιμο Νατρόλιθος	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}2\text{H}_2\text{O}$
Na - Ca	Χαβαζίτης Μορδενίτης Γμελινίτης	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) 7\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) 6\text{H}_2\text{O}$
Ca - ούχοι	Γουαιίρακίτης Στιλβίτης Λωμοντίτης	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) 4\text{H}_2\text{O}$

Το όνομα ζεόλιθοι δόθηκε το 1756 σε μια ομάδα ορυκτών που έχουν την ιδιότητα να παράγουν φυσαλίδες που θυμίζουν φαινόμενα βρασμού όταν θερμανθούν σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες. Οι φυσαλίδες οφείλονται στην απομάκρυνση ύδατος που συγκρατείται στο εσωτερικό της ανοικτής δομής των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι διαφέρουν από τα συνήθη πορώδη μέσα ως προς το ότι το συνεχές δίκτυο των πόρων τους είναι μέρος της κρυσταλλικής δομής τους και επομένως οι θέσεις και οι διαστάσεις τους είναι αυστηρά καθορισμένες. Η ακρίβεια του μεγέθους των πόρων επιτρέπει τη χρήση τους ως μοριακών ηθμών: Ένα μίγμα δύο αερίων με διαφορετικές διαμέτρους (στην περιοχή των 3 – 10 Å) μπορεί να διαχωριστεί πλήρως από κατάλληλο ζεόλιθο με διάμετρο πόρων ενδιάμεση των δύο μοριακών διαμέτρων.

Κάθε ζεόλιθος ξεχωρίζει από τους υπόλοιπους βάση των χαρακτηριστικών του βασικού δομικού κελιού, δηλαδή της ελάχιστης απαιτούμενης οργανωμένης ομάδας ατόμων που δια μεταφοράς μπορεί να σχηματίσει ολόκληρο τον κρύσταλλο και είναι υπεύθυνη για τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του. Το βασικό κελί όλων των ζεόλιθων αποτελείται από μια διάταξη τετραδικών δομικών στοιχείων που στις κορυφές τους φέρουν άτομα οξυγόνου ενώ το κέντρο τους κατέχουν άτομα πυριτίου ή αργιλίου. Κάθε οξυγόνο-κορυφή τετραέδρου είναι κοινή για δύο τετράεδρα και επιπλέον δύο άτομα πυριτίου είναι δυνατόν να μοιράζονται το ίδιο οξυγόνο. Αυτό δεν μπορεί

να συμβεί για δύο άτομα αργιλίου (νόμος του Loewenstein). Ως εκ τούτου ο αριθμός ατόμων αργιλίου σε ένα βασικό κελί ζεόλιθου είναι πάντα μικρότερος ή ίσος του αριθμού ατόμων πυριτίου. Εάν μια τέτοια δομή αποτελείτο αποκλειστικά από άτομα πυριτίου και οξυγόνου θα ήταν ηλεκτρικά ουδέτερη, ενώ η παρουσία των ιόντων αργιλίου (με σθένος 3 έναντι 4 του πυριτίου) δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου το οποίο εξισορροπείται από την παρουσία ιόντων όπως αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό των καναλιών-πόρων των ζεόλιθων. Το είδος των ιόντων αυτών τροποποιεί την διάμετρο των πόρων, που όμως κατά κύριο λόγο καθορίζεται από τη διάταξη των τετραέδρων. Κάθε ζεόλιθος είναι δυνατόν να τροποποιηθεί εύκολα ως προς τα μεταλλικά κατιόντα και η γενική κρυσταλλική δομή να παραμείνει η ίδια, ενώ οποιαδήποτε αλλαγή των δομικών τετραέδρων συνεπάγεται μεταβολή του μεγέθους του βασικού κελιού. [1]



Εικόνα 1. δομές ζεόλιθου

Οι ζεόλιθοι μπορούν να χάνουν και να επανακτούν πλήρως το νερό το οποίο εμπεριέχεται στους πόρους τους με θέρμανση και απλή έκθεση στην υγρασία του αέρα αντίστοιχα, καθώς και να ανταλλάσσουν ορισμένα ιόντα,

χωρίς να μεταβάλλεται η δομή τους. Η διάταξη των πυριτικών τετραέδρων γίνεται με τέτοιο τρόπο που δημιουργεί κενούς χώρους οι οποίοι είναι γνωστοί ως δίαυλοι. Σε αυτούς οφείλεται το μικροπορώδες και το μικρό ειδικό βάρος των ζεόλιθων. Μέχρι σήμερα έχουν ταυτοποιηθεί πάνω από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων και επίσης αρκετοί παρασκευάζονται συνθετικά. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι φθηνότεροι.

Η σκληρότητα των ζεόλιθων κυμαίνεται από 3,5 έως 5,5 MOHS, ενώ το ειδικό βάρος από 2,0 έως 4,0 g/cm³. Το μικρό σχετικά ειδικό βάρος οφείλεται στα διάφορα κενά ή κανάλια του πλέγματος. Έχουν μικρούς δείκτες διαθλάσεως, ενώ γενικά παρουσιάζουν παρόμοιες οπτικές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο η διάκριση των διαφόρων ειδών τους γίνεται με ακτίνες Χ.

Απαντούν σε κοιλότητες βασικών ηφαιστειακών πετρωμάτων, ενώ αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης πυροκλαστικών πετρωμάτων (τόφφων, τοφφίτων κ.α.). Η εμφάνιση των ζεόλιθων στα διάφορα πετρώματα ορίζει την ζεολιθική φάση ή άλλες φάσεις πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης. Σημαντικές εμφανίσεις κοιτασμάτων ζεόλιθων στην Ελλάδα υπάρχουν στο νομό Έβρου, στα νησιά ανατολικού Αιγαίου, στη Σαντορίνη, στη Ζάκυνθο και αλλού.

Χρησιμοποιούνται σαν μοριακά κόσκινα, για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό, για την απομάκρυνση υγρασίας από τα ψυγεία, σαν βάση στην παραγωγή απορρυπαντικών, στο καθαρισμό φυσικών αερίων και αλλού.[2]

1.2 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Οι ζεόλιθοι, οι οποίοι ανακαλύφθηκαν το 1756 από τον Cronstedt, οφείλουν την ονομασία τους στο φαινόμενο της απομάκρυνσης νερού όταν υποστούν θέρμανση. Η λέξη ζεόλιθος, που προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις ζέω και λίθος, αποδόθηκε από τον Cronstedt, γιατί παρατήρησε ότι ορισμένα ορυκτά που θερμαινόταν παρήγαγαν φυσαλίδες. Από τότε και μέχρι σήμερα, πολλοί ήταν οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με το θέμα και η πρόοδος σε θεωρητικό όσο και πρακτικό επίπεδο ήταν μεγάλη.

Η ιονεναλλαγή, η εκλεκτική ρόφηση και εκρόφηση, η δομή και άλλες ιδιότητες των ζεόλιθων, καθώς και ένας περιορισμένος αριθμός μεθόδων παρασκευής τους ήταν τομείς που είχαν σε σημαντικό βαθμό μελετηθεί. Τομή στην έρευνα σχετικά με την εκρόφηση καθώς και τη σύνθεση των ζεόλιθων, αποτέλεσε η εργασία του Barrer στη δεκαετία του 40, ο οποίος παρουσίασε και την πρώτη ταξινόμηση των μέχρι τότε γνωστών ζεόλιθων.

Λίγα χρόνια αργότερα, βιομηχανικές επιχειρήσεις όπως η Union Carbide, η Mobil Oil, η Grace και η Henkel παρέλαβαν τη σκυτάλη της έρευνας και ανάπτυξης του θέματος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία συνθετικών, πολύ σημαντικών ζεόλιθων όπως οι ζεόλιθοι -A, -X, -Y και αργότερα ο ZSM-5, που βρήκαν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα διεργασιών. Ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός με πρώτη την ξήρανση αερίων, η κατάλυση (της ισομερίωσης αρχικά και αργότερα της καταλυτικής πυρόλυσης) και η αντικατάσταση των επιζήμιων περιβαλλοντικά συστατικών των απορρυπαντικών, διέδωσαν σε μεγάλο βαθμό τη χρήση των ζεόλιθων και τους καθιέρωσαν σε ορισμένους τομείς.

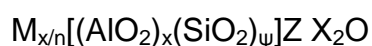
Ως αποτέλεσμα επήλθε ιδιαίτερη ανάπτυξη στη μελέτη των ζεόλιθων και ιδιαίτερα στη χρήση τους ως μοριακών ηθμών κατά τη δεκαετία του 80, κάτι που οδήγησε στη παρασκευή νέων ζεόλιθων που περιείχαν σίδηρο, τιτάνιο, γερμάνιο και άλλα μέταλλα.

Παράλληλα, μετά την ανακάλυψη μεγάλων ποσοτήτων φυσικών ζεόλιθων όπως ο σαβαζίτης, ο εριονίτης, ο μοντερνίτης και ο κλινοππιλολίτης σε εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα, σημαντική ήταν και η επέκταση της χρήσης

τους σε νέες δραστηριότητες. Έτσι οι φυσικοί ζεόλιθοι σήμερα χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά, ζωοτροφές, πρόσθετα σε ποζολανικά τσιμέντα κ.α. Σε συνδυασμό με την εκτεταμένη χρήση των συνθετικών ζεόλιθων από την πετροχημική βιομηχανία απορρυπαντικών έχουν αναδειχθεί σε έναν ιδιαίτερα δυναμικό κλάδο. [3]

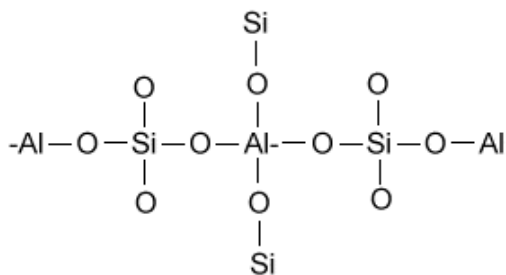
1.3 Δομή ζεόλιθου

Οι βασικές δομές των ζεόλιθων αποτελούνται από τετραέδρα με κέντρο ένα άτομο πυριτίου ή αργιλίου τα οποία συνδέονται με τέσσερα άτομα οξυγόνου στις κορυφές κάθε τετραέδρου. Ο γενικός τύπος των αργιλοπυριτικών ζεόλιθων είναι ο :



Όπου M= αλκάλιο ή αλκαλική γαία

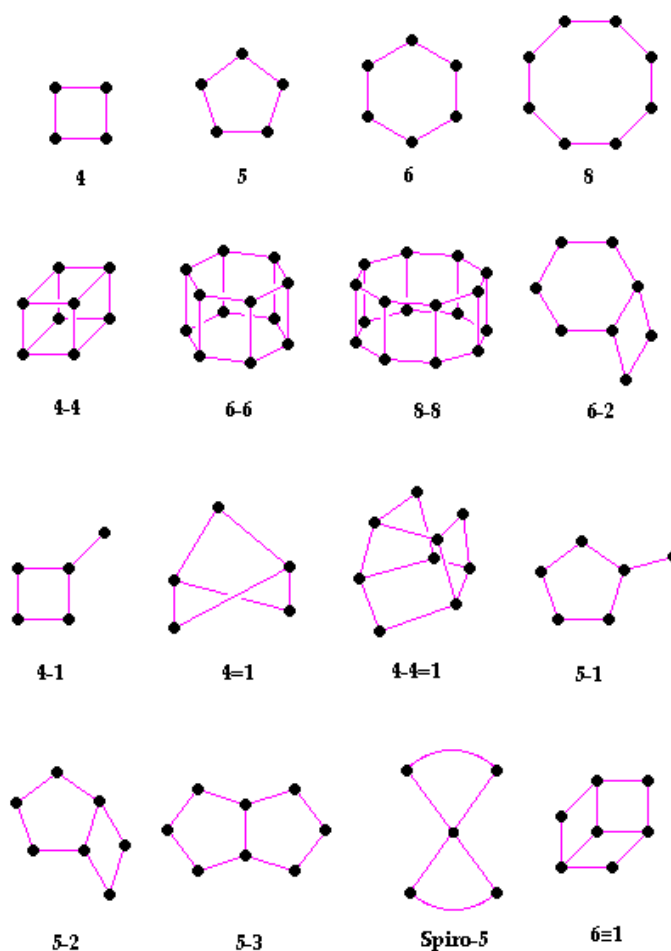
n= σθένος κατιόντος



Η ένωση των τετραέδρων στη δομή των ζεόλιθων δεν είναι τυχαία αλλά έχει αποδειχθεί ότι ακολουθεί ορισμένους κανόνες (κανόνες Loewenstein). Πιο συγκεκριμένα, όταν δύο τετραέδρα ενώνονται μέσω κοινού οξυγόνου τότε το κέντρο μόνο ενός εξ αυτών μπορεί να καταληφθεί από αργίλιο ενώ το άλλο κέντρο μπορεί να καταληφθεί από το πυρίτιο ή από άλλο μικρό ιόν με φορτίο +4 ή και μεγαλύτερο όπως ο φώσφορος. Επιπρόσθετα όταν δύο ιόντα αργιλίου ενώνονται με το ίδιο ανιόν οξυγόνου τότε το ένα από αυτά θα πρέπει να έχει αριθμό συναρμογής μεγαλύτερο από 4, όπως 5 ή 6.

Η δομή των αργιλοπυριτικών ζεόλιθων είναι αρνητικά φορτισμένη επειδή το άτομο του πυριτίου έχει φορτίο +4 ενώ το άτομο του αργιλίου +3 και εξισορροπείται με την παρουσία ενός θετικού ανόργανου ή οργανικού ιόντος με φορτίο +1. Τα κατιόντα στη δομή ενός ζεόλιθου που κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις, μπορούν να εναλλαχθούν με άλλα κατιόντα και καθορίζουν τις ιδιότητες ρόφησης των συγκεκριμένων υλικών.

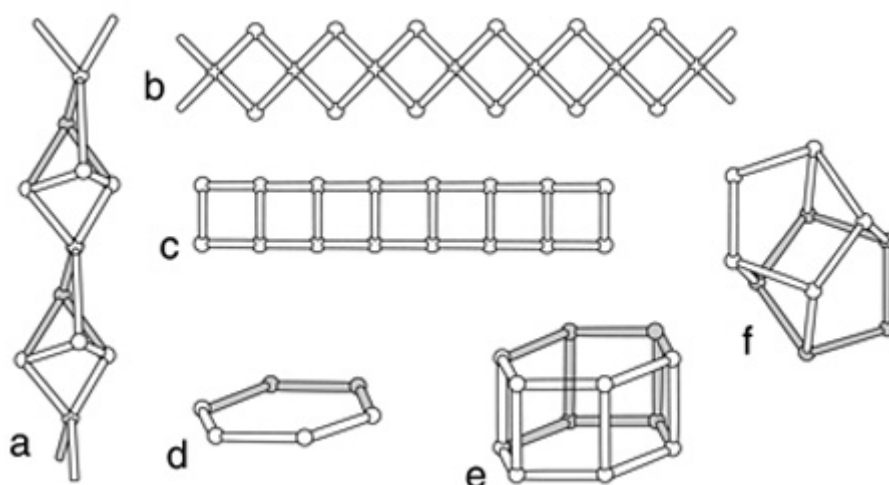
Η ένωση των τετραέδρων οδηγεί στο σχηματισμό δευτερογενών δομικών μονάδων (SBUs: Secondary Building Units), οι οποίες αποτελούνται από μονούς, διπλούς και διακλαδισμένους δακτυλίους που μπορούν να περιέχουν από τέσσερα μέχρι και δεκαέξι τετράεδρα. Στο σχήμα παρουσιάζονται οι κυριότερες δευτερογενείς μονάδες των δομών των ζεόλιθων οι οποίες προκύπτουν από τη διαφορετική συνένωση των τετραέδρων.



Εικόνα 2. δευτερογενείς δομικές μονάδες

Κάθε άτομο του τετραέδρου TO_4 εντοπίζεται στις γωνίες της κάθε μονάδας ενώ τα άτομα οξυγόνου εντοπίζονται στα ενδιάμεσα σημεία των γραμμών. Στο ίδιο σχήμα οι αριθμητικές σχέσεις χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του σχήματος των δακτυλίων. Για παράδειγμα η σχέση 6-6 αναφέρεται σε διπλό εξαμελή δακτύλιο.

Οι δευτερογενείς μονάδες από τη μεριά τους μπορούν να συνενωθούν κατάλληλα μεταξύ τους προς το σχηματισμό τόσο κελιών όσο και αλυσίδων. Μάλιστα ο συνδυασμός δακτυλίων με διαφορετικό μέγεθος οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλου αριθμού διαφορετικών κελιών και αλυσίδων στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα κελιών και αλυσίδων που προκύπτουν από τη συνένωση δακτυλίων.



Εικόνα 3. κελιά και αλυσίδες

Η τελική μορφή της δομής των ζεόλιθων, όχι όμως και ο μηχανισμός κρυστάλλωσης των υλικών αυτών, προκύπτει από τη συνένωση των δακτυλίων, των κελιών και των αλυσίδων. Η δομή των ζεόλιθων εμπεριέχει ομοιόμορφα ανοίγματα ενώ χαρακτηρίζεται επίσης από την παρουσία σε αυτήν πόρων και κοιλοτήτων μοριακών διαστάσεων. Η περιγραφή της δομής

των ζεόλιθων συνήθως ξεκινάει από τον καθορισμό-προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων και καναλιών των υλικών αυτών.[8]

1.4 Φυσικοί ζεόλιθοι

1.4.1 Γενικά

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 200 ετών έχουν προσδιοριστεί περίπου 45 φυσικοί ζεόλιθοι. Οι πιο κοινοί είναι οι αναλσίμης, χαμπαζίτης, κλινόπτιλόλιθος, εριονίτης, φεργιερίτης, χιουλαντίτης, λομοντίτης, μοντερνίτης και φιλιπσίτης.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι απαντώνται σαν δευτερογενή ορυκτά σε κοιλότητες βασικών πυριγενών πετρωμάτων, συνήθως ηφαιστειών. Στην Ελλάδα συναντιούνται μέσα στα ηφαιστειακά στρώματα της Σαντορίνης, της Θράκης, της Μυτιλήνης και αλλού. Στη φύση, οι ζεόλιθοι σχηματίζονται εκεί όπου το εντός των πόρων νερό, του ηφαιστειακού βράχου συγκεκριμένης χημικής σύνθεσης, αντιδρά με στερεό υλικό. Τα πιο κοινά αντιδρώντα υλικά είναι η ηφαιστειακή ύαλος, η πορώδης κρυσταλλική ύαλος, ο μοντμοριλλονίτης, τα παγιόκλαστα, οι άστριοι, ο νεφελίνης και ο χαλαζίας.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μια ομάδα αλουμινο-πυριτικών αλάτων με σημαντικές ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων, υψηλή προσρόφηση και ιδιότητες ενυδάτωση-αφυδάτωσης. Περίπου πενήντα διαφορετικά είδη αυτής της ορυκτής ομάδας έχουν προσδιοριστεί, αλλά μόνο οκτώ ζεολιθικά μεταλλεύματα αποτελούν το σημαντικότερο μέρος των ηφαιστειακών-ιζηματωδών αποθεμάτων τα οποία είναι τα ακόλουθα: analcime, chabazite, clinoptilolite-heulandite, erionite, ferrierite, laumontite, modernite και philipsite. Η δομή σε κάθε ένα από αυτά τα μεταλλεύματα είναι διαφορετική αλλά όλα έχουν μεγάλα ανοικτά κανάλια στη κρυσταλλική τους δομή, τα οποία παρέχουν ένα μεγάλο κενό διάστημα για την προσρόφηση και την ανταλλαγή των κατιόντων. Η εσωτερική επιφάνεια αυτών των καναλιών μπορεί να φθάσει τουλάχιστον σε αρκετά τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο ζεόλιθου, κάνοντας έτσι τους ζεόλιθους εξαιρετικά αποτελεσματικούς ιονικούς εναλλάκτες. Άλλες χρήσιμες χημικές και φυσικές ιδιότητες είναι :

- Υψηλός κενός όγκος (μέχρι 50%)
- Χαμηλή πυκνότητα (2,1 – 2,2 gcm⁻³)
- Άριστες ιδιότητες μοριακών κοσκίνων
- Υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων : 150 – 250 cmolKg⁻¹
- Επιλεκτικότητα κατιόντων, συγκεκριμένα για κατιόντα όπως το αμμώνιο, το κάλιο το καίσιο κ.λπ.

Ο σχηματισμός ενός ζεόλιθου εξαρτάται από το φυσικοχημικό περιβάλλον στο οποίο τελείται η αντίδραση. Το είδος του ζεόλιθου επηρεάζεται ιδιαίτερα από την πίεση και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος σχηματισμού. Οι λιγότερο ένυδροι και με μεγαλύτερη πυκνότητα ζεόλιθοι όπως το ανάλκιμο και λομοντίτης, είναι περισσότερο σταθεροί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε σχέση με τους περισσότερο ένυδρους και με μικρότερη πυκνότητα ζεόλιθους όπως οι χαμπαζίτης και σιλιβίτης. Το είδος του ζεόλιθου επηρεάζεται επίσης από την δραστικότητα του πυριτίου. Η παρουσία ιόντων υδροξυλίου μειώνει τη συγκέντρωση ή την δραστικότητα του πυριτίου διότι δρουν ως καταλύτες στην κρυσταλλοποίηση του χαλαζία από το άμορφο πυρίτιο με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθεσιμότητας του πυριτίου. Ο λόγος Si/Al σε ένα ζεόλιθο εξαρτάται από το pH. Με αύξηση του pH, ο λόγος Si/Al μειώνεται.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι δεν έχουν κερδίσει την εμπορική αξία σε σχέση με τους συνθετικούς, λόγω των περιορισμών στη διαθεσιμότητα, τις μεγάλες παραλλαγές στην ορυκτή σύνθεση, το μέγεθος των κρυστάλλων, την καθαρότητα, το πορώδες και τη διάμετρο πόρων.

1.4.2 Ελληνικοί φυσικοί ζεόλιθοι

Σήμερα η Ελλάδα κρύβει στο υπέδαφός της τα εξής είδη ζεόλιθων: Κλινοπιλόλιθο σε ποσοστό 23% - 79% και μοντερνίτη σε ποσοστό 23% - 79%. Στο υπέδαφος της χώρας υπάρχουν επίσης αργιλικά ορυκτά σε ποσοστό 39% - 91%, καθώς και πετρώματα χαλαζία και οπάλιου των οποίων τα ποσοστά στην Ελληνική γη κυμαίνονται μεταξύ 9%-61%. [4]

Τα πετρώματα των φυσικών ζεόλιθων που υπάρχουν στα έγκατα της Ελληνικής γης πιθανότατα μπορούν να αξιοποιηθούν στην μάχη της ανθρωπότητας κατά της μόλυνσης του περιβάλλοντος. Τα πετρώματα αυτά είναι κατάλληλα υλικά για τη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού και για τον καθαρισμό των αστικών, βιομηχανικών, ραδιενεργών αποβλήτων, λόγω της ορυκτολογικής σύστασης τους, αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Η ρίψη αυτών σε κλειστά υδάτινα συστήματα θα μπορούσε να εμπλουτίσει σε οξυγόνο το νερό, να μειώσει την ανάπτυξη φυτοπλαγκτόν και φυκιών, βελτιώνοντας τη διαβίωση των ψαριών και άλλων οργανισμών στα υδάτινα οικοσυστήματα. Επίσης οι Ελληνικοί φυσικοί ζεόλιθοι παρατηρήθηκε ότι μπορούν να απομακρύνουν μέταλλα και ραδιονουκλίδια σε ποσοστό 20% -90% από το νερό, καθώς και το 30% - 53% των οργανικών ουσιών που εμπεριέχονται στο νερό με αποτέλεσμα την οξύτητας του. Τέλος, τα πετρώματα αυτά συμβάλλουν μέχρι και 50% στην εξοικονόμηση του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες.

1.4.3 Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν συνήθως χρώμα ανοικτό καφέ. Πολλές φορές όμως, η εισαγωγή ξένων στοιχείων χρωματίζει διαφορετικά το ζεόλιθο. Οι πυκνότητες των ζεόλιθων κυμαίνονται γενικά μεταξύ 2,10 και 2,47 g/cm³. Η εναλλαγή όμως κατιόντων, αλλάζει την πυκνότητα, η οποία εξαρτάται κυρίως από το βασικό σχήμα του πλέγματος. Το φαινόμενο ειδικό βάρος τους κυμαίνεται μεταξύ 0,80 και 0,90 g/cm³. Η περιεκτικότητά τους σε υγρασία είναι μικρότερη από 3,09% και η ικανότητα τους να απορροφούν νερό είναι 45 με 75 mL/100 g. Οπτικά οι δείκτες διάθλασης τους ποικίλουν μεταξύ 1,47 και 1,52.

1.5 Συνθετικοί ζεόλιθοι

Η ιστορία των συνθετικών ζεόλιθων ξεκινάει στις αρχές της δεκαετίας του 40 όταν ο R. M. Barrer συνέθεσε για πρώτη φορά υλικά με δομή ανάλογη με αυτή των φυσικών ζεόλιθων. Στη συνέχεια ακολούθησαν οι D. W. Breck και R. M. Milton (1949) της εταιρείας Union Carbide οι οποίοι συνέθεσαν για πρώτη φορά στο εργαστήριο το συνθετικό ζεόλιθο A με σκοπό τη χρήση τους σε τεχνολογίες εξευγενισμού-καθαρισμού αερίων και καταλυτικές διεργασίες.

Μέχρι στιγμής έχουν κρυσταλλωθεί και ταυτοποιηθεί πάνω από 160 διαφορετικές δομές συνθετικών ζεόλιθων. Για κάθε μία από αυτές έχει θεσπιστεί μια κωδική ονομασία από τη διεθνή ένωση ζεόλιθων με σκοπό τη εύκολη διάκρισή τους. Οι κωδικές αυτές ονομασίες συνήθως είτε προέρχονται από τα τρία πρώτα γράμματα του ονόματος του ζεόλιθου είτε από κωδικές ερευνητικές φράσεις. Για παράδειγμα η κωδική ονομασία FAU προέρχεται από το ορυκτό Φωγιασίτη (Faujasite) ενώ η ονομασία LTA από γράμματα της φράσης Linde Type A.

Πολλοί ζεόλιθοι μπορούν να συντεθούν με περιεκτικότητα σε SiO_2 υψηλότερη ή χαμηλότερη σε σχέση με τους φυσικούς, για τον ίδιο τύπο πλαισίου. Ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 έχουν γενικά μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα, ισχυρή όξινη καταλυτική δραστηριότητα και μεγάλη υδροφοβικότητα ως προσροφητικά. Αντιθέτως, ζεόλιθοι με χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλή προσρόφηση για πολικά μόρια. Ο έλεγχος της διαδικασίας σύνθεσης βελτιστοποιεί τους ζεόλιθους για τις διάφορες εφαρμογές.

Πολλοί συνθετικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν κρυσταλλικές δομές που μέχρι σήμερα δεν έχουν βρεθεί μεταξύ φυσικών ζεόλιθων. Ο φυσικός ζεόλιθος faujasite έχει παρόμοια δομή με τον συνθετικό ζεόλιθο τύπου Y αλλά απαντάται σπάνια στη φύση.

1.5.1 Φυσικές ιδιότητες

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι που περιέχουν αλκαλικά μέταλλα και μεταλλοκατιόντα της σειράς των αλκαλικών γαιών, φέρονται συχνά υπό μορφή κόνεως. [5]

Σε καθαρή κατάσταση είναι άχρωμοι. Μπορεί να χρωματιστούν κατά την ιονεναλλαγή με άλλα αλκάλια ή αλκαλικές γαίες. Αυτό το χρώμα θα ποικίλει σύμφωνα με τον βαθμό ενυδάτωσης, όπως ποικίλει και το χρώμα του ιόντος που είναι είτε ένυδρο είτε άνυδρο. [6]

Το μέσο μέγεθος των βιομηχανικώς παραγόμενων ζεόλιθων είναι από 0,1 - 15 μm , αν και κρύσταλλοι με διαμέτρους μέχρι 5 mm δύναται να παραχθούν υπό ειδικές συνθήκες. Η πυκνότητα των ζεόλιθων διαφέρει ανάλογα με τη δομή και τη φύση των κατιόντων γενικά κυμαίνεται από 1,9 έως 2,3 g/cm^3 . Αν ο ζεόλιθος περιέχει «βαρέα» κατιόντα, όπως Ba^{2+} , τότε η πυκνότητα του μπορεί να είναι πιο υψηλή. Η σκληρότητα των κρυστάλλων τους κυμαίνεται μεταξύ 4 και 5 MOHS.

Η επιφανειακή εκλεκτικότητα των ζεόλιθων ως προσροφητικά μέσα επαφίεται στον λόγο $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Οι πλούσιοι σε αργίλιο ζεόλιθοι απορροφούν κυρίως πολικά μόρια και επομένως χρησιμοποιούνται ευρέως ως ξηραντικά μέσα. Αυξανόμενου του πυριτικού περιεχομένου, αυξάνεται ο υδροφοβικός χαρακτήρας και η μετάβαση από υδροφιλική σε υδροφοβική συμπεριφορά λαμβάνει χώρα σε αναλογία $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ίση με 20 περίπου.

Κατά την ήπια θέρμανση των ζεόλιθων, το περιεχόμενο έγκλειστο νερό απελευθερώνεται. Οι περισσότεροι ζεόλιθοι απαλλάσσονται σχεδόν πλήρως από τη δεσμευμένη ποσότητα νερού, μετά από φρύξη στους 400 – 500 °C, δίχως σημαντική μεταβολή της κρυσταλλικής δομής τους. Ο προκύπτων ζεόλιθος διαθέτει επιπλέον κενό χώρο εντός της δομής του. Ο όγκος των μικροπόρων είναι για παράδειγμα 0,18 cm^3/g στον H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 75$) και για τους ζεόλιθους NaA και NaX ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$) είναι 0,29 και 0,36 cm^3/g , αντιστοίχως.

Οι ζεόλιθοι εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στην κινητικότητα των κατιόντων, εντός των κοιλοτήτων και των καναλιών της κρυσταλλικής δομής. Η αγωγιμότητα των ζεόλιθων επηρεάζεται από τη

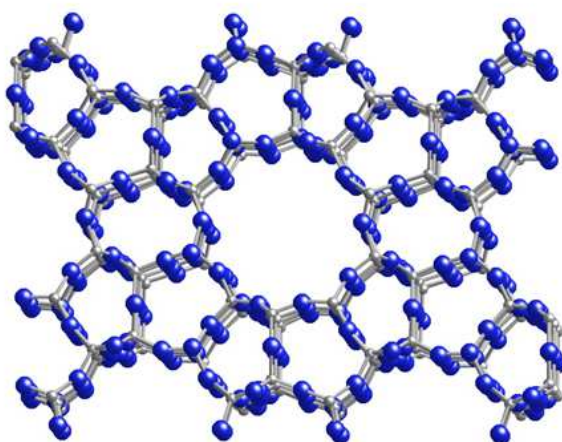
διάμετρο των καναλιών της δομής τους, από τη φύση και τη συγκέντρωση των κατιόντων τους και από την περιεχόμενη ποσότητα νερού. Η προσθήκη μορίων νερού στο άνυδρο πλέγμα προκαλεί αλλαγή της αγωγιμότητας. Για παράδειγμα, η αγωγιμότητα του ζεόλιθου X αυξάνει με την αύξηση του περιεχόμενου νερού στους 25 °C κατά ένα παράγοντα της τάξεως του 104 [5,6].

1.6 Σύγκριση φυσικού – συνθετικού ζεόλιθου

Όταν η φυσική και η συνθετική μορφή του ίδιου ζεόλιθου είναι εξίσου διαθέσιμες σε εμπορική ποσότητα, η μεταβλητή καθαρότητα φάσης του φυσικού ζεόλιθου και οι μη επιθυμητές προσμίξεις του, οι οποίες είναι δαπανηρές να αφαιρεθούν, μπορεί να καταστήσουν το συνθετικό ζεόλιθο ελκυστικότερο για συγκεκριμένες εφαρμογές. Αντιθέτως, όπου η ομοιομορφία και η καθαρότητα δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να ευνοήσει τη χρήση του. Ως εκ τούτου οι φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι ανταγωνίζονται σπάνια για τις ίδιες εφαρμογές. [7]

1.7 ZSM-5

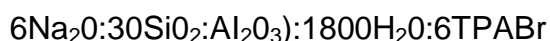
Ο ζεόλιθος ZSM-5 (Mobil Synthetic Zeolite-5) είναι ένας ζεόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτία και χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης στην οργανική σύνθεση, στον καθαρισμό πετρελαίου και στις πετροχημικές βιομηχανίες.



Εικόνα 4 : ζεόλιθος ZSM-5

Αναπτύχθηκε αρχικά το 1972 από τους Argauer και Landolt. Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι ταξινομημένος στη κατηγορία των ζεόλιθων με μέσο μέγεθος πόρων. Το σύστημα καναλιών του έχει μέγεθος πόρων μεταξύ 4,5Å και 6,5 Å. Οι καταλυτικές ιδιότητες του οφείλονται στην οξύτητά του, ενώ τα μοναδικά συστήματα πόρων δίνουν στον καταλύτη τον εκλεκτικό του χαρακτήρα.

Η αναλογία Si/ Al σε ένα ζεόλιθο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τις μετέπειτα εφαρμογές του. Το μεγαλύτερο ποσοστό αργιλίου που έχει βρεθεί σε φυσικό ζεόλιθο είναι $nAl / (nAl + nSi) = 11,7\%$, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό αργιλίου που έχει επιτευχθεί μέχρι τώρα σε συνθετικό ζεόλιθο είναι $nAl / (nAl + nSi) = 9,9\%$. Οι Ramli και Bahruji παρασκεύασαν ζεόλιθους χρησιμοποιώντας έντεκα διαφορετικές μοριακές αναλογίες πρώτων υλών. Η βέλτιστη μοριακή αναλογία πρώτων υλών για τη σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 με κρυσταλλικότητα 100%, ήταν:



Μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στη βελτίωση των μεθόδων σύνθεσης του ζεόλιθου ZSM-5 για να μειωθεί το κόστος παραγωγής και να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα του προϊόντος. Ο ζεόλιθος ZSM-5 κρυσταλλώνεται κανονικά σε θερμοκρασία υψηλότερη των 100 °C, εντός δοχείων πίεσης και παρουσία πρότυπων οργανικών βάσεων και ιδιαίτερα παρουσία τετραπροπυλαμμωνιακών αλάτων.

Εντούτοις, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις, όπου έχει παραχθεί ζεόλιθος τύπου ZSM-5 ελλείψει οργανικής βάσης. Οι Wha Jung Kim μελέτησαν τη δυνατότητα σύνθεσης του ZSM-5 σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο οι 100°C. Η κρυσταλλική μορφολογία και η κατανομή των ατόμων αργιλίου στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι συνάρτηση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και των συγκεκριμένων επικρατούντων συνθηκών. Οι παράμετροι αυτοί είναι εξέχουσας σημασίας για την καταλυτική δραστηριότητα των ζεόλιθων τύπου ZSM-5.

Οι εμπορικοί ζεόλιθοι ZSM-5 παράγονται από εμπορικές πηγές πυριτίου. Άλλες πιθανές πηγές πυριτίου για τη σύνθεση ζεόλιθων είναι επίσης κάποια απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, όπως η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA) και η ιπτάμενη τέφρα. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι με

τη χρησιμοποίηση RHA έχουν παραχθεί επιτυχώς ζεόλιθοι A, Y, ZSM-5, μοντερνίτης και ζεόλιθος B. Σε όλες τις περιπτώσεις, το πυρίτιο της τέφρας φλοιού ρυζιού ήταν άμορφο και λήφθηκε, είτε με την εξαγωγή του πυριτίου από το κρυσταλλικό RHA, είτε με ελεγχόμενη καύση του φλοιού ρυζιού.

Οι ζεόλιθοι τύπου ZSM-5, λόγω των μοναδικών συστημάτων πόρων που διαθέτουν, έχουν άριστο εκλεκτικό χαρακτήρα και την ικανότητα καταστροφής και αφαίρεσης των επικίνδυνων οργανικών ουσιών από τα παραπροϊόντα, όπως η 2-χλωροφαινόλη, στις καταλυτικές αντιδράσεις.

Οι πετρελαϊκές εταιρίες EXXON, Mobil και Gulf, για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης, χρησιμοποιούν τον ζεόλιθο ZSM-5 ως καταλύτη στην καταλυτική πυρόλυση FCC. Ζεόλιθοι τύπου Y εμπλουτισμένοι με ιόντα σπάνιων γαιών μαζί με καταλύτη, πυρολύουν συστατικά της βενζίνης που δίδουν χαμηλό αριθμό οκτανίων σε C3 και C4 ολεφίνες, αλλά εμφανίζεται και μείωση της παραγόμενης βενζίνης. Η αύξηση του αριθμού οκτανίων, οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης των αρωματικών ενώσεων στην βενζίνη που παράγεται από μονάδες FCC.

Επιπλέον, οι ζεόλιθοι τύπου ZSM-5 έχουν χρησιμοποιηθεί σε εμπορικές σημαντικές διαδικασίες, όπως:

- Απόσταξη αποκύρωσης (distillate dewaxing),
- σύνθεση αιθυλοβενζολίου και
- αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής τολουολίου

1.8 Εφαρμογές των ζεόλιθων

Η παγκόσμια χρήση των ζεόλιθων παρουσιάζει ραγδαία αύξηση, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια καθώς το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην ανεύρεση νέων και βελτιωμένων υλικών με πολλές δυνατότητες εφαρμογής.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλούς τομείς της οικοδομικής, της βιομηχανίας, της γεωργίας, της κτηνοτροφίας, της προστασίας του περιβάλλοντος αλλά και της ιατρικής.

Οικοδομική

Εδώ και περίπου 2000 χρόνια, πριν ακόμη γίνει γνωστή η φύση τους, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνταν στην οικοδομική ως δομικοί λίθοι. Σήμερα, βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή τσιμέντων, ως υποκαταστάτες του περλίτη και του κίσσηρη, στην κατασκευή συμπιεσμένων σανίδων ως υλικό πλήρωσης και στην κατασκευή ελαφρών τούβλων μεγάλης φυσικοχημικής αντοχής. Τα ζεολιθικά αυτά προϊόντα εμφανίζονται πιο ισχυρά και ανθεκτικά τόσο στην τριβή, όσο και στην απόξεση.

Βιομηχανία

Την τελευταία δεκαετία, παρατηρείται μια απότομη και έντονη ζήτηση των ζεόλιθων στη βιομηχανία των απορρυπαντικών προκειμένου αυτοί να αντικαταστήσουν τις φωσφορικές ενώσεις οι οποίες, όπως έχει αποδειχτεί, μολύνουν σε μεγάλο βαθμό το υδάτινο περιβάλλον. Ακόμη, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στη χαρτοβιομηχανία ως υλικά πλήρωσης σε αντικατάσταση των αργίλων, στον καθαρισμό των φυσικών αερίων, στην παρασκευή εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων, καθώς και ως αποξηραντικά και απορροφητικά υλικά. Στη βιομηχανία πετρελαιοειδών, έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες στη διύλιση του πετρελαίου, ως απορρυπαντικά για τον καθαρισμό των πετροχημικών αγωγών και ως καταλύτες για την παραγωγή υγρών καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε οκτάνια. Μερικές ακόμη από τις χρήσεις των ζεόλιθων στον τομέα της βιομηχανίας εστιάζονται στην παραγωγή και εξυγίανση του φυσικού αερίου, καθώς και στο διαχωρισμό αέριων ενώσεων όπως CO₂, CH₄ και SO₂.

Προστασία του περιβάλλοντος

Πολλαπλές είναι οι εφαρμογές των ζεόλιθων και στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία λυμάτων και υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση της αμμωνίας και βαρέων μετάλλων. Εξίσου γνωστή είναι και η χρήση τους ως φίλτρα για την εξυγίανση του πόσιμου νερού, καθώς έχει βρεθεί πως δεσμεύουν ιόντα αμμωνίου, βαρέα μέταλλα αλλά και παθογόνους μικροοργανισμού. Επιπλέον, η αφαίρεση ραδιενεργών ισοτόπων από πυρηνικά απόβλητα αποτελεί ακόμη ένα σημαντικό πεδίο εφαρμογών των ζεόλιθων. Ακόμη, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό του αέρα και του νερού με οξυγόνο. Τελευταία, έχει σημειωθεί μεγάλη επιτυχία στη χρήση κλινοπτιλόλιθου και χαβαζίτη στη δέσμευση και απελευθέρωση θερμότητας από την ηλιακή ακτινοβολία σε εγκαταστάσεις κλιματισμού και θέρμανσης νερού.

Γεωργία

Στην γεωργία, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά των εδαφών (κυρίως σε αμμώδη και φτωχά σε άργιλο εδάφη) με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης διάφορων καλλιεργειών, καθώς και την αναβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων των εδαφών. Ακόμη, χρησιμοποιούνται ως προσθετικά λιπασμάτων για την αργή απελευθέρωση των συστατικών τους στο έδαφος καθώς και για τη δέσμευση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών νουκλιδίων από το έδαφος.

Κτηνοτροφία

Στην κτηνοτροφία, εκτός από τη χρήση τους ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών και ως μέσα βελτίωσης των συνθηκών διαβίωσης των ζώων στους θαλάμους εκτροφής, οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογή στη διαχείριση των κτηνοτροφικών αποβλήτων και ως συγκολλητικοί παράγοντες στην παραγωγή συμπλήκτων. Επίσης, προστίθενται και στην άμμο υγιεινής των ζώων συντροφιάς προκειμένου να μειώσουν τις δυσάρεστες οσμές αλλά και την υγρασία από τα απεκκρίματά τους.

Ιχθυοκαλλιέργειες

Στον τομέα των ιχθυοκαλλιεργειών, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της αμμωνίας από τις δεξαμενές εκτροφής ψαριών, τους περιέκτες μεταφοράς τους και τα ενυδρεία καθώς και για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και την αύξηση του οξυγόνου στα αεριζόμενα νερά των ιχθυοκαλλιεργειών και στους περιέκτες μεταφοράς ζωντανών ψαριών.

Ιατρική

Τέλος, σημαντικά έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια οι εφαρμογές των ζεόλιθων και στον τομέα της ιατρικής. Συγκεκριμένα, έχουν χρησιμοποιηθεί ως ρυθμιστικοί παράγοντες για τη μείωση της οξύτητας του στομαχικού περιεχομένου και για τη θεραπεία του έλκους του στομάχου. Με τη μορφή σκόνης χρησιμοποιούνται για την επιτάχυνση της επούλωσης των τραυμάτων, στην παρασκευή αντιδιαρροϊκών θεραπευτικών σκευασμάτων, σκευασμάτων για τη μείωση των επιπέδων χοληστερόλης στον άνθρωπο και ως μέσα για τη βραδεία απελευθέρωση φαρμακευτικών ουσιών. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως υλικά για τη δέσμευση και απομάκρυνση των ιόντων αμμωνίου στις συσκευές αιμοκάθαρσης, ως φίλτρα στα αναισθητικά μηχανήματα και στις μονάδες διαχωρισμού αερίων για τον εφοδιασμό των ασθενών στα νοσοκομεία με αέρα εμπλουτισμένο σε οξυγόνο. Στην οδοντιατρική τέλος, αξιοποιούνται στην παραγωγή εμφρακτικών υλικών και ως στιλβωτικά υλικά σε οδοντόπαστες φθορίου. [9]

2. ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Με τον όρο ενεργός άνθρακας εννοούμε το ανθρακούχο υλικό που διαθέτει εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια, ανεπτυγμένη μικροπορώδη δομή και διαθέσιμα ενεργά κέντρα, με ικανότητα προσρόφησης ουσιών από υγρά και αέρια. Ο ενεργός άνθρακας αποτελείται από παράλληλα γραφιτικά επίπεδα με εξαγωνικά τοποθετημένα άτομα άνθρακα. Εκτός από τον άνθρακα, αποτελείται από μικρές ποσότητες ετεροατόμων (O, H, S, N) που σχηματίζουν λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια των επιπέδων, οι οποίες εμποδίζουν τον προσανατολισμό των επιπέδων σε παράλληλη διάταξη. Δημιουργούν δηλαδή μια ακανόνιστη διευθέτηση των επιπέδων που χαρακτηρίζεται και ως τουρμποστατική δομή [12].

2.2 Πορώδη υλικά

Για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ή μια δομή ως πορώδες μέσο, πρέπει να ικανοποιεί τα ακόλουθα κριτήρια :

- Πρέπει να περιέχει κενούς χώρους, που ονομάζονται πόροι, ελεύθερους από στερεά.
- Πρέπει να είναι διαπερατό σε μια ποικιλία ρευστών, δηλαδή να υπάρχει η δυνατότητα, ώστε ένα ρευστό που εισέρχεται από μια πλευρά του υλικού να εξέρχεται από την ακριβώς απέναντι.

Τα κυριότερα δομικά χαρακτηριστικά ενός πορώδους υλικού, όπως το πορώδες, τα σχήματα και τα μεγέθη των πόρων, καθώς επίσης και ο τρόπος που συνδέονται μεταξύ τους, σχετίζονται με τις διαδικασίες που οδήγησαν στη δημιουργία του υλικού.

Οι φυσικές ιδιότητες των πορωδών υλικών, όπως η διαπερατότητα, επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τα δομικά χαρακτηριστικά των πόρων, δηλαδή τον αριθμό, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, καθώς επίσης και από το βαθμό στον οποίο οι πόροι αλληλοσυνδέονται. [14]

2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια: την πυρόλυση του πρόδρομου οργανικού υλικού (ορυκτός άνθρακας, βιομάζα, ελαστικά) σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 800 – 900°C, και την κατεργασία του παραγόμενου εξανθρακώματος με κάποιο οξειδωτικό αέριο (ατμός, αέρας, CO₂) σε υψηλή θερμοκρασία. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τη φυσική ενεργοποίηση. Όταν πραγματοποιείται πυρόλυση – ενεργοποίηση σε ένα στάδιο με αφυδρογόνωση του πρόδρομου υλικού, που έχει υποστεί κατεργασία με μία χημική ένωση, τότε συντελείται χημική ενεργοποίηση. Τέτοιες αφυδρογονωτικές ενώσεις είναι το ZnCl₂, το KOH και το H₃PO₄.

Κατά το στάδιο της πυρόλυσης, δηλαδή της θέρμανσης του οργανικού υλικού απουσία οξυγόνου, απομακρύνονται τα ετεροάτομα υπό τη μορφή αέριων πτητικών ενώσεων και οι λειτουργικές ομάδες, με αποτέλεσμα να δημιουργείται το εξανθράκωμα που διαθέτει μια περιορισμένη πορώδη δομή. Από τη διάσπαση των δεσμών C – C προκύπτουν σχηματισμοί των ατόμων του άνθρακα σε τυχαία διάταξη, δημιουργώντας κενούς χώρους που μπορούν να γεμίσουν με πίσσα (tar). Έτσι, προκύπτει μια αποδιοργανωμένη δομή άνθρακα, η οποία θα αντιδράσει πρώτη με το οξειδωτικό αέριο στο στάδιο της ενεργοποίησης που θα ακολουθήσει σχηματίζοντας μια πορώδη διαμόρφωση. Η απομάκρυνση των πτητικών ουσιών και των λειτουργικών ομάδων επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ με την άνοδο της θερμοκρασίας διασπώνται οι δεσμοί C – H και C – C και οι συνδέσεις των αρωματικών επιπέδων. Ενώ στο πρώτο στάδιο της πυρόλυσης με την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών δημιουργούνται καινούριοι πόροι, στις υψηλότερες θερμοκρασίες τα αρωματικά επίπεδα τοποθετούνται παράλληλα και η πορώδης αυτή δομή πληρώνεται από το στερεό υλικό που προέρχεται από την αποσύνθεση μεγάλων μορίων. Έτσι, προκαλείται μείωση στην πορώδη δομή του τελικού εξανθρακώματος.

Η ενεργοποίηση μετατρέπει το εξανθράκωμα σε ένα τελικό προϊόν με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ανεπτυγμένη πορώδη δομή. Σκοπός της είναι η διεύρυνση των πόρων που είναι ήδη διαμορφωμένοι από το στάδιο της πυρόλυσης και η δημιουργία καινούριων πόρων. Η διαμόρφωση της

πορώδους δομής στον τελικό ενεργό άνθρακα καθορίζεται από τους μηχανισμούς που επικρατούν σε κάθε στάδιο της ενεργοποίησης, δηλαδή από την αλληλεπίδραση του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα του άνθρακα στο εξανθράκωμα. Τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται στις ακμές και τις γωνίες των γραφιτικών επιπέδων, καθώς επίσης και στις ατέλειες της δομής, διαθέτουν υψηλότερη δυναμική ενέργεια σε σύγκριση με αυτά που βρίσκονται μέσα στα γραφικά επίπεδα. Συνεπώς, κατά το πρώτο στάδιο της ενεργοποίησης το οξειδωτικό μέσο χημειορροφάται στα ενεργά αυτά κέντρα. Κατά την έναρξη της αντίδρασης, ο άμορφος άνθρακας που προκύπτει από το στάδιο της πυρόλυσης ο οποίος μπλοκάρει την πορώδη δομή του εξανθρακώματος, αντιδράει με το οξειδωτικό αέριο και απομακρύνεται από την πορώδη δομή. Έτσι, δημιουργείται αύξηση της πορώδους δομής του ενεργοποιημένου προϊόντος. Με την εξέλιξη της ενεργοποίησης, προκαλείται διαπλάτυνση των πόρων που ήδη υπάρχουν, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στα τοιχώματα των πόρων. Στη συνέχεια, η επιπρόσθετη ενεργοποίηση προκαλεί κατάρρευση των τοιχωμάτων ανάμεσα σε προσκείμενους πόρους, οι οποίοι συνενώνονται μεταξύ τους.

Μέτρο του βαθμού της ενεργοποίησης θεωρείται ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης (απώλεια βάρους κατά την αντίδραση διοξειδίου του άνθρακα με τα άτομα άνθρακα). Ανάλογα με την έκταση και το βαθμό μετατροπής της ενεργοποίησης στο κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια, διαμορφώνεται η πορώδης δομή και η ειδική επιφάνεια στο τελικό προϊόν. Η αύξηση της εσωτερικής ειδικής επιφάνειας του υλικού με το βαθμό μετατροπής συνεχίζεται μέχρι το σημείο που αρχίζει το φαινόμενο της συνένωσης των προσκείμενων πόρων. Γενικά παρατηρείται πως η μικροπορώδης δομή στον ενεργό άνθρακα ευνοείται σε βαθμούς μετατροπής μικρότερους από 50 %, ενώ η δημιουργία μακροπόρων εμφανίζεται σε βαθμούς μετατροπής υψηλότερους από 75 %. Σε βαθμούς μετατροπής μεταξύ 50 και 75 %, ο τελικός ενεργός άνθρακας διαθέτει μία ανάμικτη πορώδη διαμόρφωση, δηλαδή με όλα τα μεγέθη των πόρων. Η ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα αναπτύσσει κυρίως μικροπορώδη δομή για όλους τους βαθμούς μετατροπής, ενώ η ενεργοποίηση με ατμό ευνοεί τη δημιουργία

μεσοπορώδους δομής. Διαπιστώνεται λοιπόν πως μεταξύ των παραγόντων, που επηρεάζουν τη δομή του τελικού ενεργού άνθρακα, ανήκει και το χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό μέσο.

Γενικά, η πορώδης δομή του ενεργού άνθρακα, εκτός από το μέσο και την έκταση της ενεργοποίησης, εξαρτάται κυρίως από το αρχικό υλικό που χρησιμοποιείται. Τα ανόργανα συστατικά που συμμετέχουν σε υψηλά ποσοστά στους άνθρακες χαμηλής τάξης επηρεάζουν τη δραστηριότητα τους και έχουν καταλυτική δράση στη διεργασία της ενεργοποίησης. Η παρουσία της ανόργανης ύλης έχει σαν αποτέλεσμα τη γρήγορη διαμόρφωση της πορώδους δομής και λειτουργεί παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη μικροπόρων. Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης – ενεργοποίησης μέχρι τους 1000°C προκαλείται η τήξη της ανόργανης ύλης, με αποτέλεσμα το πιθανό μπλοκάρισμα στην πορώδη δομή και τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Το ποσοστό της τέφρας που παραμένει στον τελικό ενεργό άνθρακα επηρεάζει τη διεργασία της προσρόφησης.

Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα δεν καθορίζεται μόνο από την πορώδη δομή του, αλλά επηρεάζεται και από τη χημική σύσταση της επιφάνειάς του. Η ακανόνιστη διευθέτηση των αρωματικών επιπέδων του άνθρακα προκαλεί μεταβλητή συγκέντρωση του ηλεκτρονιακού νέφους στο σκελετό του και κατά συνέπεια δημιουργεί ασυμπλήρωτα ζεύγη ηλεκτρονίων και ακόρεστες δυνάμεις, που μπορούν να αποτελέσουν κέντρα χημειορρόφησης. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, τα ετεροάτομα (οξυγόνο, υδρογόνο, χλώριο, άζωτο, θείο) που συγκρατούνται στις ακμές των αρωματικών επιπέδων σχηματίζουν τις λειτουργικές ομάδες. Αυτά τα ετεροάτομα μπορούν να σχηματισθούν και κατά την επίδραση του οξειδωτικού αερίου στη διάρκεια της ενεργοποίησης. Δεδομένου ότι ο ενεργός άνθρακας είναι πορώδης υλικό με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, διαθέτει μεγάλη ενεργή επιφάνεια για χημειορρόφηση οξυγόνου. Το οξυγόνο χημειορροφάται στην επιφάνεια του άνθρακα, όταν έρχεται σε επαφή με αέρα σε θερμοκρασίες 400 – 500°C, και εκροφάται υπό τη μορφή οξειδίων του άνθρακα κατά τη θερμική του κατεργασία, ενώ το υδρογόνο εκροφάται μόνο υπό έντονη θέρμανση στους 1000°C. Τα υπόλοιπα ετεροάτομα, όπως είναι το

άζωτο και το θείο, προέρχονται από ειδική κατεργασία του άνθρακα με αμμωνία ή υδρόθειο. [12]

2.4 Συνολική επιφάνεια και διατιθέμενη δομή πόρων

Η συνολική επιφάνεια αποτελεί μία από τις ευρύτερα γνωστές παραμέτρους των ενεργών ανθράκων. Προσδιορίζεται με προσρόφηση αζώτου ή αερίου βουτανίου. Συχνά υποτίθεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συνολική επιφάνεια, τόσο ισχυρότερες θα είναι και οι προσροφητικές ιδιότητες του άνθρακα και επομένως τόσο ευρύτερες και οι εφαρμογές του. Ωστόσο, η αξία αυτής της παραδοχής είναι περιορισμένη. Σε πολλές εφαρμογές, μόνο ένα μέρος της συνολικής επιφάνειας ανευρίσκεται στους μικροπόρους (χαρακτηριστικά δεδομένα για ενεργό άνθρακα είναι: 1000 m²/g στους μικροπόρους, 10-100 m²/g στους μεσοπόρους και 1 m²/g στους μακροπόρους).

Σε πολλές εφαρμογές ενεργών ανθράκων, τα προς προσρόφηση μόρια είναι πολύ μεγάλα για να προσαρμοσθούν μέσα στους μικροπόρους.

2.5 Εφαρμογές

2.5.1 Εφαρμογές σε υγρή φάση

Οι περισσότερες εφαρμογές σε υγρή φάση περιλαμβάνουν την προσρόφηση ουσιών υψηλού μοριακού βάρους (π.χ. έγχρωμα σώματα ή χημικές ουσίες). Τα περισσότερα από τα είδη αυτά, λόγω του μεγέθους τους, αποκλείονται από ένα μεγάλο τμήμα του συστήματος των μικροπόρων. Σε μια τέτοια περίπτωση, απαιτείται άνθρακας με υψηλό πορώδες μεσοπόρων, γιατί η υψηλή συνολική επιφάνεια (άνθρακας με μικροπόρους) δεν χρησιμεύει σε τίποτα.

Το ιδανικό είναι να έχει ο άνθρακας πολύ μεγάλο αριθμό πόρων, με μέγεθος ελαφρώς μεγαλύτερο από το μέγεθος των προς ρόφηση μορίων. Οι μικρότερου μεγέθους πόροι δεν είναι προσπελάσιμοι και οι πολύ μεγαλύτεροι πόροι παρέχουν σχετικά μικρή συνολική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου. Στις πρακτικές εφαρμογές σε υγρή φάση, οι μοριακές μάζες των προς ρόφηση υλικών είναι περίπου μεταξύ 300 και 100.000 και οι αντίστοιχες βέλτιστες ακτίνες πόρων μεταξύ 0,5 και 4 nm (συχνά όσο πιο σκούρο είναι το υλικό, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των μορίων).

2.5.2 Εφαρμογές σε αέρια φάση

Στις εφαρμογές σε αέρια φάση, έχουμε μικρά μόρια τα οποία εύκολα εισέρχονται μέσα στους μικροπόρους. Στην περίπτωση αυτή, η παραδοχή της αναλογικής σχέσης συνολικής επιφάνειας και προσροφητικών δυνατοτήτων του ενεργού άνθρακα ανταποκρίνεται καλύτερα στην πραγματικότητα. Ωστόσο, κατά την εφαρμογή της υπάρχουν και κάποιες παγίδες. Π.χ. κατά την ανάκτηση διαλυτών από τον αέρα ή την πρόληψη εκπομπής βενζίνης από τα αυτοκίνητα, ο άνθρακας διέρχεται μέσω πολλών κύκλων φόρτισης και αποστράγγισης. Μετά την αποστράγγιση, συνήθως υπάρχει κάποιο εναπομένον φορτίο στον άνθρακα και έτσι η αποτελεσματικότητά του προσδιορίζεται από την διαφορά μεταξύ φόρτισης πριν και μετά την αποστράγγιση. Η συνολική επιφάνεια δεν συσχετίζεται σαφώς με αυτή την

διαφορά. Σχετικές πληροφορίες μπορούμε να λαμβάνουμε καλύτερα από τα δεδομένα των ισοθέρμων.

2.5.3 Εφαρμογές περιλαμβάνουσες σύμπλοκα βαρέων μετάλλων

Η προσρόφηση διαφόρων μεταλλικών συμπλόκων επιτελείται με σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ συμπλόκου και άνθρακα. Στις περιπτώσεις αυτές σπουδαίο ρόλο παίζει η χημεία του άνθρακα.

Ένα ωραίο παράδειγμα αποτελεί η προσρόφηση του κυανιούχου χρυσού από διάλυμα. Οι φυσικώς ενεργοποιούμενοι άνθρακες δεν έχουν κατ'ουσίαν καμία συγγένεια (αν και δεν ενδέχεται να είναι περισσότερο πορώδεις). Αλλά και μεταξύ των διαφόρων τύπων φυσικώς ενεργοποιηθέντος άνθρακα, ανευρίσκονται μικρότερες μεν, αλλά σημαντικές διαφορές, οι οποίες προκαλούνται από τις διάφορες στην χημική δομή και προέρχονται από τις διαφορές μεταξύ των χρησιμοποιούμενων μεθόδων παραγωγής.[13]



Εικόνα 5. άνθρακας

3. Μέθοδοι ανάλυσης

3.1 XRD

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάσταση των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό.

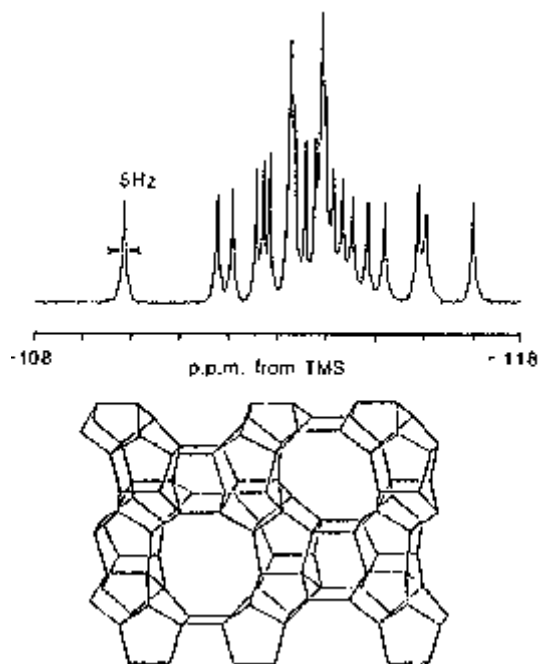
Με την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας π.χ. η διαπίστωση ότι ένα υλικό αποτελείται από άνθρακα, δεν είναι ικανή για να συμπεράνει κάποιος ότι πρόκειται για γραφίτη, διαμάντι ή μίγμα τους. Η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του άνθρακα, που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, π.χ. στεροειδών, βιταμινών, αντιβιοτικών, για τη μελέτη της κατανομής πάχους υμενίων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.

Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης(ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων χ , γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας χ , σύμφωνα με το νόμο του Bragg

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

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από την μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης. [10]



Εικόνα 6 : παράδειγμα αναλύσεως XRD της παραπάνω δομής.

3.2 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα (βάρος) του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό το TG όργανο αποκαλείται και θερμοζυγός.

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία κ.λπ.) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δύο πρώτες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν

ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τη τελευταία μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Σημαντικές παράμετροι στην TG ανάλυση είναι: ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και η τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος. Η ανάλυση αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος. [11]

3.3 SEM

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια

του δείγματος με την οποίαν αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

3.4 FT-IR

Τα φασματομέτρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματομέτρα απλής δέσμης που δεν έχουν μονοχρωμάτορα φράγματος, αλλά χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος.

Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητας του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία προσκρούει σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σε ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά λίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή. Αυτό είναι ένα πολυπλεκτικό φαινόμενο που εμφανίζεται για την παρακολούθηση περισσότερων του ενός οπτικών σημάτων.

Η FTIR είναι μια μέθοδος επαναλήψιμη και πολύ αξιόπιστη, τόσο για ποσοτική όσο και για ποιοτική, ανάλυση ενώσεων. [10]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

1.1 Σκοπός του παρακάτω πειράματος ήταν η σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα ώστε να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα για την σύνθεση ζεόλιθου στους πόρους του. [15]

1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του μεσοπορώδους άνθρακα είναι τα παρακάτω:

1. $ZnCl_2$ (Χλωριούχος ψευδάργυρος) (Sigma Aldrich)
2. Κυτταρίνη
3. Ενεργός άνθρακας (Sigma Aldrich)
4. HCl 0,5 M (Υδροχλωρικό οξύ)
5. H_2O (απιονισμένο νερό)

1.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα είναι οι ακόλουθες:

1. Ηλεκτρονικός ζυγός
2. Ποτήρια ζέσεως 250 mL
3. Πυριαντήριο
4. Φούρνος με ροή αζώτου
5. Πλάκα ανάδευσης
6. Θερμόμετρο
7. Χωνί διηθήσεως
8. Κύλινδρος 50 mL
9. Ξηραντήρας



Εικόνα 7. Ηλεκτρονικός ζυγός

1.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1.4.1 Σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα

Αρχικά φτιάχνεται υδατικό διάλυμα $ZnCl_2$ ως ακολούθως.

Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται 33 g $ZnCl_2$ τα οποία διαλύονται σε 16 mL H_2O σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL. Το μίγμα τοποθετείται για ανάδευση στους 90 °C σε ηλεκτρική πλάκα ανάδευσης. Η θερμοκρασία ελέγχεται με θερμόμετρο.

Ζυγίζονται 2,5 g κυτταρίνης και τοποθετούνται στο προηγούμενο διάλυμα. Συνεχίζεται η ανάδευση μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα της κυτταρίνης. Όταν δημιουργηθεί ένα λευκό παχύρευστο υγρό σταματάει τόσο η ανάδευση όσο και η θέρμανση.

Στη συνέχεια, ζυγίζονται 7,5 g ενεργού άνθρακα και τοποθετούνται στο μείγμα. Το μείγμα ανακατεύεται με ράβδο και αφήνεται να ηρεμήσει μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα το μείγμα της αντίδρασης πλάθεται σε μικρά σφαιρίδια και ξηραίνεται για μία ώρα στους 150 °C με χρήση πυριαντηρίου. Κατόπιν, τα παραγόμενα υλικά τοποθετούνται σε φούρνο με ροή αζώτου για 30 λεπτά σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 500 έως 800 °C. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με χρήση ξηραντήρα. Στη συνέχεια ακολουθεί ο καθαρισμός των παραγόμενων υλικών με χρήση συσκευής διήθησης χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκπλυσης αρχικά απιονισμένο νερό, έπειτα HCl 0,5 M και μετά πάλι απιονισμένο νερό.

Το τελικό προϊόν ξηραίνεται για μία ώρα στους 120 °C και τοποθετείται στο πυριαντήριο για 12 ώρες στους 150 °C. Τέλος παραλαμβάνεται και αποθηκεύεται. [15]

2.ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ZSM-5

2.1 Σκοπός του πειράματος που πραγματοποιήθηκε ήταν η σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 χρησιμοποιώντας την ακόλουθη μοριακή αναλογία αντιδρώντων:



2.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ζεόλιθου ZSM-5 είναι τα παρακάτω:

1. Al(iOPr)₃ (Aldrich)
2. TPABr (Τετραπροπυλαμμώνιο βρωμίδιο) (Aldrich)
3. NaOH (καυστικό νάτριο) (Merck)
4. H₂O (νερό)
5. TEOs (Τετρα αιθόξυ πυρίτιο) (Aldrich)
6. Αιθανόλη (Aldrich)

2.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα είναι οι παρακάτω:

1. Αναλυτικός ζυγός
2. Φούρνος
3. Πυριαντήριο
4. Αυτόκλειστο
5. Ποτήρια ζέσεως 250 mL
6. Κύλινδρος 50 mL
7. Συσκευή φυγοκέντρωσης
8. Ηλεκτρική πλάκα ανάδευσης
9. Ξηραντήρας

2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όλες οι ποσότητες ζυγίζονται σε ηλεκτρονικό ζυγό.

0,63 g $\text{Al}(\text{iOPr})_3$ (πηγή Αργιλίου) αναμειγνύονται με 20 mL αιθανόλη σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL στους 50 °C. (Διάλυμα 1). Η θερμοκρασία ελέγχεται με θερμόμετρο.

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL αναμειγνύονται 2,46 g TPABr (μορφοποιητής πλέγματος) με 0,14 g NaOH και 5 mL H_2O . (Διάλυμα 2). Το διάλυμα 2 προστίθεται στο διάλυμα 1, αφήνεται για ανάδευση περίπου μία ώρα σε ηλεκτρική πλάκα ανάδευσης με σκοπό το μείγμα να γίνει ομοιόμορφο. Στη συνέχεια προστίθενται 12,2 mL TEOS (πηγή πυριτίας 98%) και 45 mL H_2O και το όλο προκύπτον μείγμα αναδεύεται για μία επιπλέον ώρα. Τέλος μεταφέρεται σε συσκευή αυτοκλείστου για 5 ημέρες στους 150 °C .

Ακολουθεί διακοπή της αντίδρασης με απότομη ψύξη του αυτοκλείστου με τη βοήθεια τρεχούμενου νερού. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης φυγοκεντρείται 3 φορές με χρήση απιονισμένου νερού με στόχο τον καθαρισμό του προϊόντος και την απομάκρυνση των πιθανών προσμίξεων, χρόνος φυγοκέντρωσης 7 λεπτά και 3500 στροφές ανά λεπτό. Έπειτα,

πραγματοποιείται ξήρανση στο πυριαντήριο για μία μέρα στους 110 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία.

Τέλος το μείγμα τοποθετείται σε φούρνο για 5 ώρες στους 550 °C και αφήνεται σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το τελικό προϊόν αποθηκεύεται. [16]

3.ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ZSM-5 ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.1 Σκοπός του πειράματος που πραγματοποιήθηκε ήταν η σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 στους πόρους του παραγόμενου μεσοπορώδους άνθρακα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη μοριακή αναλογία αντιδρώντων:



3.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ζεόλιθου ZSM-5 είναι τα παρακάτω:

1. Al(iOPr)₃ (Aldrich)
2. TPABr (Τετραπροπυλαμμώνιο βρωμίδιο) (fluka)
3. NaOH (Καυστικό Νάτριο) (merck)
4. H₂O (Απιονισμένο νερό)
5. C (μεσοπορώδες άνθρακας)
6. TEOS (τετρα αιθόξυ πυρίτιο) (Sigma Aldrich)
7. Αιθανόλη (Sigma Aldrich)

3.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα είναι οι παρακάτω:

1. Αναλυτικός ζυγός
2. Φούρνος

3. Πυριαντήριο
4. Αυτόκλειστο
5. Συσκευή φυγοκέντρωσης
6. Ποτήρια ζέσεως
7. Κύλινδρος
8. Ηλεκτρική πλάκα ανάδευσης
9. Ξηραντήρας

3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όλες οι ποσότητες ζυγίζονται σε ηλεκτρονικό ζυγό.

0,63 g $\text{Al}(\text{iOPr})_3$ (πηγή Αργιλίου) αναμειγνύονται με 20 mL αιθανόλη σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL στους 50 °C. (Διάλυμα 1).

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL αναμειγνύονται 2,46 g TPABr (μορφοποιητής πλέγματος) με 0,14 g NaOH και 5 mL H_2O (Διάλυμα 2). Το διάλυμα 2 προστίθεται στο διάλυμα 1, αφήνεται για ανάδευση περίπου μία ώρα σε ηλεκτρονική πλάκα με σκοπό το προκύπτον μείγμα να γίνει ομοιόμορφο.

Έπειτα, προστέθηκαν 5 g μεσοπορώδους άνθρακα ο οποίος λειτουργεί ως μήτρα για τον σχηματισμό ζεόλιθου στους πόρους του. Το μείγμα αφήνεται για ανάδευση μία μέρα στην ηλεκτρική πλάκα ανάδευσης. Στη συνέχεια προστίθενται στο μείγμα 12,2 mL TEOS (πηγή πυριτίας 98%) και 45 mL H_2O και το όλο προκύπτον μείγμα αναδεύεται μία επιπλέον ώρα. Τέλος μεταφέρεται σε συσκευή αυτόκλειστου για 5 ημέρες στους 150 °C.

Ακολουθεί διακοπή της αντίδρασης με απότομη ψύξη του αυτοκλείστου με τη βοήθεια τρεχούμενου νερού. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης φυγοκεντρείται 3 φορές με χρήση απιονισμένου νερού με στόχο τον καθαρισμό του προϊόντος και την απομάκρυνση των πιθανών προσμίξεων, χρόνος φυγοκέντρωσης 7 λεπτά. Έπειτα, πραγματοποιείται ξήρανση στο πυριαντήριο για μία μέρα στους 110 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία και στη συνέχεια το μείγμα τοποθετείται σε φούρνο για 5 ώρες στους 550 °C.

Το τελικό προϊόν τοποθετείται σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και αποθηκεύεται.

4.ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΤΟΥ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ)

4.1 Σκοπός του πειράματος που πραγματοποιήθηκε ήταν η σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 στους πόρους του παραγόμενου μεσοπορώδους άνθρακα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη μοριακή αναλογία αντιδρώντων:



4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ζεόλιθου ZSM-5 είναι τα παρακάτω:

1. Al(iOPr)₃ (Aldrich)
2. TPABr (Τετραπροπυλαμμώνιο βρωμίδιο) (fluka)
3. NaOH (Καυστικό Νάτριο) (merck)
4. H₂O (Απιονισμένο νερό)
5. C (Μεσοπορώδες άνθρακας)
6. TEOS (Τετρα αιθόξυ πυρίτιο) (Sigma Aldrich)
7. Αιθανόλη (Sigma Aldrich)

4.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα είναι οι παρακάτω:

1. Αναλυτικός ζυγός
2. Φούρνος

3. Πυριαντήριο
4. Αυτόκλειστο
5. Συσκευή φυγοκέντρωσης
6. Ποτήρια ζέσεως
7. Κύλινδρος
8. Ηλεκτρική πλάκα ανάδευσης
9. Ξηραντήρας

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όλες οι ποσότητες ζυγίζονται σε ηλεκτρονικό ζυγό.

0,74 g NaOH αναμειγνύονται με 2 mL H₂O σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL. Στη συνέχεια προστίθενται 2,46 g TPABr (μορφοποιητής πλέγματος) και 0,63 g Al(iOPr)₃ (πηγή Αργιλίου). Αναδεύονται για λίγα λεπτά χωρίς θέρμανση σε ηλεκτρική πλάκα ανάδευσης με σκοπό το προκύπτον μείγμα να γίνει ομοιόμορφο .

Στη συνέχεια, στο μίγμα τοποθετούνται 10,49 g αιθανόλη και 5 g μεσοπορώδους άνθρακα ο οποίος λειτουργεί ως μήτρα για τον σχηματισμό του ζεόλιθου στους πόρους του. Το όλο μίγμα αφήνεται για ανάδευση μέχρι εξατμίσεως της αιθανόλης. Κατόπιν, προστίθενται στο μείγμα 10,29 mL TEOS (πηγή πυριτίας 98%) και 48 mL H₂O και ακολουθεί ανάδευση για 3 ώρες. Τέλος μεταφέρεται σε συσκευή αυτοκλείστου για 5 ημέρες στους 150 °C.

Ακολουθεί διακοπή της αντίδρασης με απότομη ψύξη του αυτοκλείστου με τη βοήθεια τρεχούμενου νερού. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης φυγοκεντρείται 3 φορές με χρήση απιονισμένου νερού με στόχο τον καθαρισμό του προϊόντος και την απομάκρυνση των πιθανών προσμίξεων, χρόνος φυγοκέντρωσης 7 λεπτά. Έπειτα, πραγματοποιείται ξήρανση στο πυριαντήριο για μία μέρα στους 110 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία και στη συνέχεια το μείγμα τοποθετείται σε φούρνο για 5 ώρες στους 550 °C.

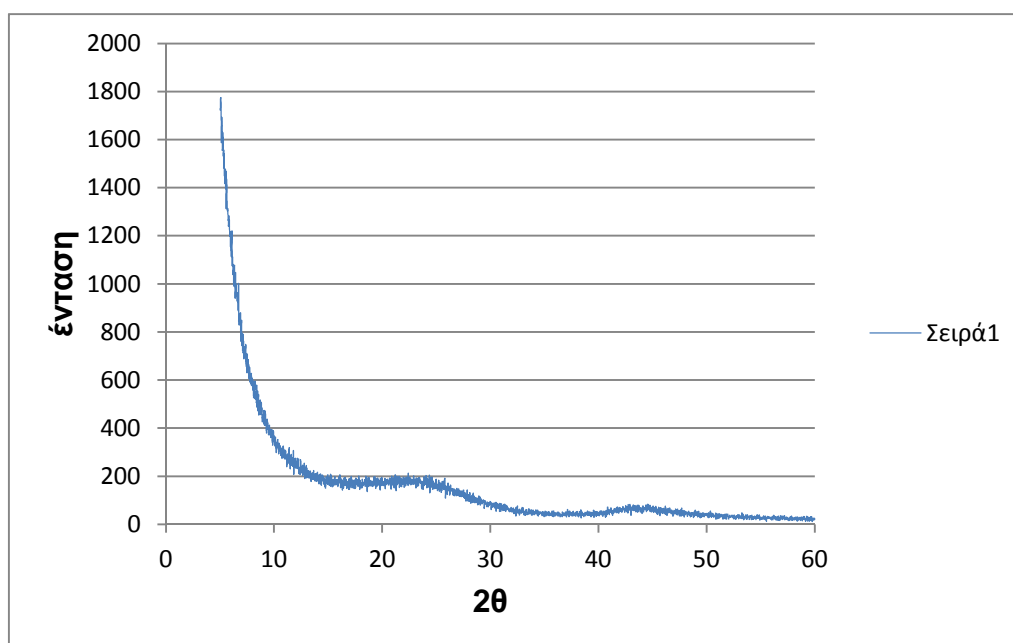
Το τελικό προϊόν τοποθετείται σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και αποθηκεύεται.

5. Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

5.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ

5.1.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ του παραγόμενου μεσοπορώδες άνθρακα

Ο μεσοπορώδες άνθρακας που παρασκευάστηκε για τις ανάγκες της παρούσα εργασίας αναλύθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ. Όπως φαίνεται από το ακόλουθο διάγραμμα, ο παραγόμενος μεσοπορώδες άνθρακας είναι άμορφος, δεν εμφανίζει καμία κορυφή σε όλες τις γωνίες στις οποίες μελετήθηκε, εκτός από δύο ευρείες κορυφές μεταξύ γωνιών 2θ $15-30^\circ$ και $40-50^\circ$.

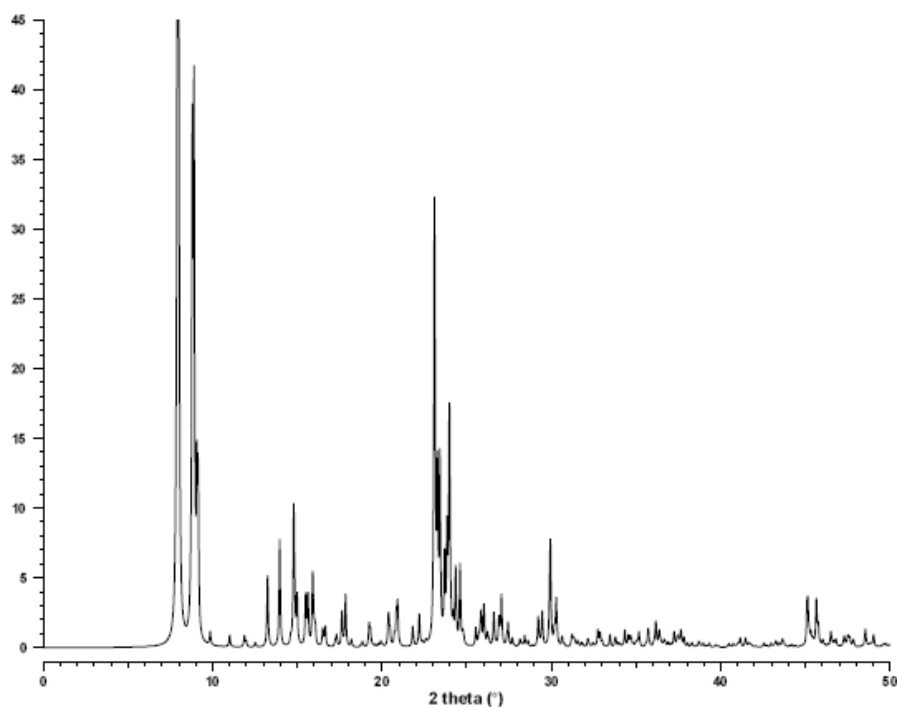


Διάγραμμα 1. Ακτινοδιάγραμμα του μεσοπορώδες άνθρακα.

5.1.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ των παραγόμενων ζεόλιθων ZSM-5

Τα δείγματα που απομονώθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων για την παρασκευή των ζεόλιθων ZSM-5 πριν και μετά την έψηση τους στους 550°C οδηγήθηκαν για ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ.

Όπως είναι γνωστό, ο ζεόλιθος ZSM-5 εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές στα διαγράμματα XRD. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι βασικές κορυφές του εμφανίζονται σε γωνίες (2θ) $7,9^\circ$, $8,9^\circ$, $23,1^\circ$ όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο θεωρητικό ακτινοδιάγραμμα. [19]



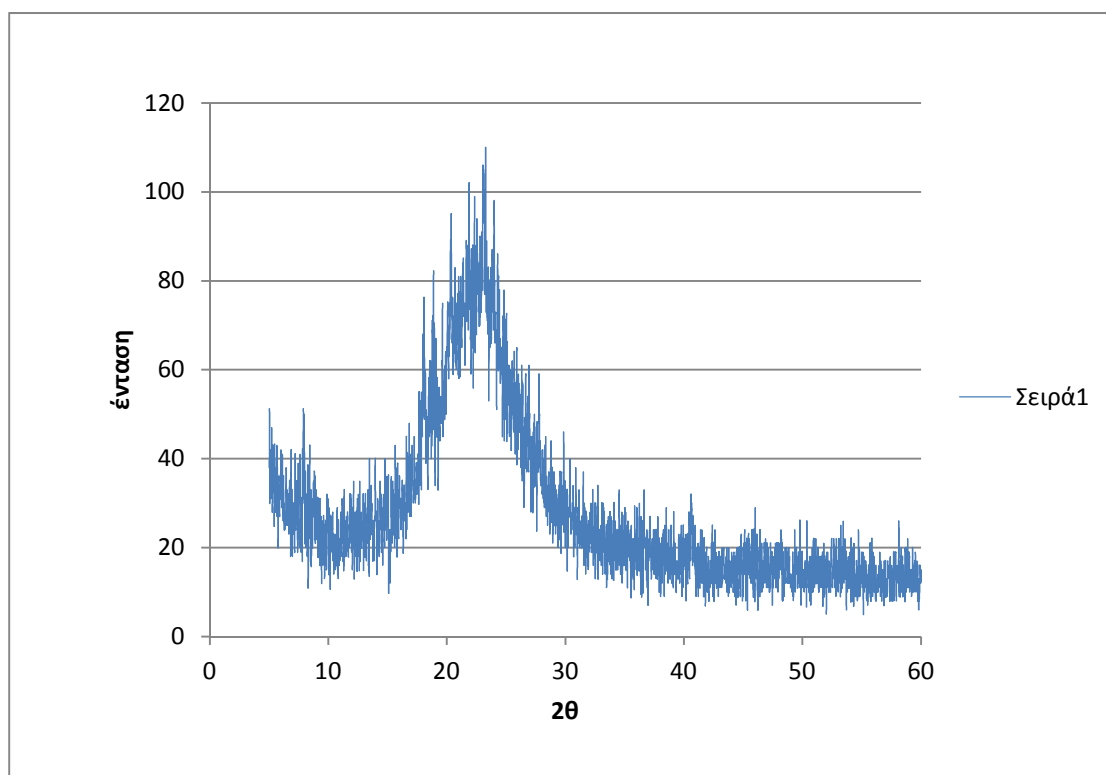
Διάγραμμα 2. Θεωρητικό ακτινοδιάγραμμα του ζεόλιθου ZSM-5 [19].

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2 κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 με την αναλογία



είναι άμορφο. Το ακτινοδιάγραμμα δεν εμφανίζει καμία κορυφή κάτι που υποδηλώνει τον μη σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5.

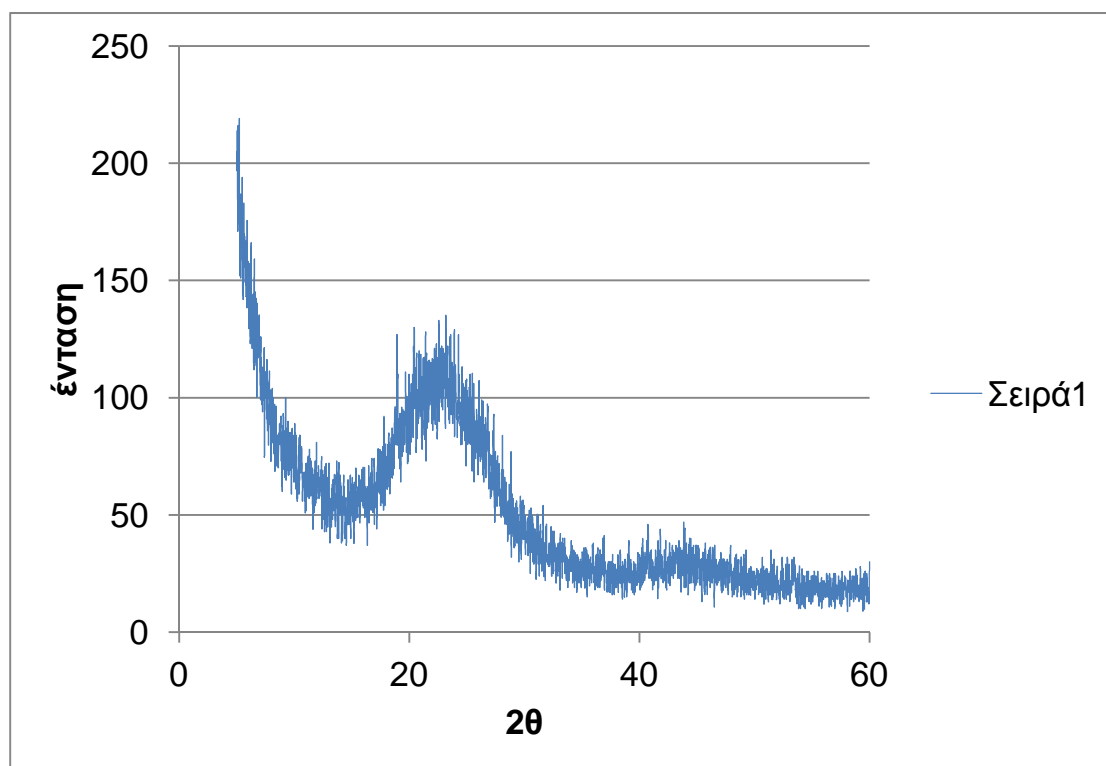


Διάγραμμα 3. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 2 χωρίς έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 4, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3 κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα, με την αναλογία



είναι άμορφο. Το ακτινοδιάγραμμα δεν εμφανίζει καμία κορυφή κάτι που υποδηλώνει τον μη σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5.

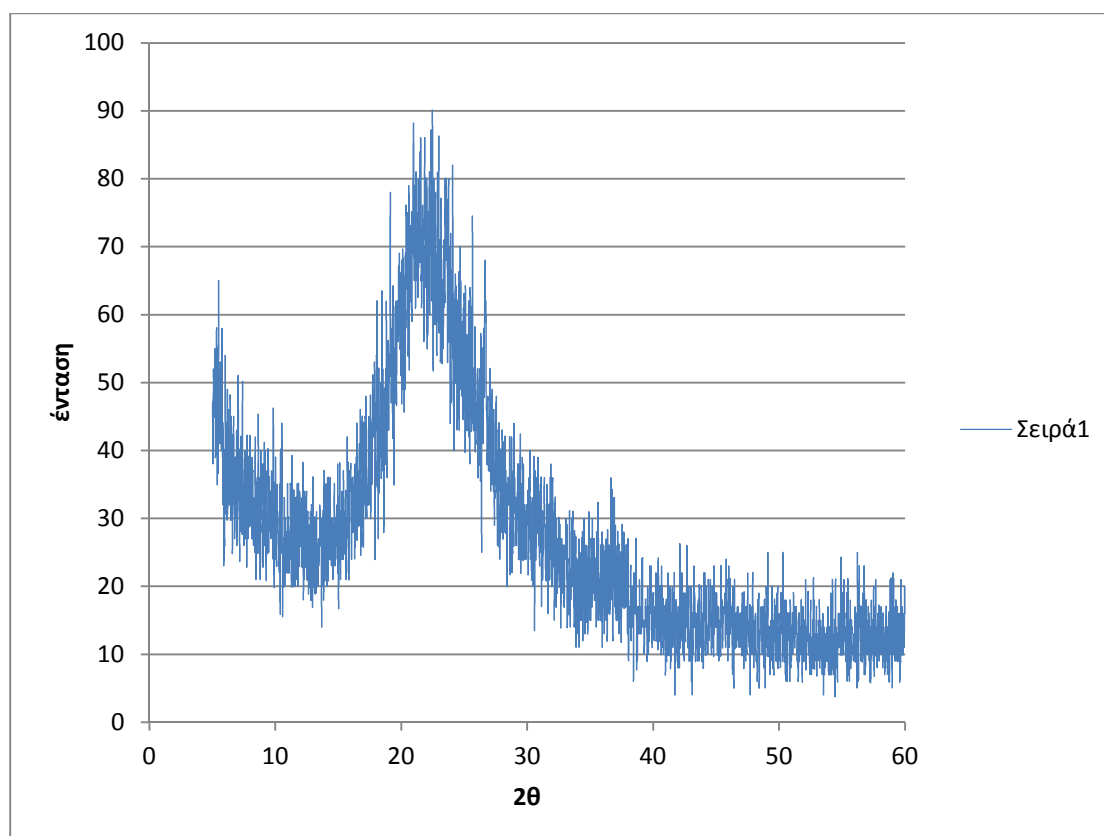


Διάγραμμα 4. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3 χωρίς έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι άμορφο. Το ακτινοδιάγραμμα δεν εμφανίζει καμία κορυφή κάτι που υποδηλώνει τον μη σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5.

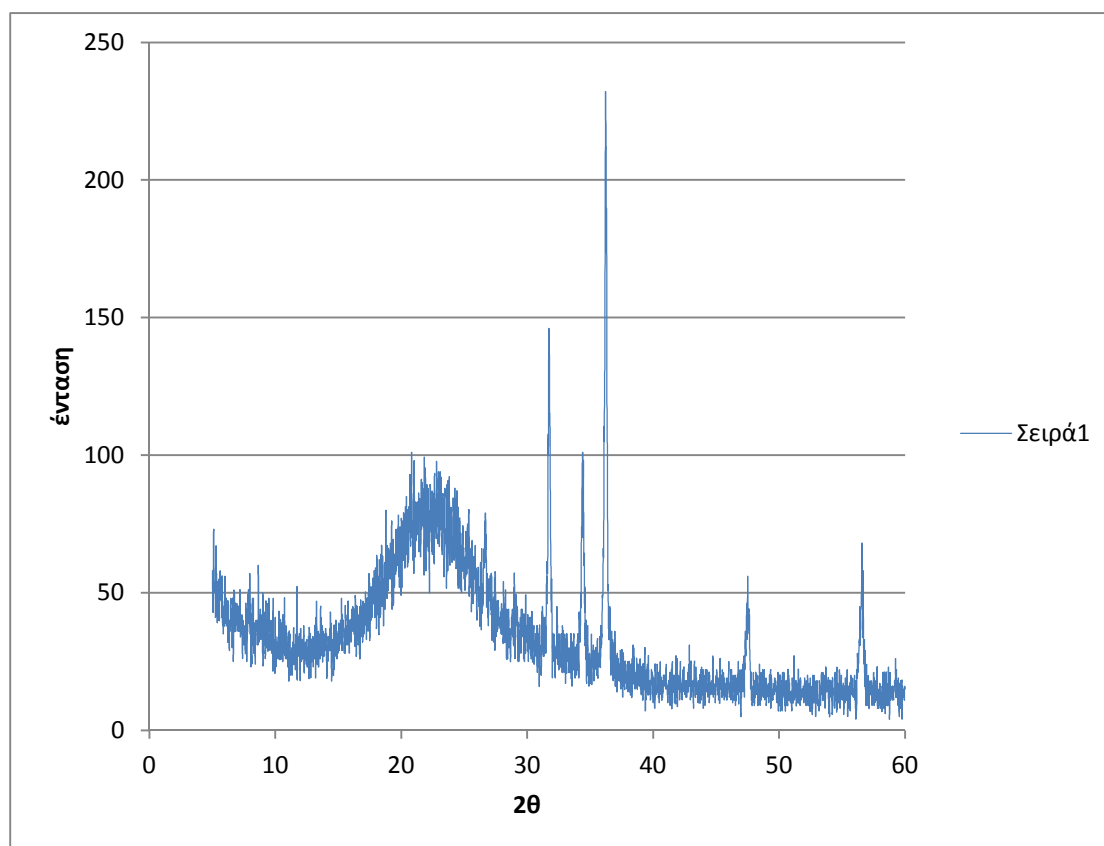


Διάγραμμα 5. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 6, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



εμφανίζει ένα άμορφο μέρος καθώς επίσης και κάποιες κορυφές στο ακτινοδιάγραμμα. Οι κορυφές που έχουν σχηματιστεί δεν αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 αλλά στο ZnO που σχηματίστηκε κατά την συνθετική διαδικασία παραγωγής του μεσοπορώδους άνθρακα ως παραπροϊόν. Επομένως το ακτινοδιάγραμμα υποδηλώνει την μη ύπαρξη ζεόλιθου ZSM-5.

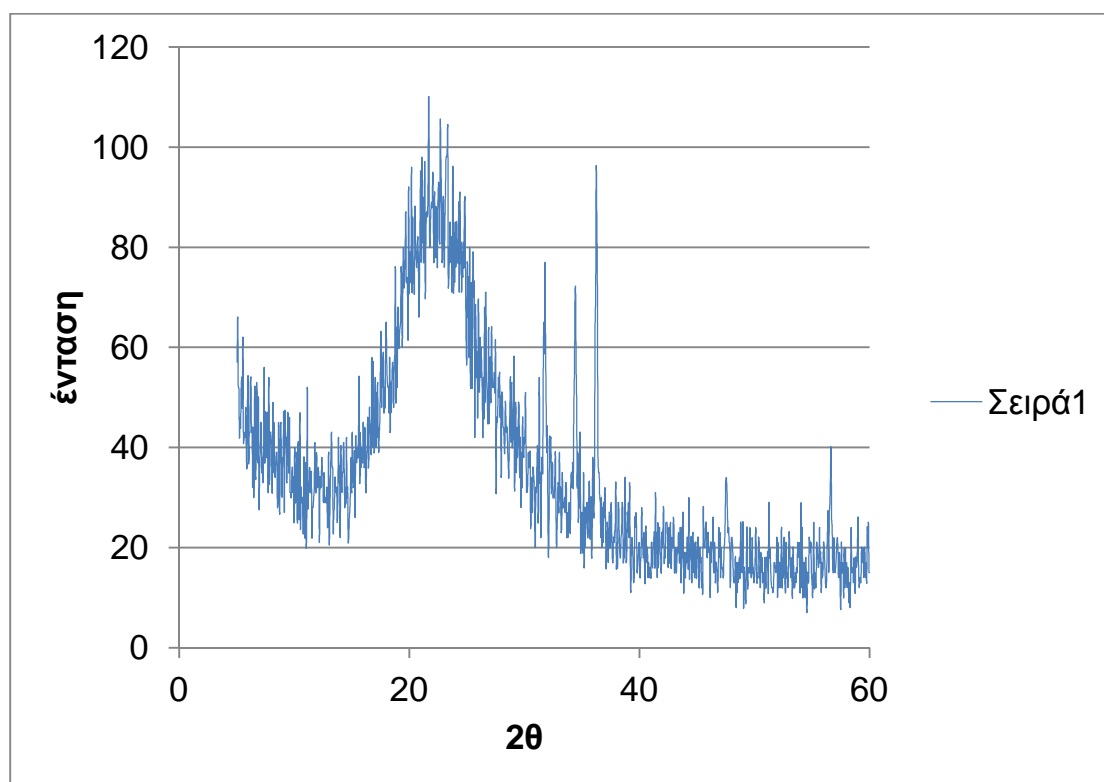


Διάγραμμα 6. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Οι κορυφές που έχουν σχηματιστεί δεν αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 αλλά στο ZnO που σχηματίστηκε κατά την συνθετική διαδικασία παραγωγής του μεσοπορώδους άνθρακα ως παραπροϊόν. Επομένως το ακτινοδιάγραμμα υποδηλώνει την μη ύπαρξη ζεόλιθου ZSM-5.

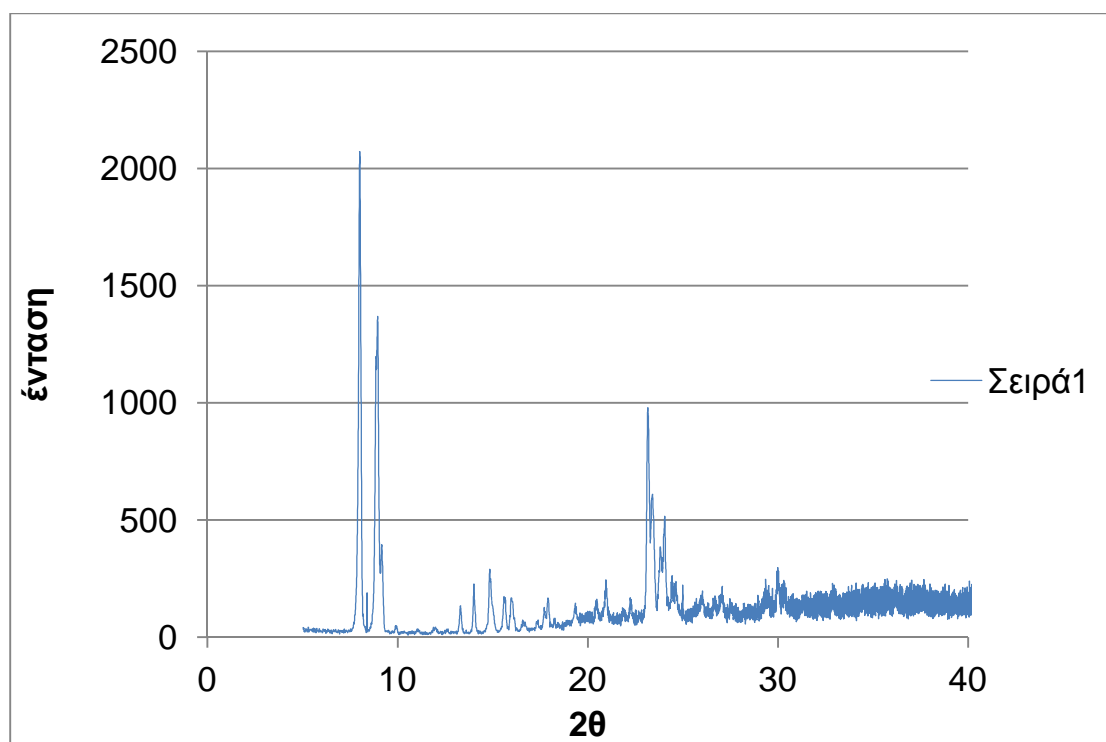


Διάγραμμα 7. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 8, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, σύμφωνα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.

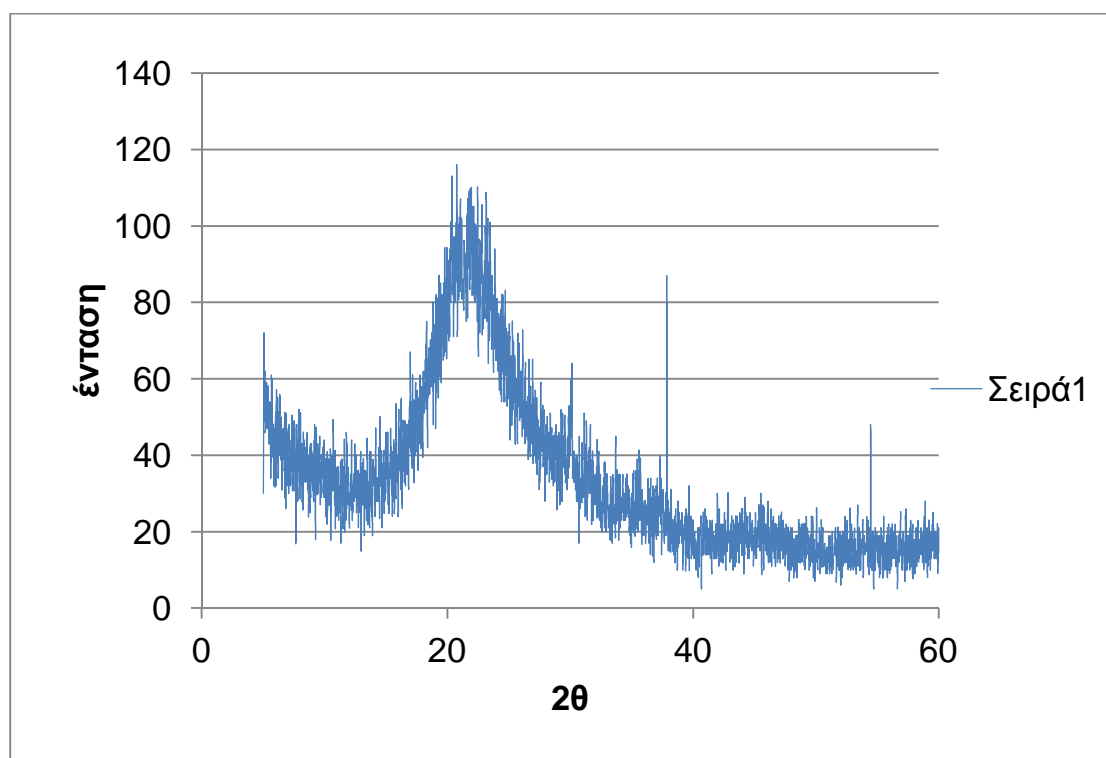


Διάγραμμα 8. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 2 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 9, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την διαδικασία 3, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι άμορφο. Το ακτινοδιάγραμμα δεν εμφανίζει καμία κορυφή κάτι που υποδηλώνει τον μη σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5.

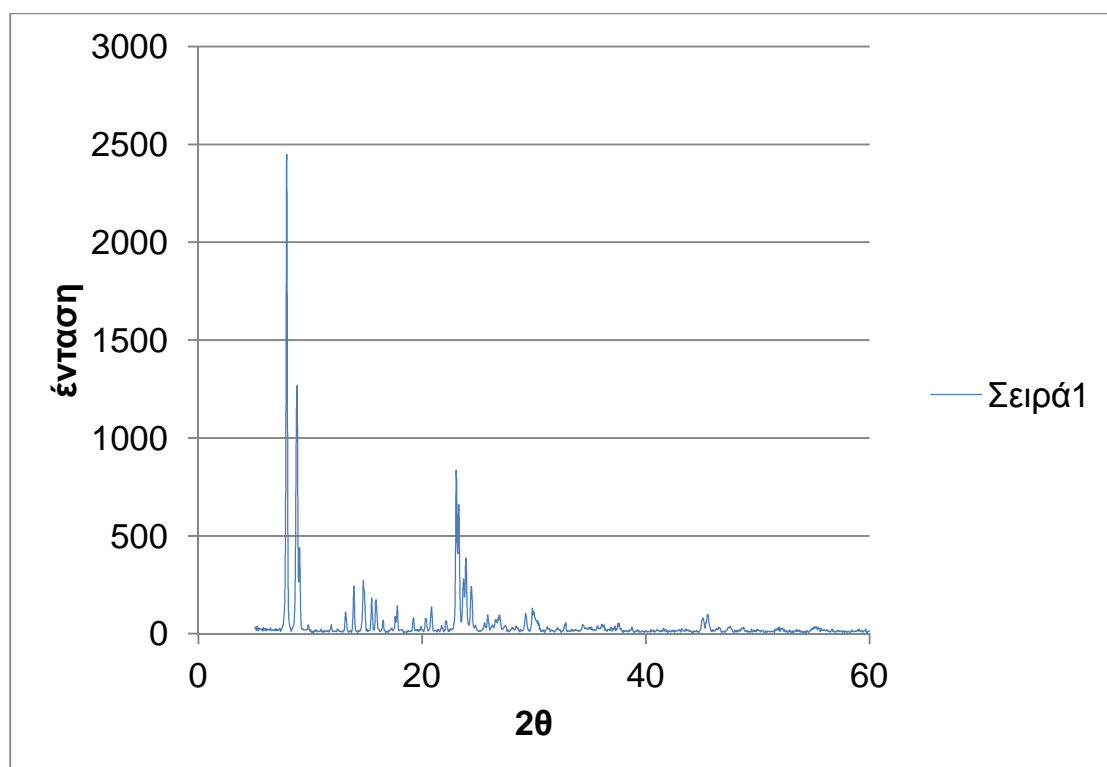


Διάγραμμα 9. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3 μετά από έψηση στους 550 °C

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 10, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.

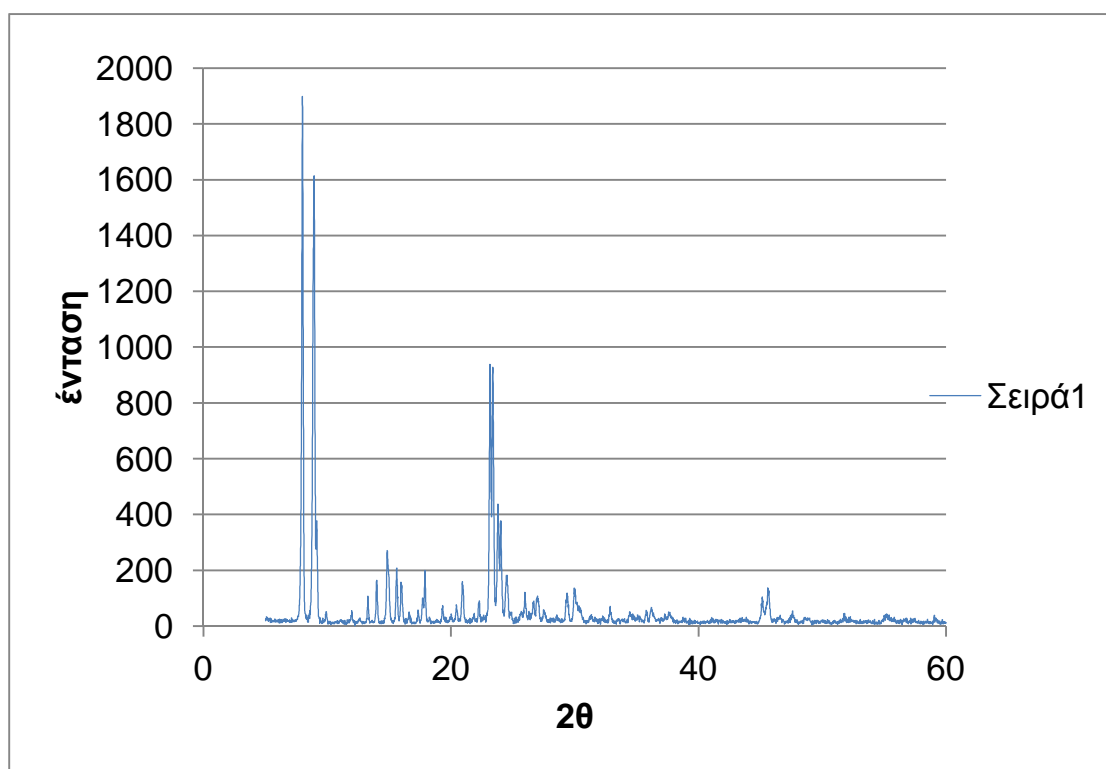


Διάγραμμα 10. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 2 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 11, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.



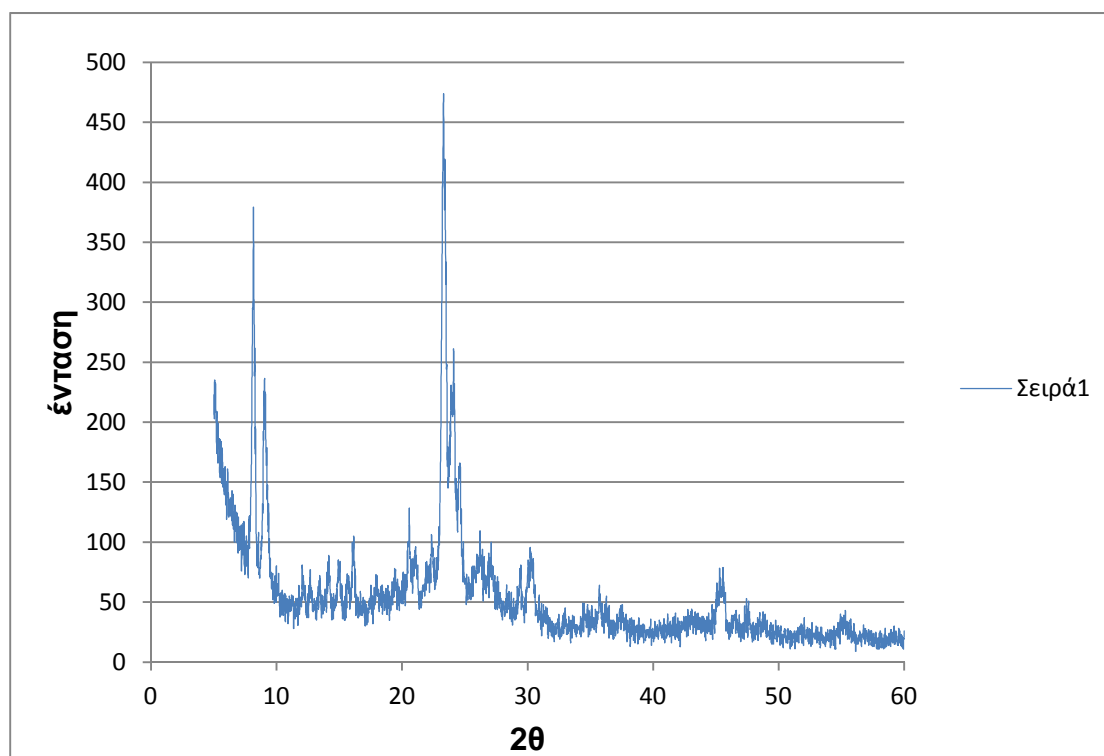
Διάγραμμα 11. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 2 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 12, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.

Επίσης συνυπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό άμορφου υλικού όπως φαίνεται από τις ευρείες κορυφές μεταξύ $15\text{-}30^\circ$ και $40\text{-}50^\circ$ κάτι που οφείλεται στην ύπαρξη του μεσοπορώδους άνθρακα (Διάγραμμα 1).

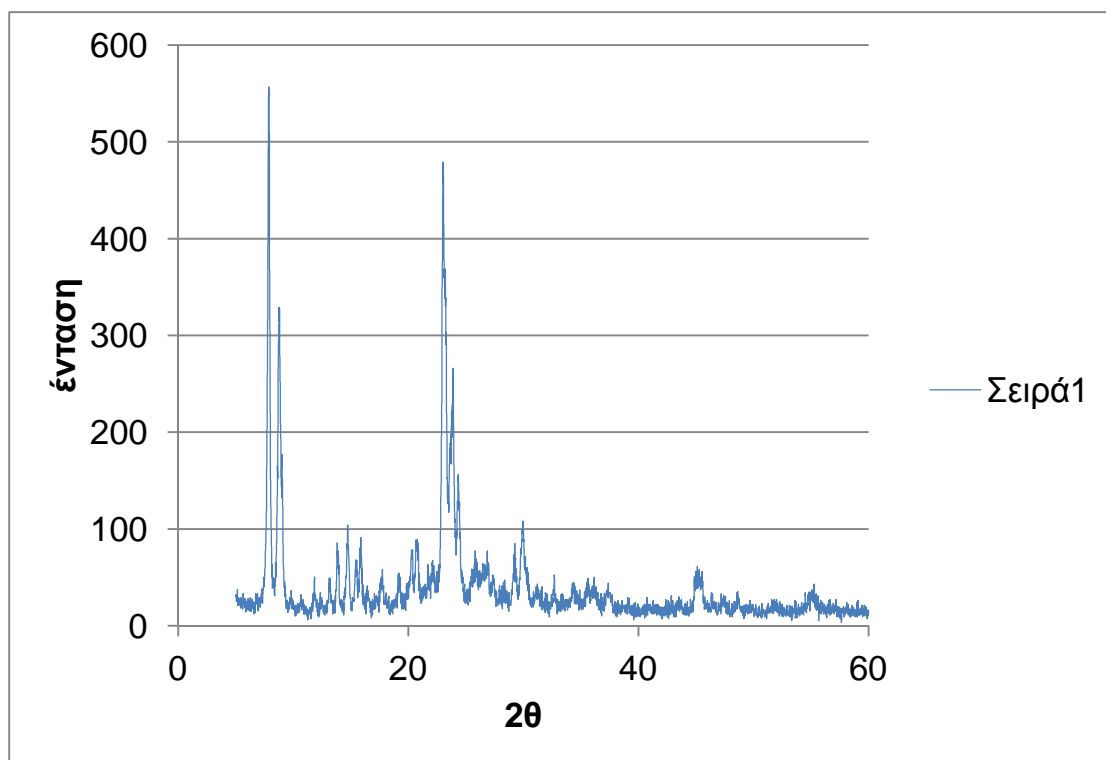


Διάγραμμα 12. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4 χωρίς έψηση στους 550°C .

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 13, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.

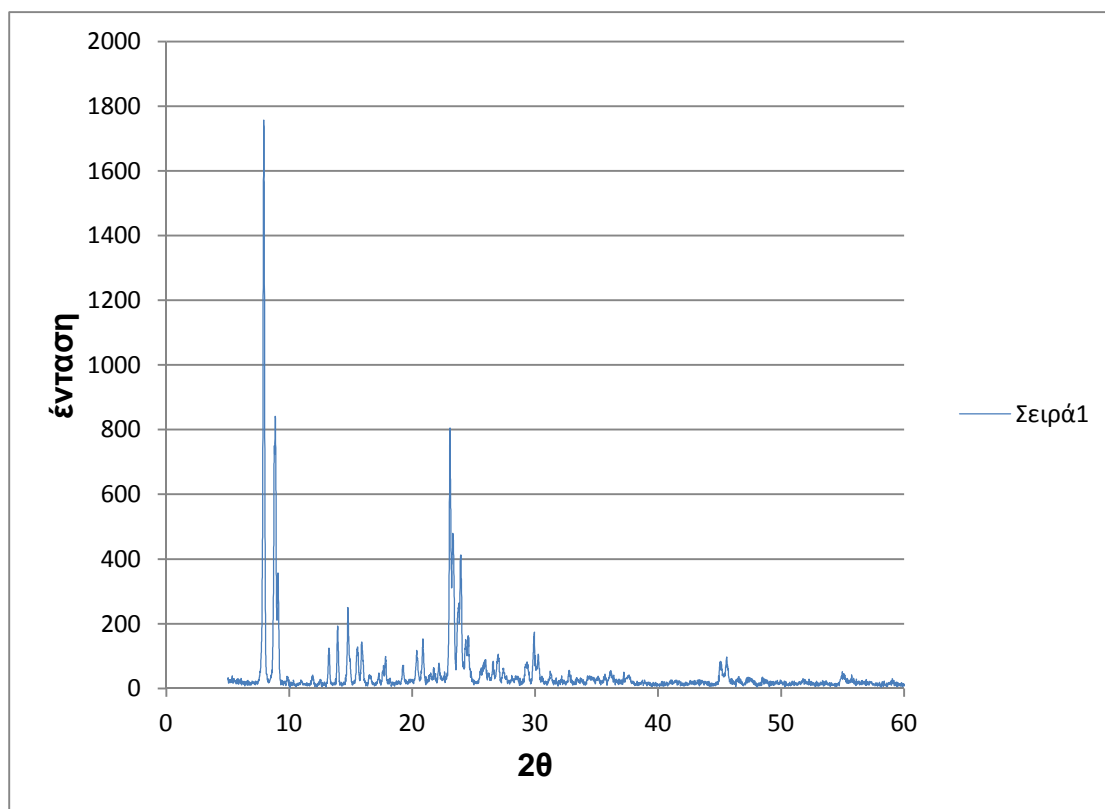


Διάγραμμα 13. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 14, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.

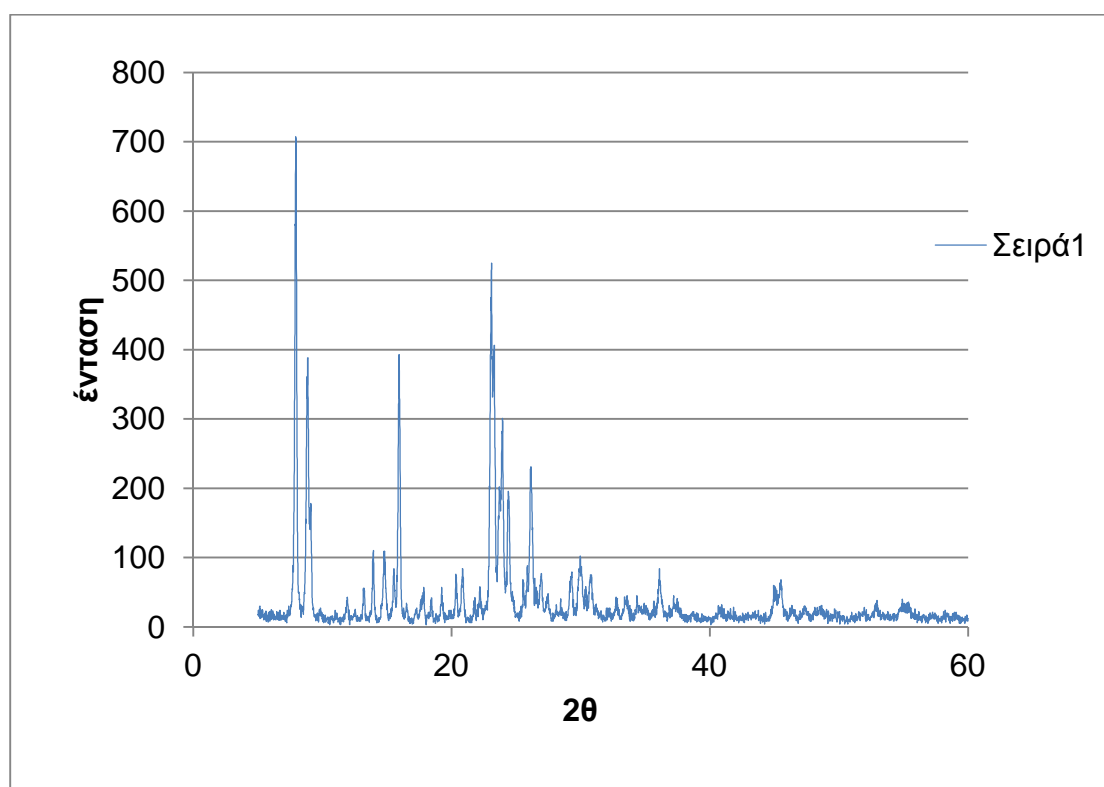


Διάγραμμα 14. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 15, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.



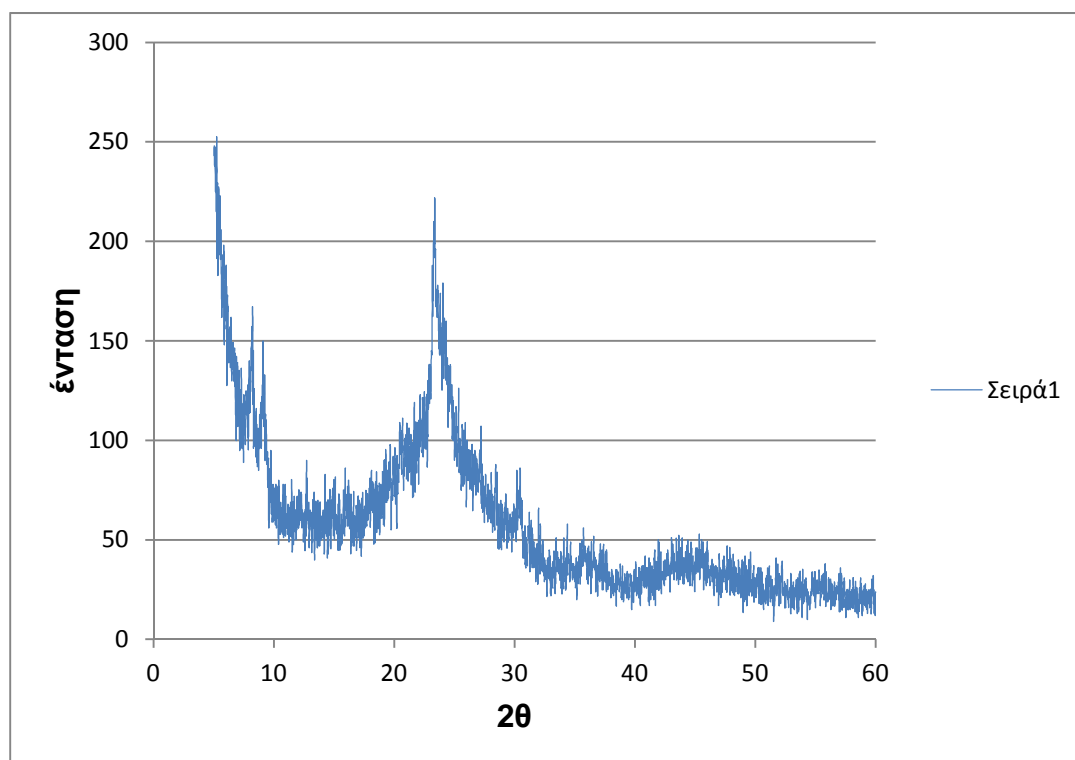
Διάγραμμα 15. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4 μετά από έψηση στους 550 °C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 16, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του.

Επίσης συνυπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό άμορφου υλικού όπως φαίνεται από τις ευρείες κορυφές μεταξύ $15\text{-}30^\circ$ και $40\text{-}50^\circ$ κάτι που οφείλεται στην ύπαρξη του μεσοπορώδους άνθρακα (Διάγραμμα 1).

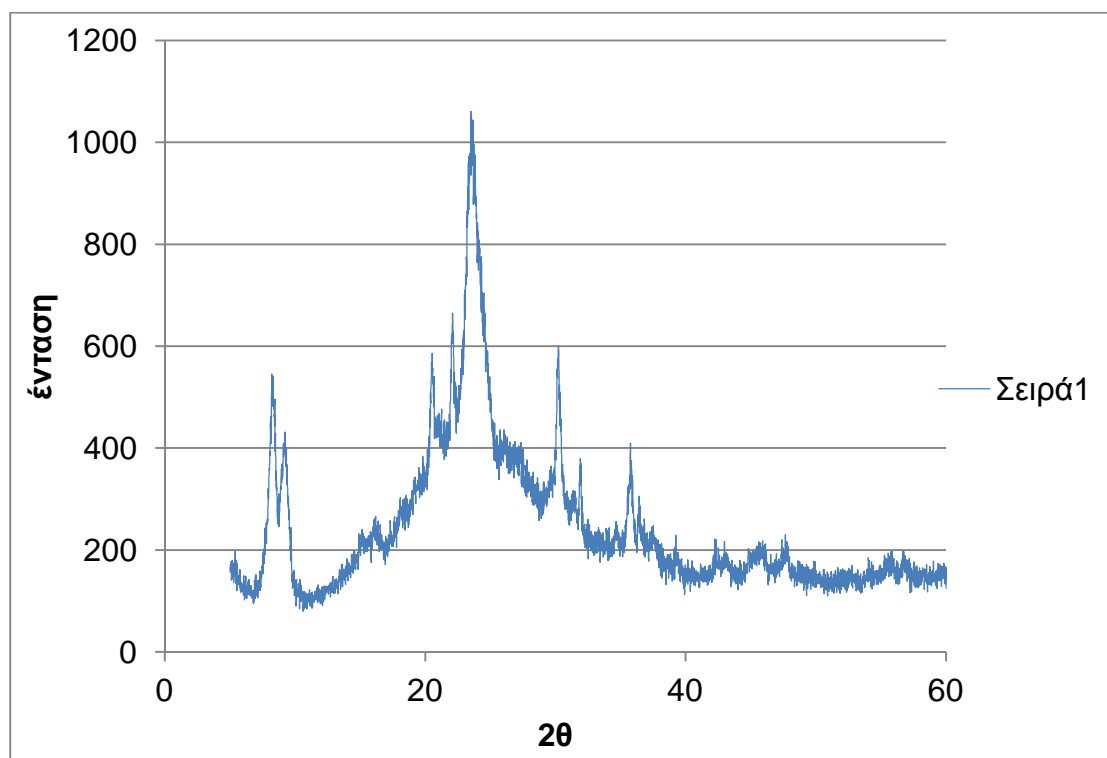


Διάγραμμα 16. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, χωρίς έψηση στους 550°C .

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 17, το δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα με την αναλογία



είναι κρυσταλλικό. Το ακτινοδιάγραμμα εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 κάτι που υποδηλώνει τον επιτυχή σχηματισμό του. Επίσης συνυπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό άμορφου υλικού.



Διάγραμμα 17. Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4 μετά από έψηση στους 550 °C.

5.1.3 Συμπεράσματα από ανάλυση XRD

Από τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνουμε ότι η μοριακή αναλογία



των αντιδρώντων οδηγεί σε σχηματισμό Ζεόλιθου ZSM-5 μόνο όταν η αντίδραση γίνεται απουσία του μεσοπορώδες άνθρακα (διαγράμματα 8, 10, 11), ενώ με την παρουσία του άνθρακα δεν σχηματίζεται ζεόλιθος ZSM-5 (διαγράμματα 4, 5, 6, 7 και 9).

Επίσης, στα πειράματα που διεξήχθησαν ακολουθώντας την μοριακή αναλογία αντιδρώντων



τα ακτινοδιαγράμματα έδειξαν τον επιτυχή σχηματισμό ζεόλιθου ZSM-5 ακόμη και όταν η αντίδραση σχηματισμού του ζεόλιθου γίνεται παρουσία του μεσοπορώδους άνθρακα (διαγράμματα 12, 14, 15, 16 και 17).

Δηλαδή όσο αυξάνει η ποσότητα του NaOH τόσο πιο εύκολη γίνεται η σύνθεση του ζεόλιθου παρουσία ή μη μεσοπορώδες άνθρακα.

5.2. Ανάλυση θερμοσταθμικής ανάλυσης TG-DTG

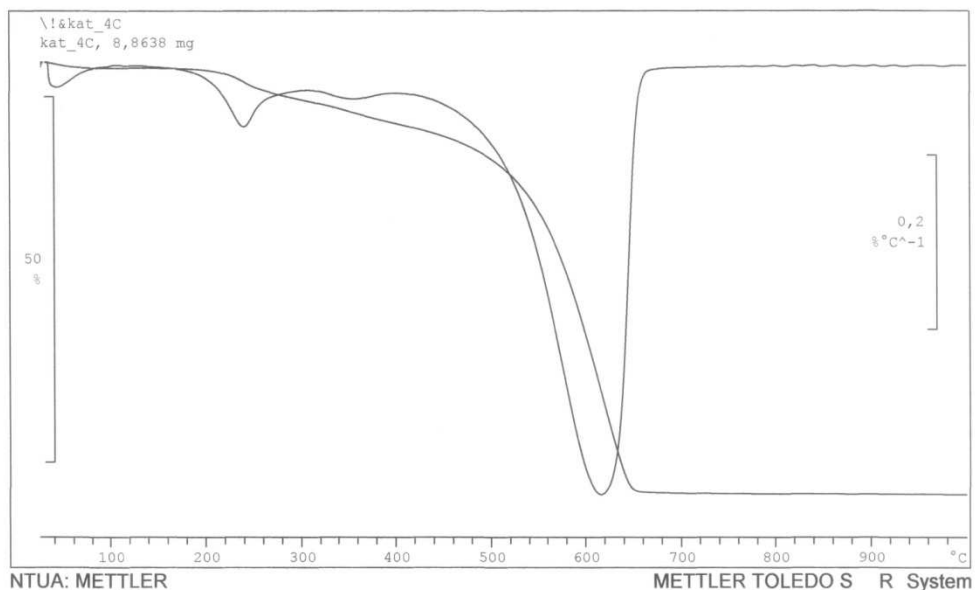
Μετά την παρασκευή των δειγμάτων, μικρή ποσότητα δείγματος υποβλήθηκε σε θερμοσταθμική ανάλυση προκειμένου να προσδιορίσουμε την θερμική συμπεριφορά των προϊόντων.

Στο διάγραμμα 18 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα, σύμφωνα με την αναλογία



Στο παρακάτω διάγραμμα DTG διακρίνονται 4 κορυφές. Η κορυφή που εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 40 – 90 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας από το υλικό, οι 2 επόμενες κορυφές που εμφανίζονται στους 180-270 °C και 320-390 °C, αντιστοιχούν στην απομάκρυνση των κατιόντων TPA⁺. Η τελευταία κορυφή στους 520-650 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του μεσοπορώδους άνθρακα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα δεν υπάρχει καμία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 400-500 °C, όπου εμφανίζεται η απώλεια μάζας λόγω της απομάκρυνσης των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA από το ζεολιθικό πλέγμα, κάτι που υποδηλώνει τον μη σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα και είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα από την XRD μελέτη του δείγματος.



Διάγραμμα 18. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3 χωρίς έψηση στους 550 °C.

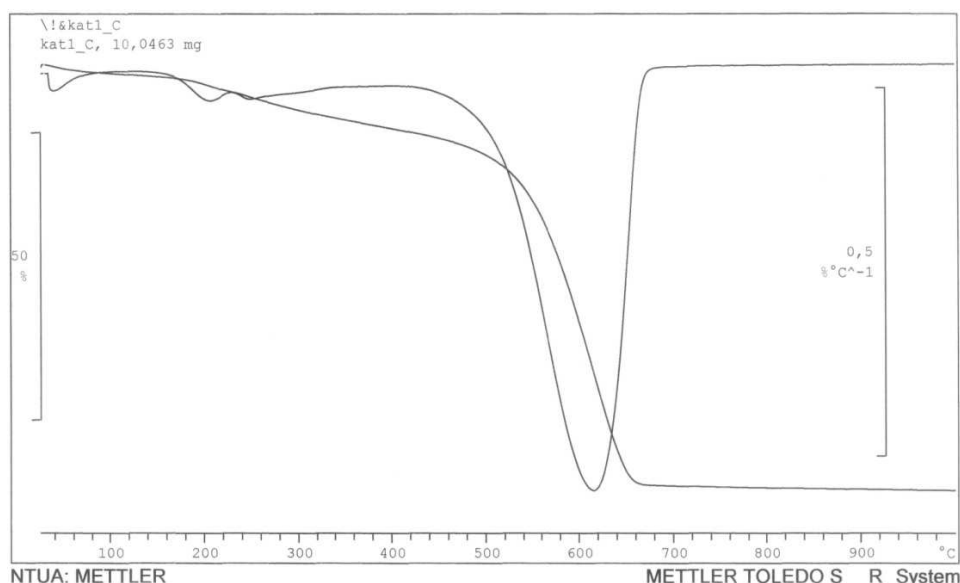
Στο διάγραμμα 19 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Στο παρακάτω διάγραμμα διακρίνονται 4 κορυφές. Η κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 50 – 80 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας από το υλικό, οι 2 επόμενες κορυφές στο θερμοκρασιακό εύρος 180-220 °C και στο θερμοκρασιακό εύρος 230-250 °C, αντιστοιχούν στην απομάκρυνση των κατιόντων TPA^+ . Η τελευταία κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 520-660 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του μεσοπορώδους άνθρακα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα δεν υπάρχει καμία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 400-500 °C, όπου εμφανίζεται η απώλεια μάζας λόγω

της απομάκρυνσης των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA από το ζεολιθικό πλέγμα, κάτι που υποδηλώνει τον μη σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα και είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα από την XRD μελέτη του δείγματος.



Διάγραμμα 19. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3 χωρίς έψηση στους 550 °C.

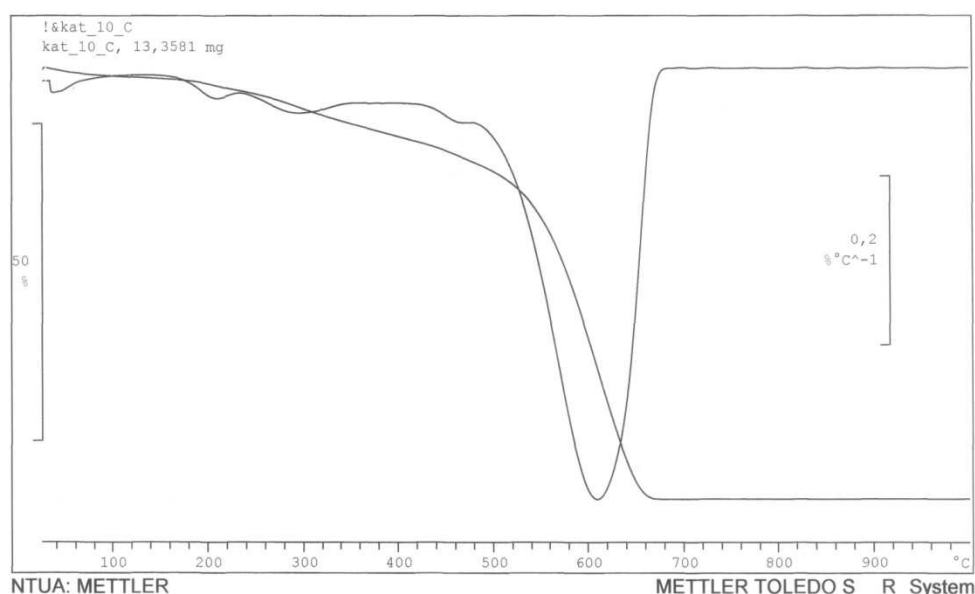
Στο διάγραμμα 20 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι το προϊόν που έχει παραχθεί παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται στα θερμοκρασιακά εύρη 30-95 °C, 180-230 °C, 240-320 °C, 440-490 °C και 530-650 °C.

Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην αφυδάτωση του υλικού, η δεύτερη και η τρίτη στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA⁺ μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου, η τέταρτη κορυφή στην απομάκρυνση των ισχυρών συνδεδεμένων κατιόντων TPA⁺ μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου και η τελευταία στην απομάκρυνση του μεσοπορώδους άνθρακα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 440-490 °C, όπου εμφανίζεται η απώλεια μάζας λόγω της απομάκρυνσης των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA από το ζεολιθικό πλέγμα υποδηλώνει τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα και είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα από την XRD μελέτη του δείγματος.



Διάγραμμα 20. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4

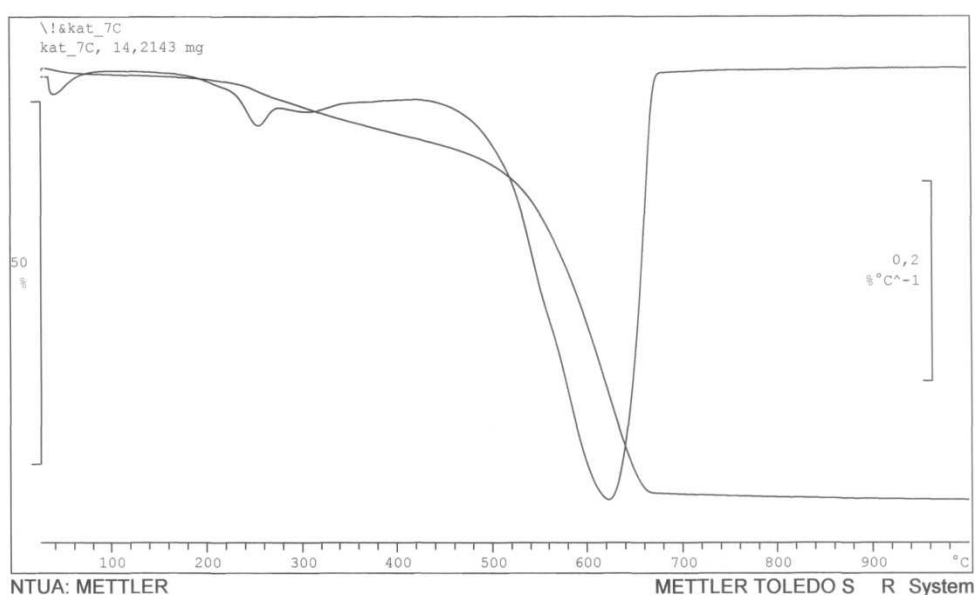
χωρίς έψηση στους 550 °C.

Στο διάγραμμα 21 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 στους πόρους του μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Στο παρακάτω διάγραμμα διακρίνονται 4 κορυφές. Η κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 30 – 70 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας από το υλικό, οι 2 επόμενες κορυφές στο θερμοκρασιακό εύρος 220-270 °C και στο θερμοκρασιακό εύρος 280-320 °C, αντιστοιχούν στην απομάκρυνση των κατιόντων TPA⁺. Η τελευταία κορυφή στους 520-670 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του μεσοπορώδους άνθρακα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα δεν υπάρχει καμία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 400-500 °C, όπου εμφανίζεται η απώλεια μάζας λόγω της απομάκρυνσης των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA από το ζεολιθικό πλέγμα, κάτι που υποδηλώνει τον μη σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα και είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα από την XRD μελέτη του δείγματος.



Διάγραμμα 21. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3 χωρίς έψηση στους 550 °C.

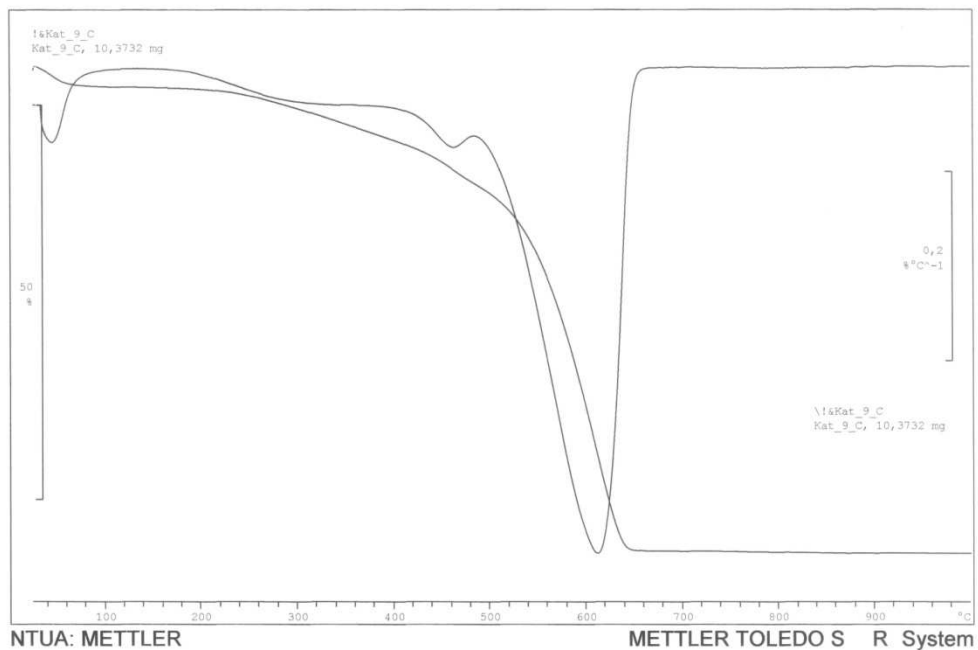
Στο διάγραμμα 22 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι το προϊόν που έχει παραχθεί παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται στα θερμοκρασιακά εύρη 30-70 °C, -230-360°C, 430-480 °C και 540-650 °C.

Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην αφυδάτωση του υλικού, η δεύτερη στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA^+ μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου και η τρίτη στην απομάκρυνση των ισχυρών συνδεδεμένων κατιόντων TPA^+ μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου. Η τελευταία κορυφή αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του μεσοπορώδους άνθρακα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 430-480 °C, όπου εμφανίζεται η απώλεια μάζας λόγω της απομάκρυνσης των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA από το ζεολιθικό πλέγμα υποδηλώνει τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα και είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα από την XRD μελέτη του δείγματος.



Διάγραμμα 22. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4 χωρίς έψηση στους 550 °C.

Στο διάγραμμα 23 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 2, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, σύμφωνα με την αναλογία

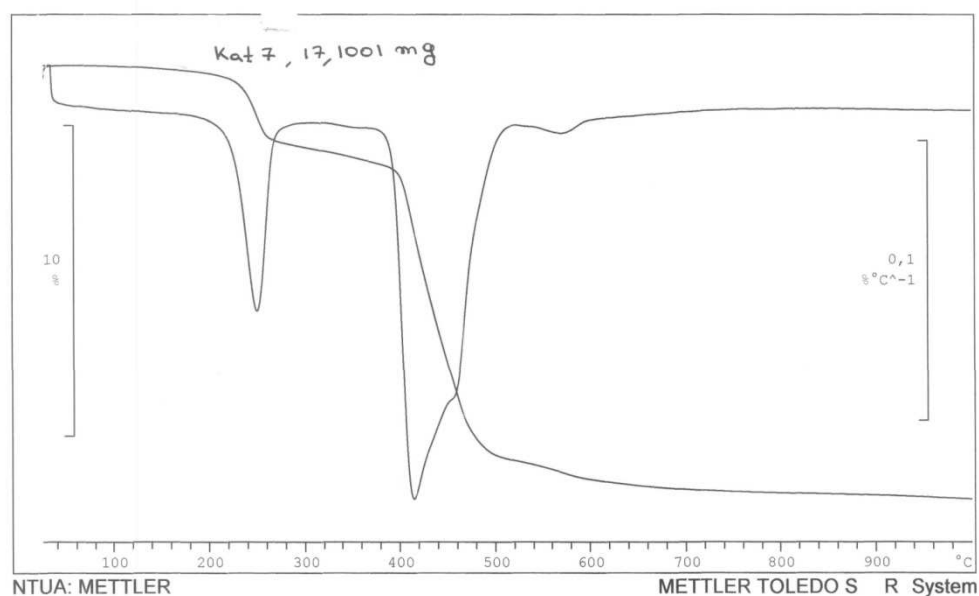


Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι το προϊόν που έχει παραχθεί παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται στα θερμοκρασιακά εύρη 210-270 °C, 390-490 °C και 540-585 °C.

Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA^+ μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου, η δεύτερη στην απομάκρυνση των ισχυρών συνδεδεμένων κατιόντων TPA^+ μέσα στο πλέγμα

του ζεόλιθου και η τελευταία κορυφή αντιστοιχεί σε τυχόν υπολείμματα μεσοπορώδεις άνθρακα από προηγούμενο πείραμα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 390-490 °C, όπου εμφανίζεται η απώλεια μάζας λόγω της απομάκρυνσης των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA από το ζεολιθικό πλέγμα υποδηλώνει τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα και είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα από την XRD μελέτη του δείγματος.



Διάγραμμα 23. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2 χωρίς έψηση στους 550 °C.

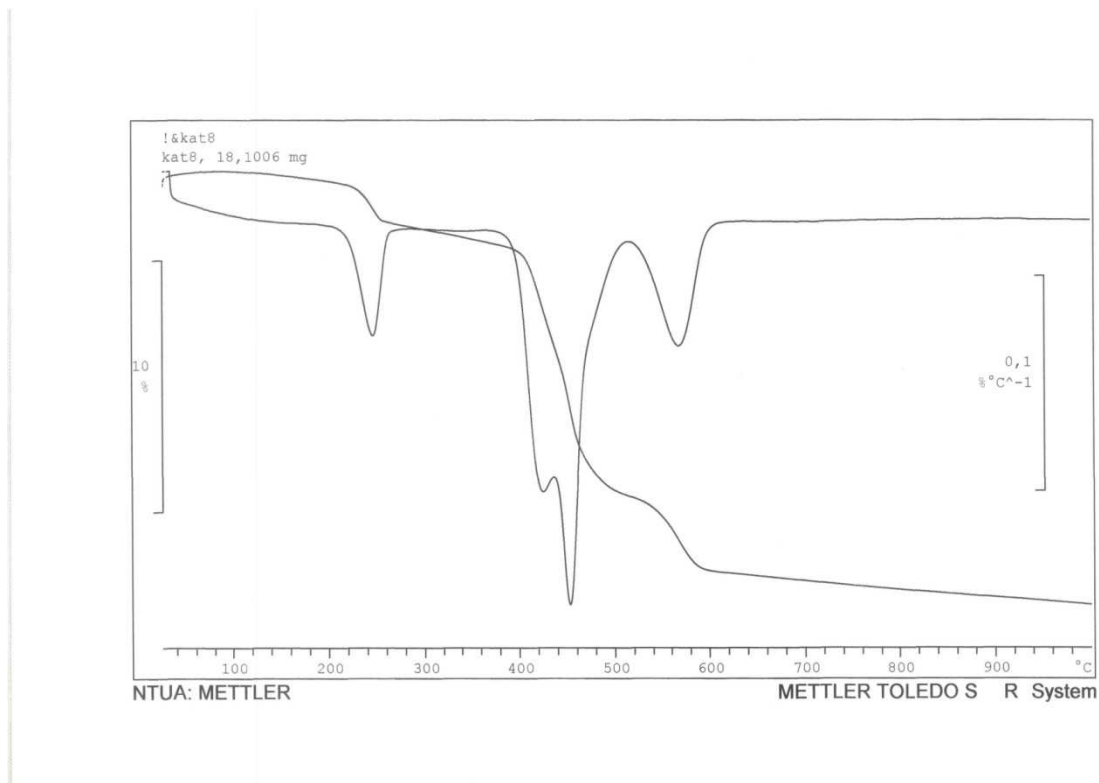
Στο διάγραμμα 24 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 2, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, σύμφωνα με την αναλογία



Από το παρακάτω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι το προϊόν που έχει παραχθεί παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται στα θερμοκρασιακά εύρη 220-240 °C, 400-500 °C και 520-600 °C.

Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA^+ μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου, η δεύτερη στην απομάκρυνση των ισχυρών συνδεδεμένων κατιόντων TPA^+ μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου και η τελευταία κορυφή αντιστοιχεί σε τυχόν υπολείμματα άνθρακα από προηγούμενο πείραμα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 400-500 °C, όπου εμφανίζεται η απώλεια μάζας λόγω της απομάκρυνσης των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPA από το ζεολιθικό πλέγμα υποδηλώνει τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα και είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα από της XRD μελέτη του δείγματος.



Διάγραμμα 24. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2 χωρίς έψηση στους 550 °C.

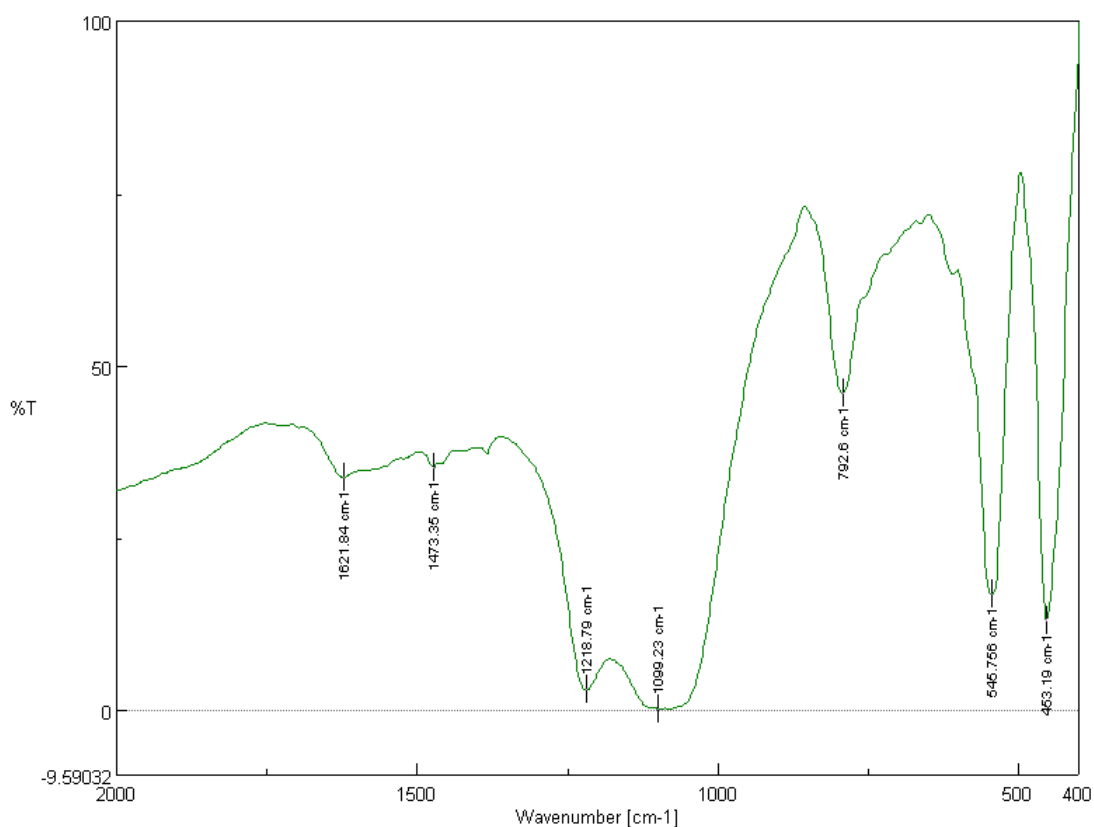
5.3 FT-IR

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση του σχηματισμού ζεόλιθου ZSM-5. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [30] οι κορυφές δόνησης κοντά στους 1100, 800 και 450 κυματάρια αντιστοιχούν σε εσωτερικές δονήσεις των τετραέδρων Si και AlO₄ και εμφανίζονται εκτός στον ζεόλιθο και σε άλλες πυριτικές ενώσεις όπως στον χαλαζία, τον χριστοβαλίτη και τη πυριτία. Αντιθέτως, οι κορυφές δόνησης κοντά στους 550 και 1230 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση των διπλών τετραεδρικών δακτυλίων και την ασύμμετρη δόνηση τάσης των τετραέδρων Si και AlO₄ στο ζεολιθικό πλέγμα του ZSM-5 και αποτελούν τις χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης για την ύπαρξη ή μη του ζεόλιθου ZSM-5.

Στο διάγραμμα 25 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Στο παρακάτω διάγραμμα οι κορυφές δόνησης στους 546 και 1219 cm^{-1} , που αντιστοιχούν στις δονήσεις των διπλών πενταμελών δακτυλίων και των ασύμμετρων δονήσεων τάσης των τετραέδρων Si και AlO_4 στο ζεολιθικό πλέγμα του ZSM-5, αποτελούν τις χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης που υποδηλώνουν τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα.

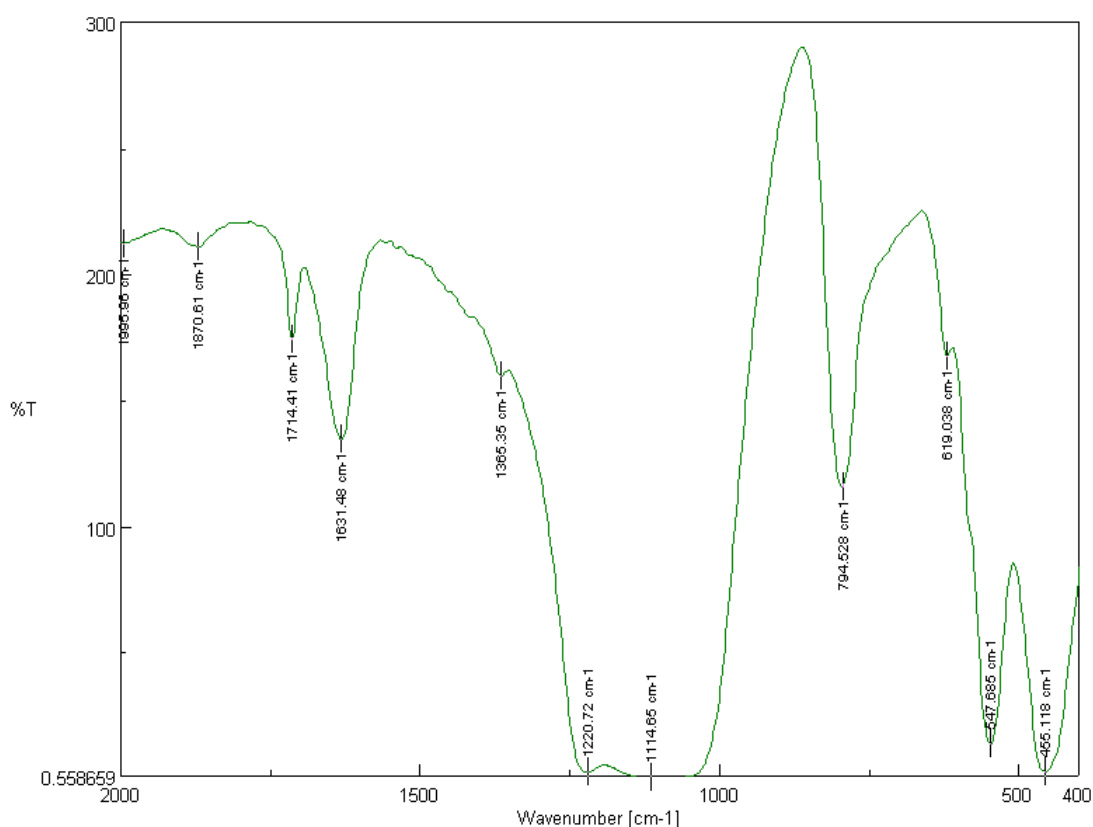


Διάγραμμα 25. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4 χωρίς έψηση στους 550 °C.

Στο διάγραμμα 26 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Στο παρακάτω διάγραμμα οι κορυφές δόνησης στους 548 και 1221 cm^{-1} , που αντιστοιχούν στις δονήσεις των διπλών πενταμελών δακτυλίων και των ασύμμετρων δονήσεων τάσης των τετραέδρων Si και AlO_4 στο ζεολιθικό πλέγμα του ZSM-5, αποτελούν τις χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης που υποδηλώνουν τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα.

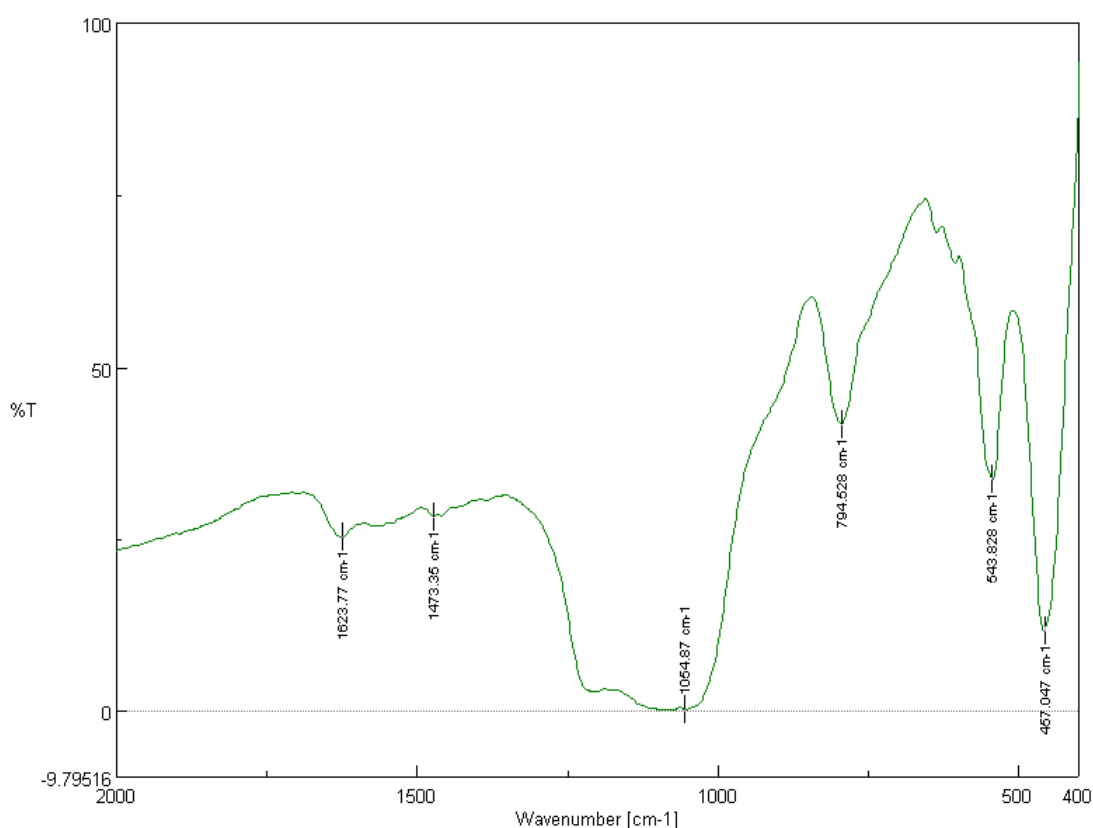


Διάγραμμα 26. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4 μετά από έψηση στους 550 $^{\circ}\text{C}$.

Στο διάγραμμα 27 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Στο παρακάτω διάγραμμα οι κορυφές δόνησης στους 544 και 1220 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις δονήσεις των διπλών πενταμελών δακτυλίων και των ασύμμετρων δονήσεων τάσης των τετραέδρων Si και AlO_4 στο ζεολιθικό πλέγμα του ZSM-5, αποτελούν τις χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης που υποδηλώνουν τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα.

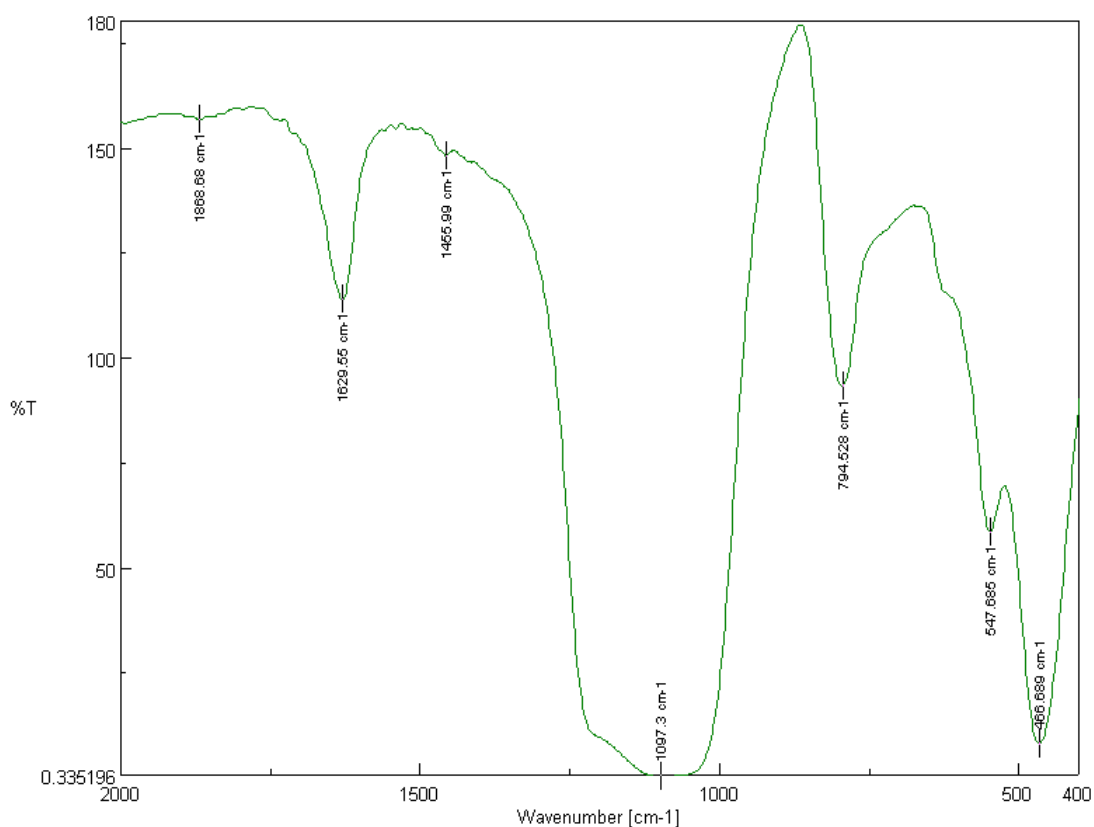


Διάγραμμα 27. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4 χωρίς έψηση στους 550 °C.

Στο διάγραμμα 28 γίνεται ανάλυση του δείγματος που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Στο παρακάτω διάγραμμα οι κορυφές δόνησης στους 548 και 1215 cm^{-1} , που αντιστοιχούν στις δονήσεις των διπλών πενταμελών δακτυλίων και των ασύμμετρων δονήσεων τάσης των τετραέδρων Si και AlO_4 στο ζεολιθικό πλέγμα του ZSM-5, αποτελούν τις χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης που υποδηλώνουν τον σχηματισμό του ζεόλιθου ZSM-5 στο συγκεκριμένο πείραμα.



Διάγραμμα 28. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4 μετά από έψηση στους 550 °C.

5.4 SEM

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν οδηγήθηκαν για ανάλυση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για να εξεταστεί η μορφολογία τους. Για την καλύτερη ποιότητα των εικόνων έγινε επιχρύσωση των δειγμάτων. Οι πληροφορίες που συλλέχθηκαν κατά την ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, προσδιορίζουν τη παρουσία και το μέγεθος των ζεόλιθων.

Οι εικόνες που ελήφθησαν είναι οι ακόλουθες:

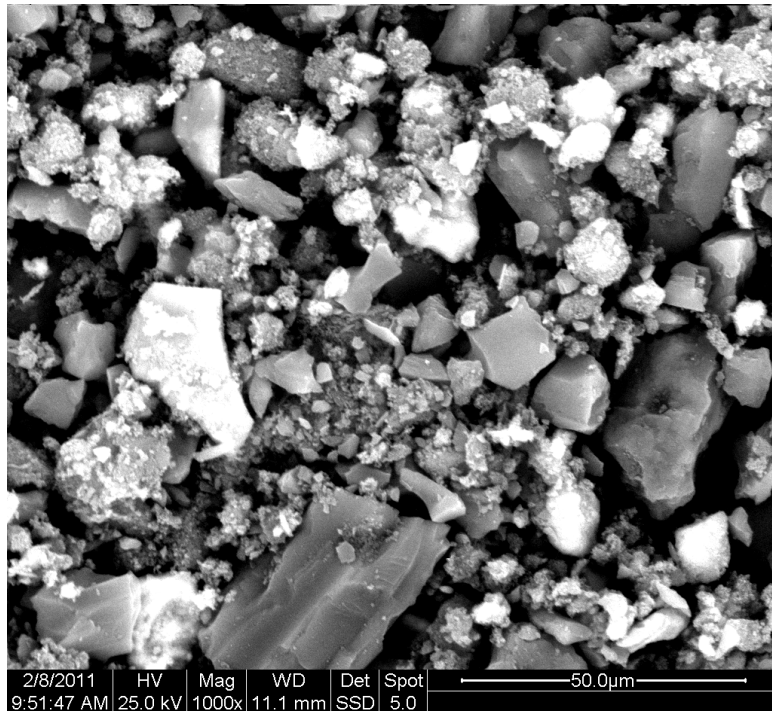
Οι παρακάτω εικόνες αναφέρονται σε δείγμα που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3, κατά την οποία έγινε προσπάθεια σύνθεσης ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



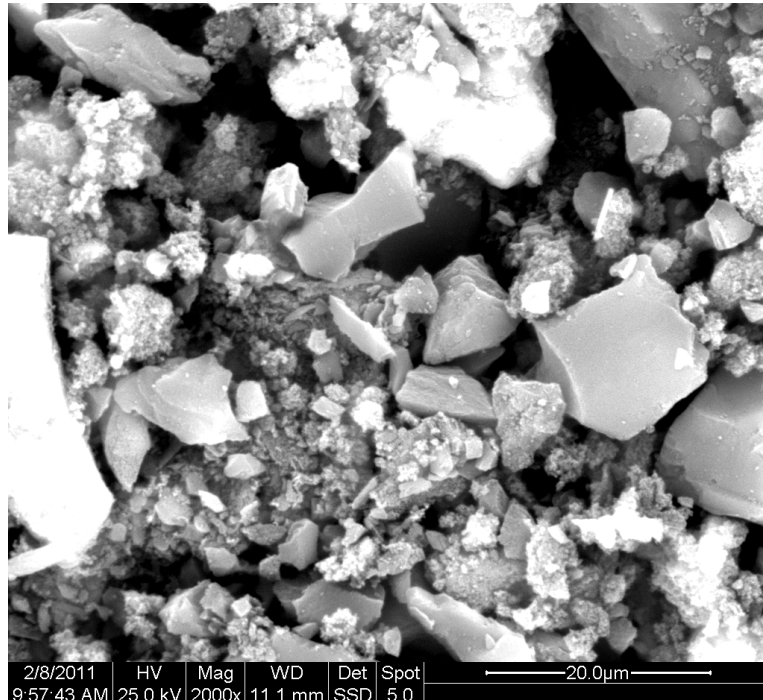
Η τάση λειτουργίας του οργάνου ήταν 25 KV και η μεγέθυνση αναγράφεται στο κάτω μέρος κάθε εικόνας.

Στις εικόνες SEM που λήφθησαν, για το συγκεκριμένο προϊόν, στους 110 °C διακρίνεται η ύπαρξη νησίδων σε διάφορα μεγέθη, που σύμφωνα με την ανάλυση EDAX, αντιστοιχούν σε μεσοπορώδη άνθρακα κατά κύριο ποσοστό και σε στοιχεία Si, O, Al και Na σε μικρότερο ποσοστό, τα οποία προέρχονται από τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης, τα στοιχεία Cu και Au προέρχονται από το κέρμα που χρησιμοποιήθηκε ως δειγματοφορέας και από την επιχρύσωση του δείγματος, αντίστοιχα.

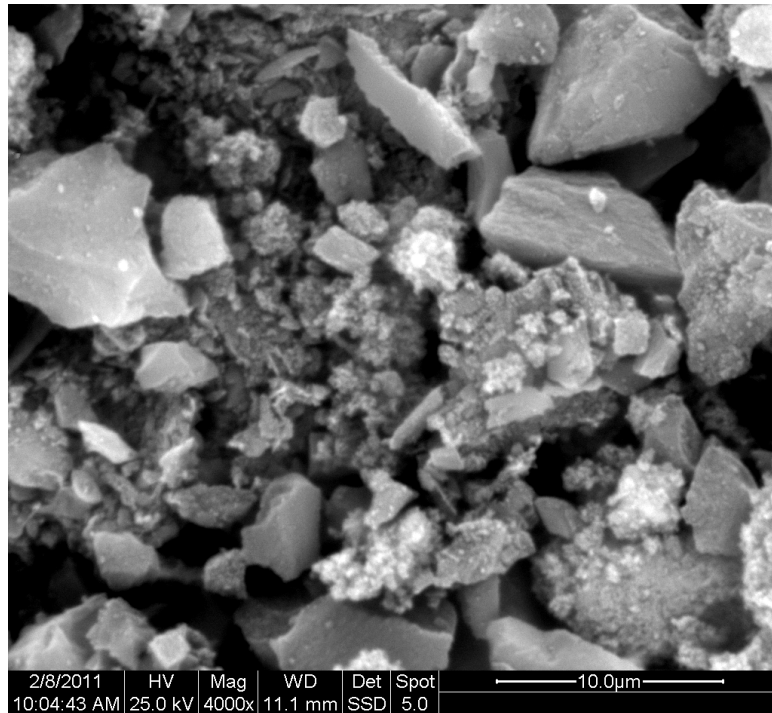
Όπως διακρίνεται από τις παρακάτω εικόνες, οι οποίες είναι σε μεγέθυνση από 1000 έως 8000 δεν σχηματίστηκαν κρύσταλλοι ζεόλιθου ZSM-5. Τα αποτελέσματα επαληθεύονται και από τα δεδομένα των αναλύσεων XRD, FT-IR και TG-DTG.



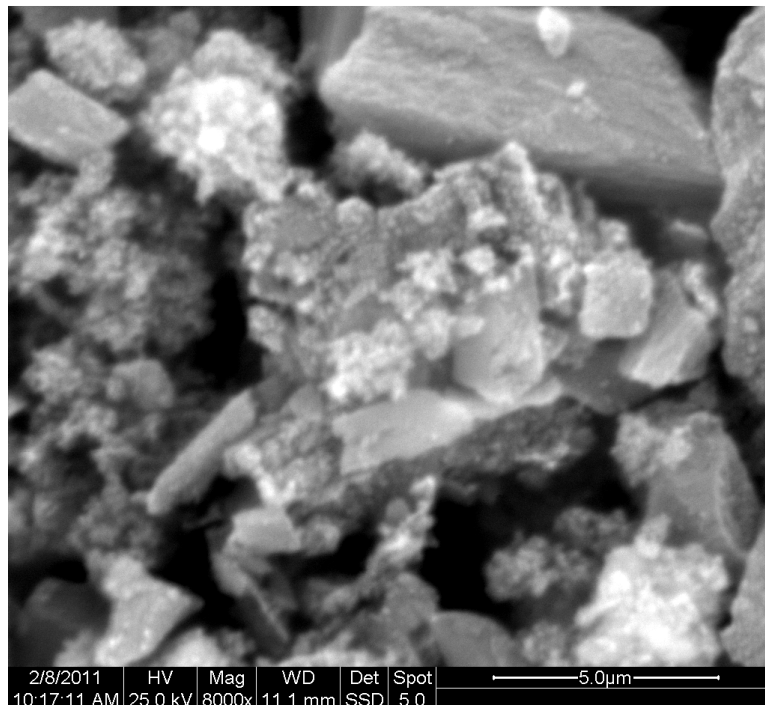
Εικόνα 5.1. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, χωρίς έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x1000).



Εικόνα 5.2. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, χωρίς έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x2000).

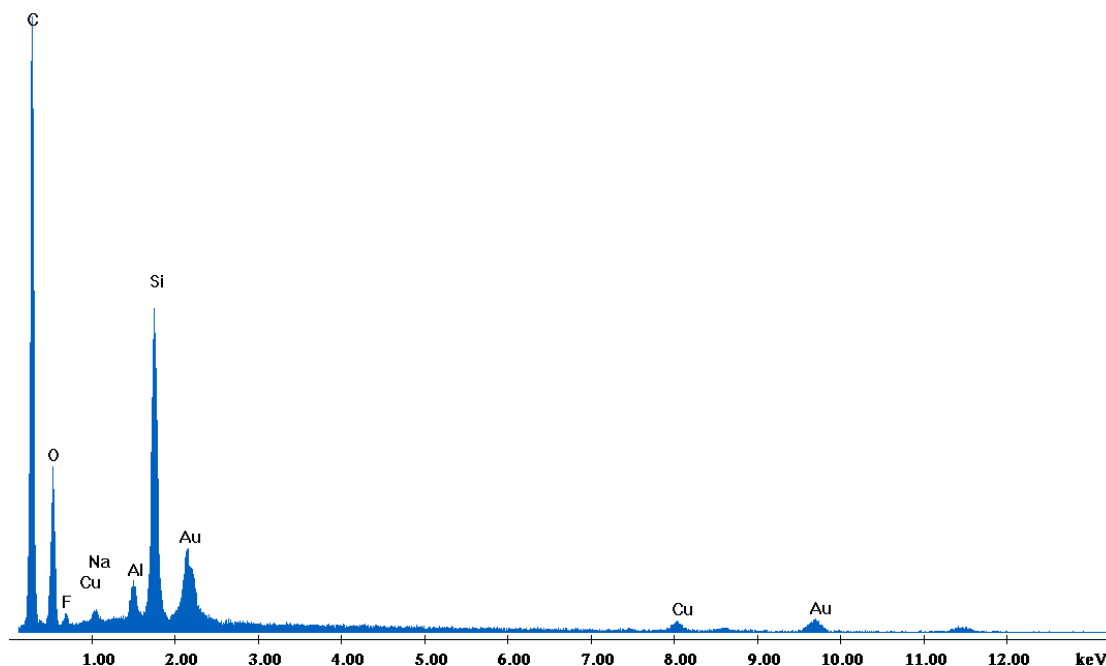


Εικόνα 5.3. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x4000).



Εικόνα 5.4. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, χωρίς έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x8000).

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Διάγραμμα 29. Φάσμα EDAX του δείγματος που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, χωρίς έψηση στους 550 °C.

Οι παρακάτω εικόνες αναφέρονται στο ίδιο δείγμα που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 3 όπως πριν αλλά μετά από έψηση του υλικού στους 500 °C, κατά την οποία γίνεται προσπάθεια σύνθεσης ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



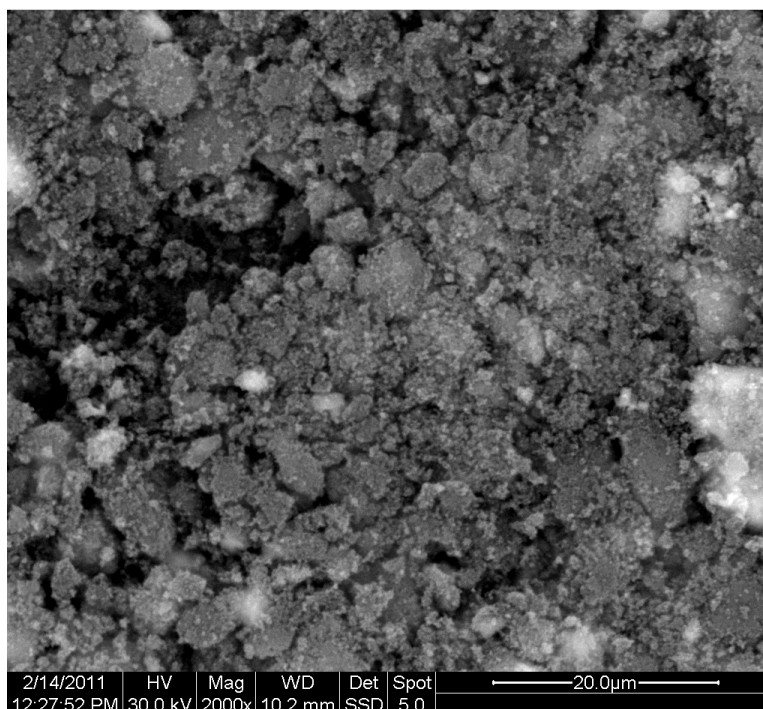
Η τάση λειτουργίας του οργάνου ήταν 30 KV και η μεγέθυνση αναγράφεται στο κάτω μέρος κάθε εικόνας.

Στις εικόνες SEM που λήφθηκαν, για το συγκεκριμένο προϊόν, στους 550 °C διακρίνεται η ύπαρξη άμορφου υλικού που σύμφωνα με την ανάλυση EDAX, αντιστοιχεί στα στοιχεία Si, O, Al, Zn και Na τα οποία προέρχονται από τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης, τα στοιχεία Cu και Au

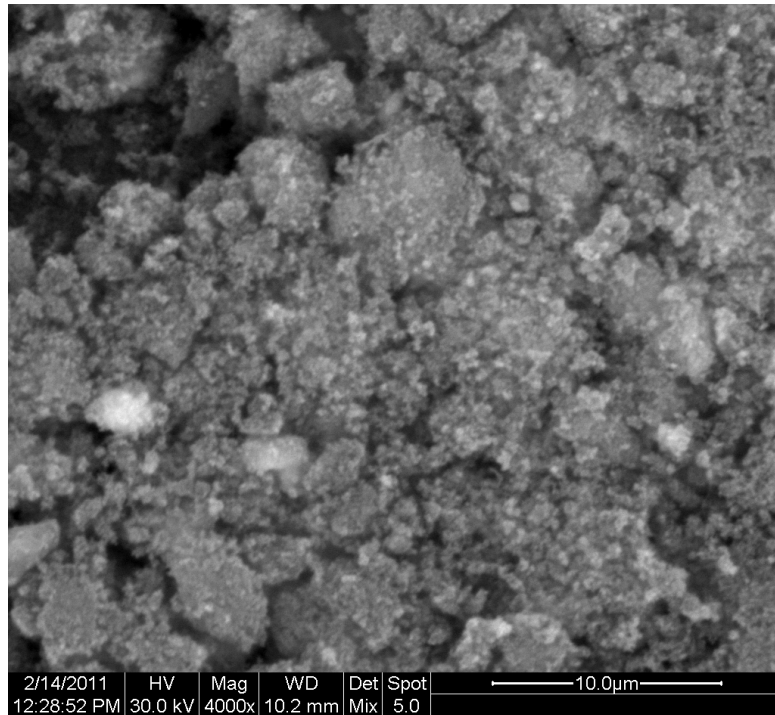
προέρχονται από το κέρμα που χρησιμοποιήθηκε ως δειγματοφορέας και από την επιχρύσωση του δείγματος, αντίστοιχα.

Διαπιστώνεται η απουσία άνθρακα λόγω της καύσης του μετά την έψηση του δείγματος στους 550 °C στην ατμόσφαιρα.

Όπως διακρίνεται από τις παρακάτω εικόνες, οι οποίες είναι σε μεγέθυνση από 2000 έως 4000 δεν σχηματίστηκαν κρύσταλλοι ζεόλιθου ZSM-5. Τα αποτελέσματα επαληθεύονται και από τα δεδομένα των αναλύσεων XRD, FT-IR και TG-DTG.



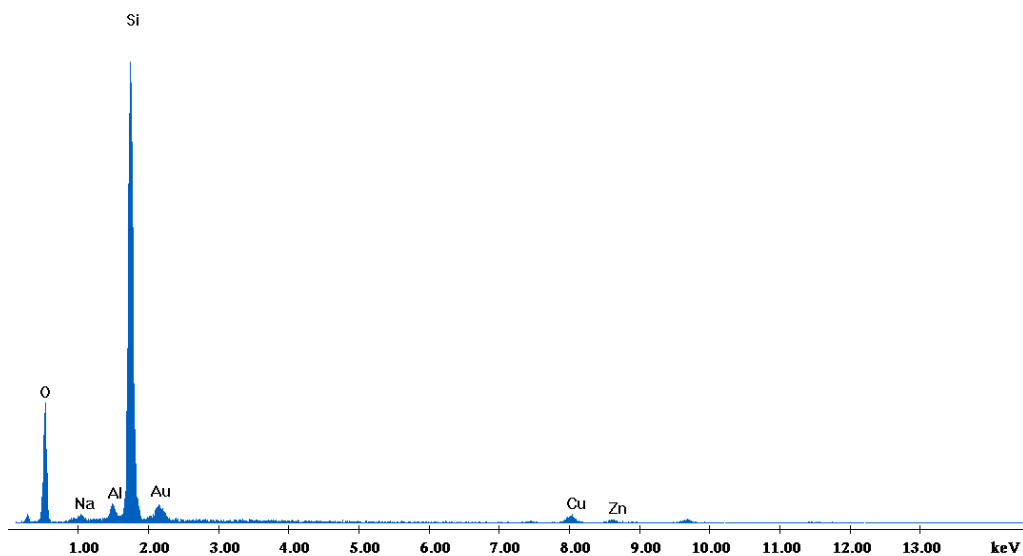
Εικόνα 5.5. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x2000).



Εικόνα 5.6. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x4000).

C:\EDS\USRIKordatos\Afroditi_14022011_edax\Kat7_C_550_map_001.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Διάγραμμα 30. Φάσμα EDAX δείγματος που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 3, μετά από έψηση στους 550 °C.

Οι παρακάτω εικόνες αναφέρονται σε δείγμα που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία

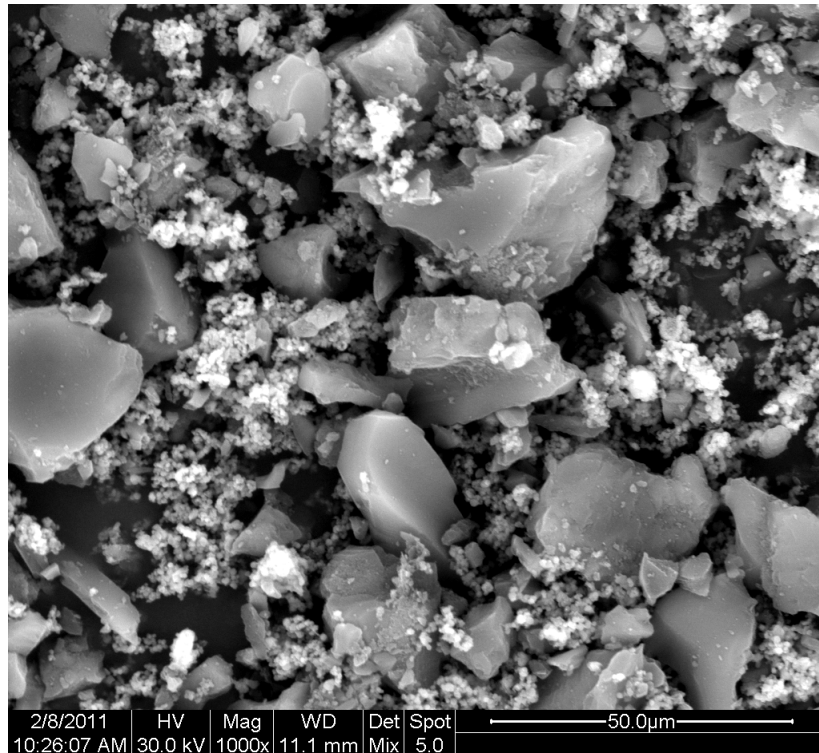


Η τάση λειτουργίας του οργάνου ήταν 30 KV και η μεγέθυνση αναγράφεται στο κάτω μέρος κάθε εικόνας.

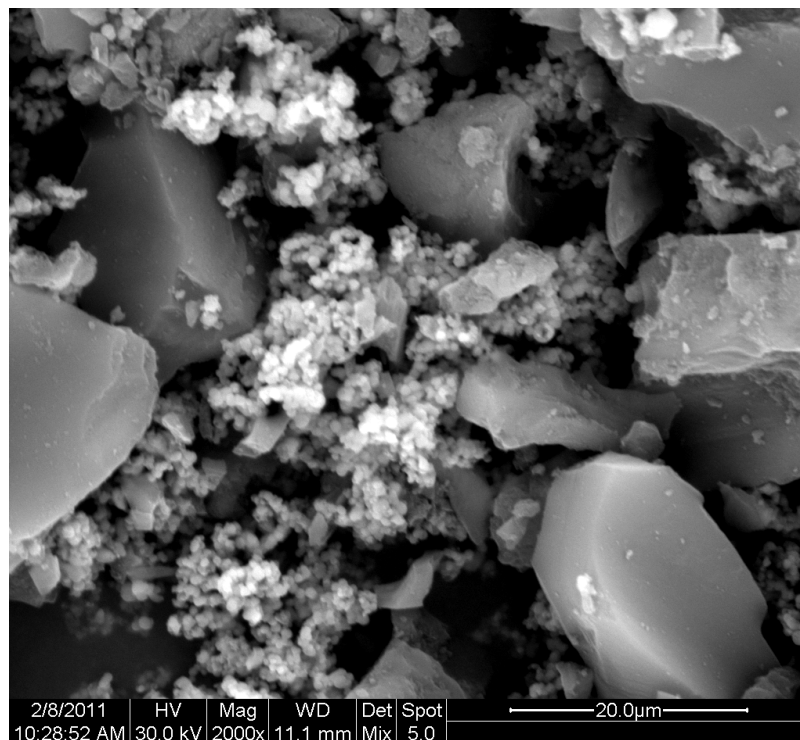
Στις εικόνες SEM που λήφθηκαν, για το συγκεκριμένο προϊόν, στους 110 °C διακρίνεται η ύπαρξη νησίδων καθώς και κρυστάλλων σε διάφορα μεγέθη, που σύμφωνα με την ανάλυση EDAX, αντιστοιχούν οι μεν νησίδες στον μεσοπορώδη άνθρακα και στα στοιχεία Si, O, Al και Na και οι δε ζεολιθικοί κρύσταλλοι σε Si, O, Al και Na. Επίσης, τα στοιχεία Cu και Au προέρχονται από το κέρμα που χρησιμοποιήθηκε ως δειγματοφορέας και από την επιχρύσωση του δείγματος, αντίστοιχα.

Όπως διακρίνεται από τις παρακάτω εικόνες, οι οποίες είναι σε μεγέθυνση από 1000 έως 10000, διακρίνονται νησίδες που αντιστοιχούν στον μεσοπορώδη άνθρακα με μέσο μέγεθος διαστάσεων 16x24 μm, αλλά και κρύσταλλοι που αντιστοιχούν σε ζεόλιθο ZSM-5 με μέσο μέγεθος κρυστάλλων 760 nm. Οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου δεν έχουν την χαρακτηριστική πρισματική μορφή αλλά διακρίνονται συσσωματώματα με σφαιρική δομή.

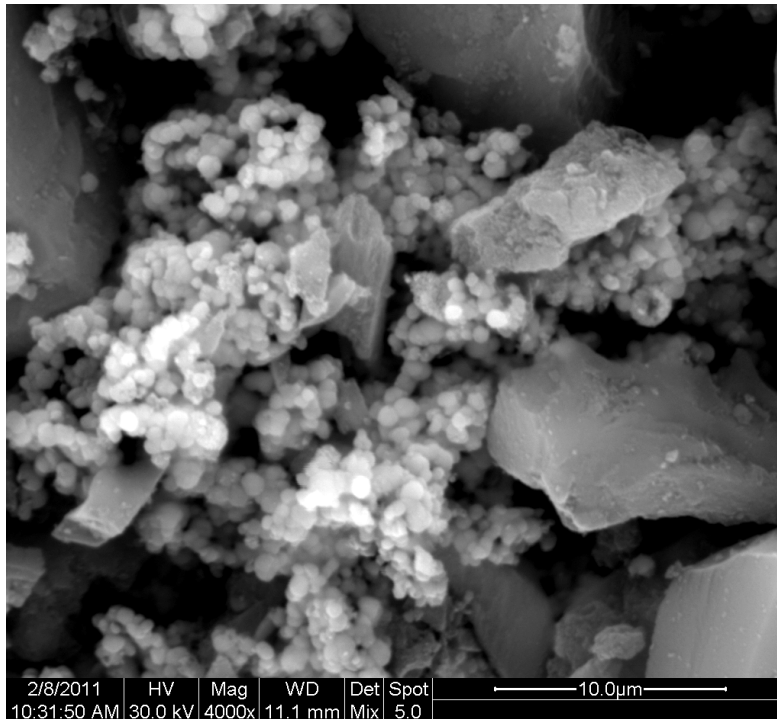
Τα αποτελέσματα επαληθεύονται και από τα αντίστοιχα δεδομένα των αναλύσεων XRD, FT-IR και TG-DTG.



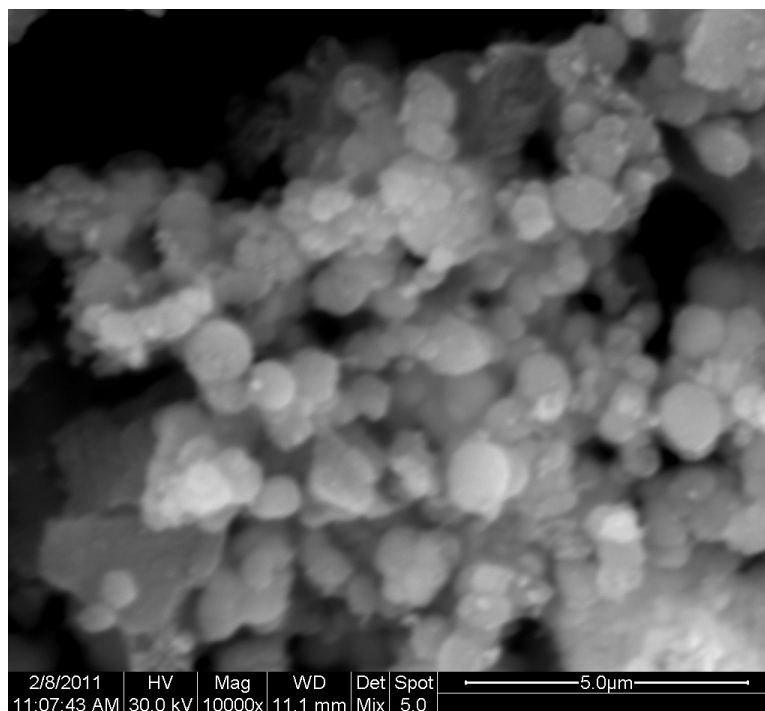
Εικόνα 5.7. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, χωρίς έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x1000).



Εικόνα 5.8. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, χωρίς έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x2000).

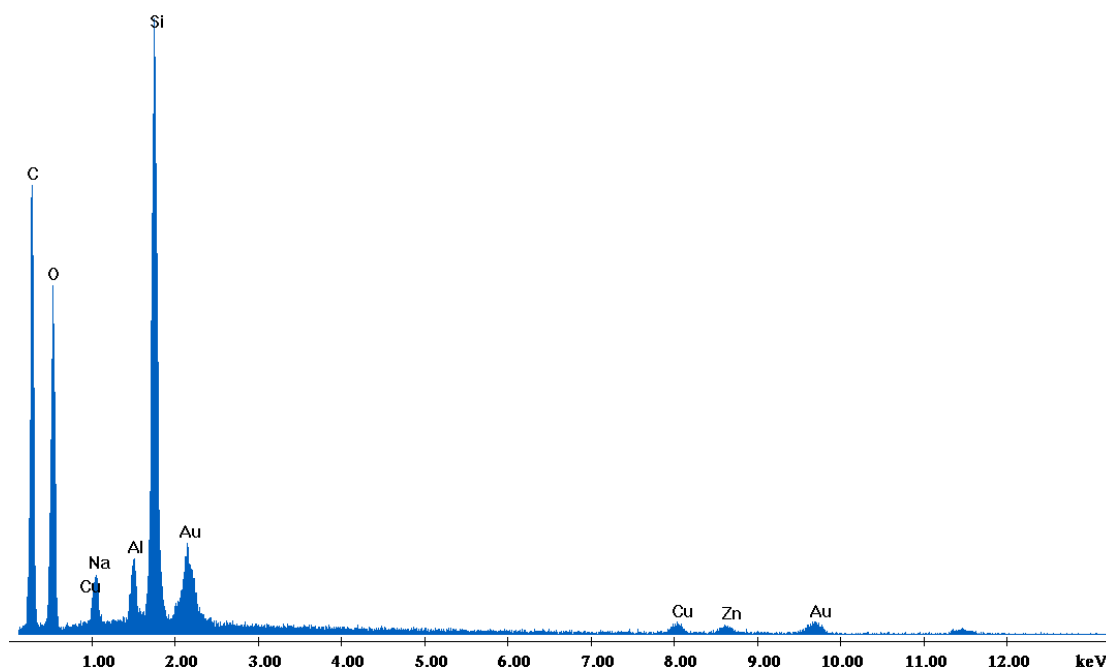


Εικόνα 5.9. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, χωρίς έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x4000).



Εικόνα 5.10. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, χωρίς έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x10000).

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Διάγραμμα 31. Φάσμα EDAX δείγματος που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, χωρίς έψηση στους 550 °C.

Οι παρακάτω εικόνες αναφέρονται στο ίδιο δείγμα που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 4 όπως πριν αλλά μετά από έψησή του υλικού στους 550 °C, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5, στους πόρους μεσοπορώδους άνθρακα σύμφωνα με την αναλογία



Η τάση λειτουργίας του οργάνου ήταν 30 KV και η μεγέθυνση αναγράφεται στο κάτω μέρος κάθε εικόνας.

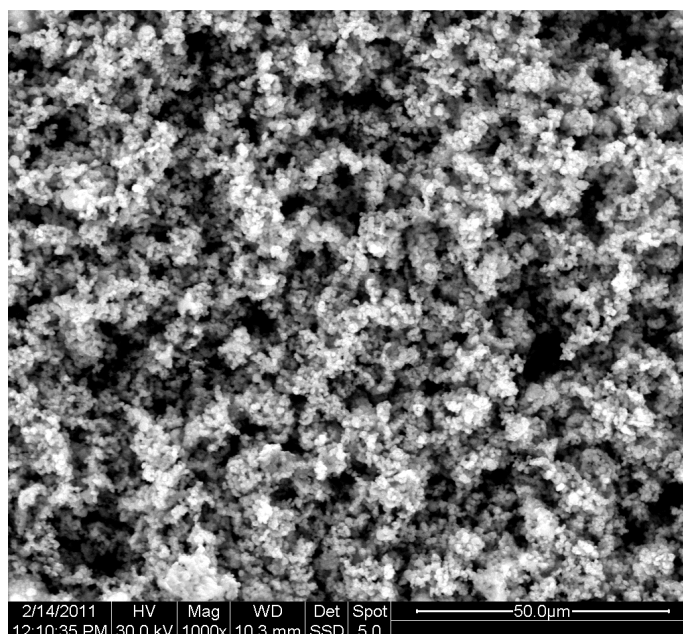
Στις εικόνες SEM που λήφθηκαν, για το συγκεκριμένο προϊόν, στους 550 °C διακρίνεται η ύπαρξη κρυστάλλων ζεόλιθου, που σύμφωνα με την ανάλυση EDAX, αντιστοιχούν στα στοιχεία Si, O, Al, Zn και Na τα οποία προέρχονται από τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης, τα στοιχεία Cu και Au

προέρχονται από το κέρμα που χρησιμοποιήθηκε ως δειγματοφορέας και από την επιχρύσωση του δείγματος, αντίστοιχα.

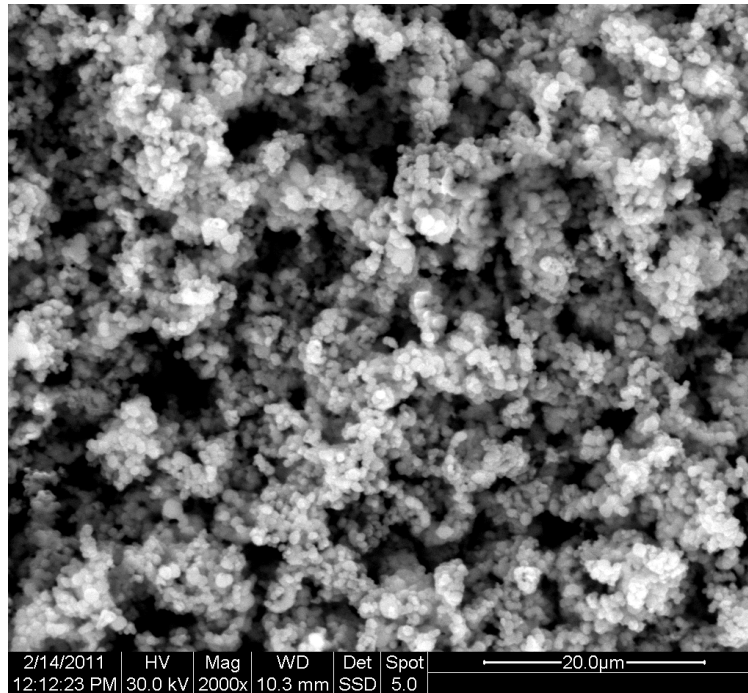
Διαπιστώνεται η απουσία άνθρακα λόγω της καύσης του μετά την έψηση του δείγματος στους 550 °C στην ατμόσφαιρα.

Όπως φαίνεται από τις παρακάτω εικόνες, οι οποίες είναι σε μεγέθυνση από 1000 έως 8000, διακρίνονται κρύσταλλοι που αντιστοιχούν σε ζεόλιθο ZSM-5 με μέσο μέγεθος κρυστάλλων 760 nm. Οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου δεν έχουν την χαρακτηριστική πρισματική μορφή αλλά διακρίνονται συσσωματώματα με σφαιρική δομή και επιβεβαιώνουν τον επιτυχή σχηματισμό του ζεόλιθου στο συγκεκριμένο πείραμα.

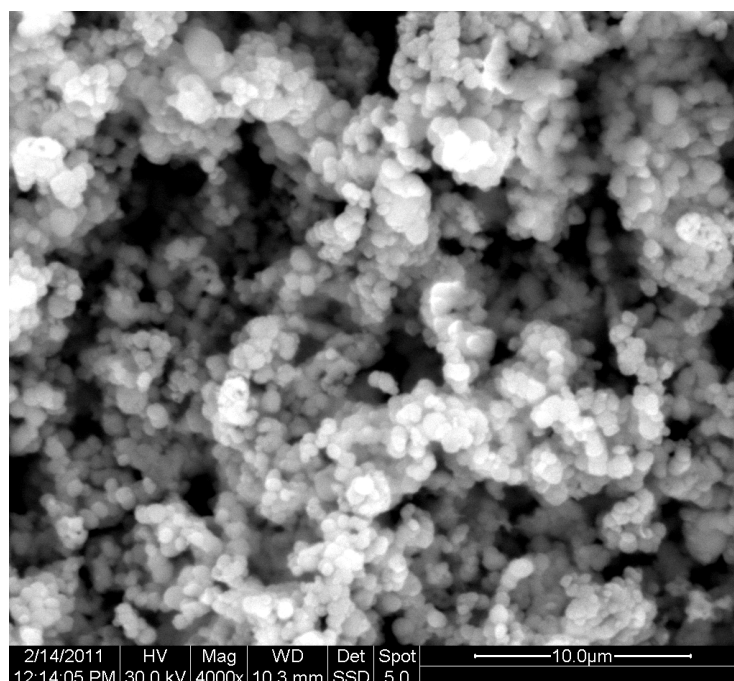
Τα αποτελέσματα επαληθεύονται και από τα αντίστοιχα δεδομένα των αναλύσεων XRD, FT-IR και TG-DTG.



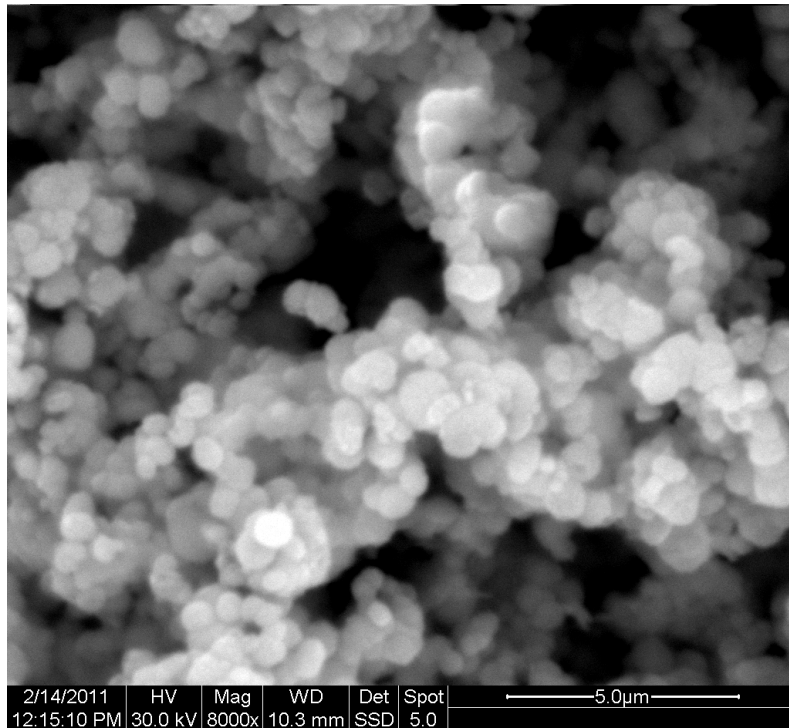
Εικόνα 5.11. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x1000).



Εικόνα 5.12. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x2000).



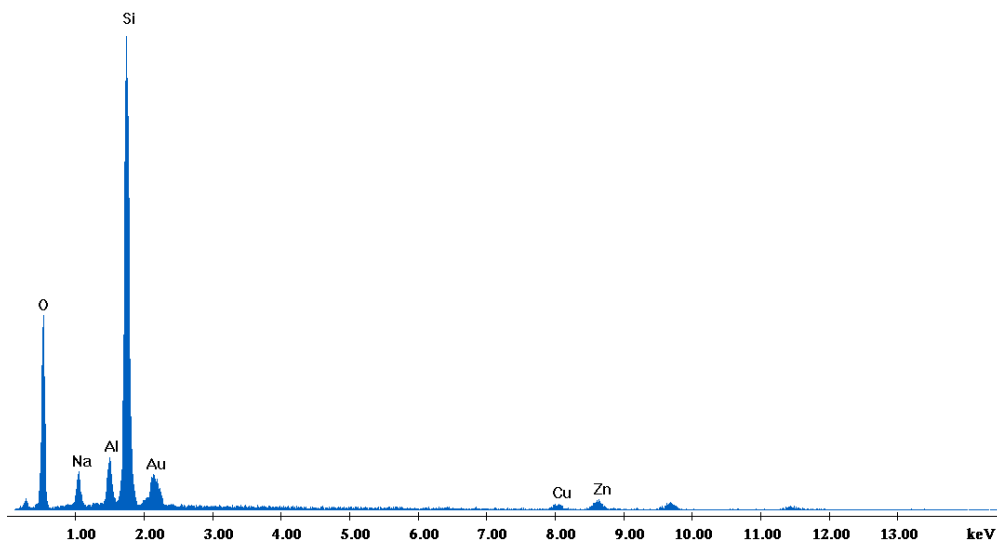
Εικόνα 5.13. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x4000).



Εικόνα 5.14. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x1000).

C:\EDS\USRIKordatos\Afroditi_14022011_edax\Kat10_C_550_spot_002.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Διάγραμμα 32. Φάσμα EDAX δείγματος που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 4, μετά από έψηση στους 550 °C.

Οι παρακάτω εικόνες αναφέρονται σε δείγμα που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία 2, κατά την οποία γίνεται σύνθεση ζεόλιθου ZSM-5 σύμφωνα με την αναλογία



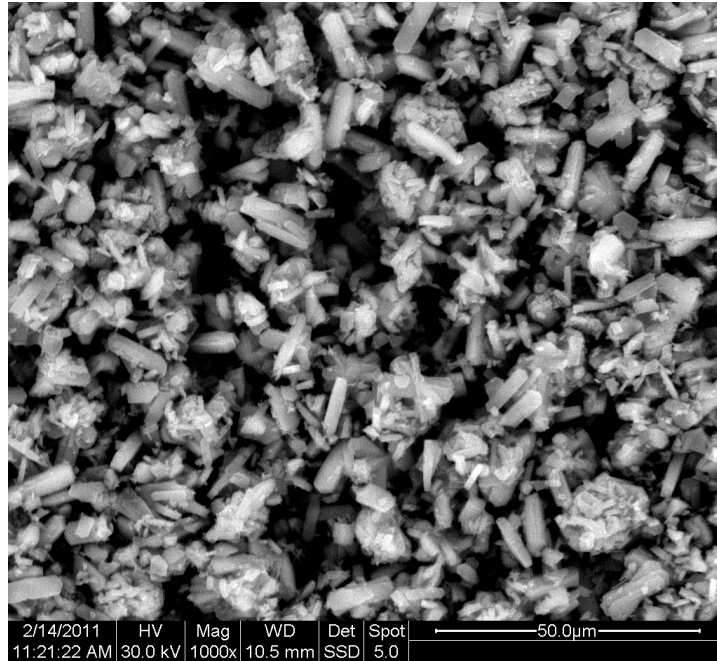
Η τάση λειτουργίας του οργάνου ήταν 30 KV και η μεγέθυνση αναγράφεται στο κάτω μέρος κάθε εικόνας.

Στις εικόνες SEM που λήφθηκαν, για το συγκεκριμένο προϊόν, στους 550 °C διακρίνεται η ύπαρξη κρυστάλλων ζεόλιθου, που σύμφωνα με την ανάλυση EDAX, αντιστοιχούν στα στοιχεία Si, O και Al τα οποία προέρχονται από τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν.

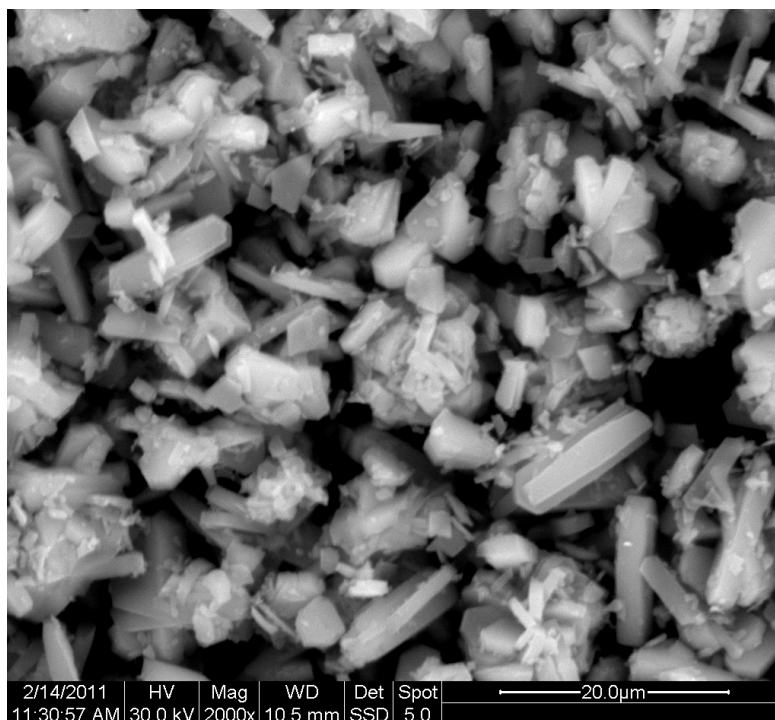
Όπως φαίνεται από τις παρακάτω εικόνες, οι οποίες είναι σε μεγέθυνση από 1000 έως 16000, διακρίνονται κρύσταλλοι που αντιστοιχούν σε ζεόλιθο ZSM-5. Μερικοί από αυτούς εμφανίζουν την χαρακτηριστική πρισματική δομή του ζεόλιθου ZSM-5 με μέσο μέγεθος κρυστάλλων 12,2 μm

και επιβεβαιώνουν τον επιτυχή σχηματισμό του στο συγκεκριμένο πείραμα.

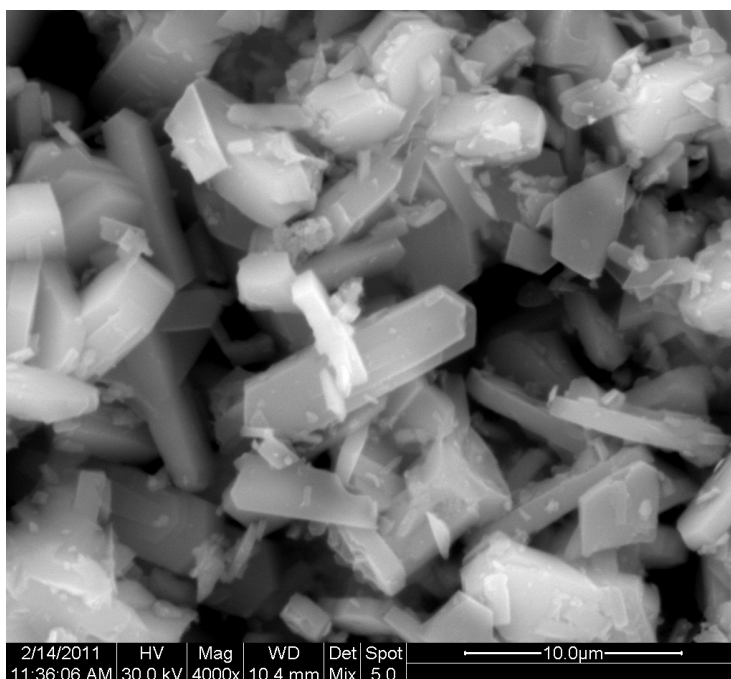
Τα αποτελέσματα επαληθεύονται και από τα δεδομένα των αναλύσεων XRD, FT-IR και TG-DTG.



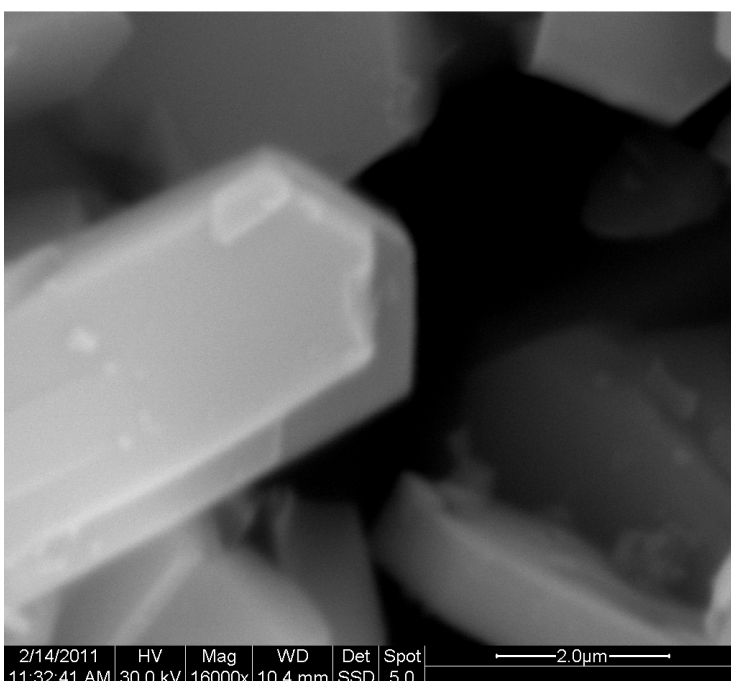
Εικόνα 5.15. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x1000).



Εικόνα 5.16. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x2000).

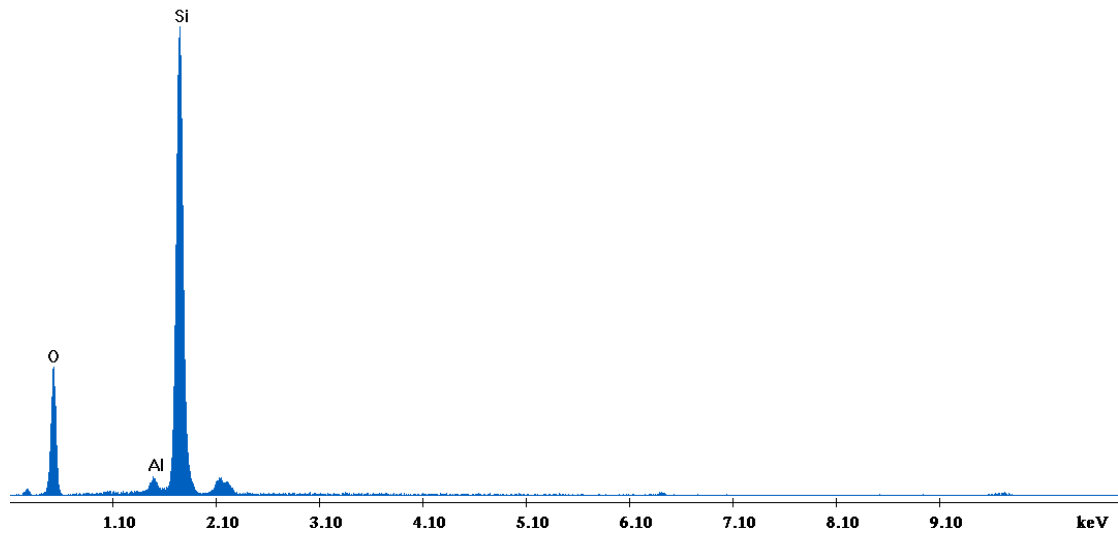


Εικόνα 5.17. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x4000).



Εικόνα 5.18. Δείγμα που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, μετά από έψηση στους 550 °C (μεγέθυνση x16000).

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Διάγραμμα 33. Φάσμα EDAX δείγματος που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία 2, μετά από έψηση στους 550 °C.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση νανοκρυσταλλικού ζεόλιθου τύπου ZSM-5, χρησιμοποιώντας ως μήτρα σύνθεσης μεσοπορώδη ενεργό άνθρακα. Τα αποτελέσματα της μελέτης οδήγησαν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ακολούθησε υδροθερμική κατεργασία πρώτων υλών με χρήση αυτοκλείστου για την επιτυχή σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 με ή χωρίς την παρουσία μεσοπορώδους ενεργού άνθρακα.
- Για την σύνθεση του ζεόλιθου χρησιμοποιήθηκαν 2 διαφορετικές μοριακές αναλογίες αντιδρώντων. Η ταυτοποίηση της ύπαρξης του ζεόλιθου έγινε με μία σειρά φυσικών μεθόδων ανάλυσης όπως XRD, TG-DTG, SEM και FT-IR.
- Τα αποτελέσματα των φυσικών μεθόδων ανάλυσης έδειξαν ότι η μοριακή αναλογία αντιδρώντων



οδηγεί σε σχηματισμό ζεόλιθου ZSM-5 μόνο όταν η αντίδραση γίνεται απουσία του μεσοπορώδους ενεργού άνθρακα, ενώ με την παρουσία του ενεργού άνθρακα δεν σχηματίζεται ζεόλιθος. Οι ζεόλιθοι που παρασκευάζονται με την συγκεκριμένη μοριακή αναλογία εμφανίζουν την χαρακτηριστική πρισματική δομή του ζεόλιθου ZSM-5 με μέσο μέγεθος κρυστάλλων 12,2 μm.

- Επίσης, στα πειράματα που διεξήχθησαν ακολουθώντας την μοριακή αναλογία αντιδρώντων



οι αναλύσεις έδειξαν τον επιτυχή σχηματισμό ζεόλιθου ZSM-5 ακόμη και όταν η αντίδραση γίνεται παρουσία του μεσοπορώδους ενεργού άνθρακα. Δηλαδή όσο αυξάνει η ποσότητα του NaOH τόσο πιο εύκολη γίνεται η σύνθεση του ζεόλιθου παρουσία ή μη μεσοπορώδους άνθρακα. Οι ζεόλιθοι που παρασκευάζονται με την συγκεκριμένη μοριακή αναλογία, παρουσία μεσοπορώδους ενεργού άνθρακα, δεν έχουν

πρισματική μορφή αλλά διακρίνονται συσσωματώματα κρυστάλλων που αντιστοιχούν σε ζεόλιθο ZSM-5 με μέσο μέγεθος κρυστάλλων 760 nm.

- Ο επιτυχής σχηματισμός νανοκρυσταλλικού ζεόλιθου επαληθεύεται τόσο μέσω της ανάλυσης των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης όσο και με τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα, στα οποία παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου ZSM-5 οι οποίες εμφανίζονται πιο πλατιές κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη νανοκρυσταλλικού υλικού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Προχωρημένη ανόργανη χημεία, εργαστηριακές ασκήσεις, Μ.Οξενκιουν-Πετροπούλου Αθήνα 2000
2. Ειδικά κεφάλαια ανόργανης χημείας, Μ.Μπεάζη –Κατσιώτη, Αθήνα 2004
3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός Σύνθετων υλικών νανοσωλήνων του άνθρακα ζεόλιθου ZSM-5 , Λίντα Ρόντο Αθήνα Ιούνιος 2007 (Διπλωματική)
4. Ν.Μόσχοβος , Τυπολόγος, Μάιος 2005
5. Συνθετικοί ζεόλιθοι, σύνθεση, δομή, χρήση, Δ.Παπανικολάου Αθήνα 1998
6. www.naturalzeolites.com
7. [7.www.pnas.org/cgi/content/full/96/7/347/](http://www.pnas.org/cgi/content/full/96/7/347/)
8. Σύνθεση μεμβρανών Φωγιασίτη σε υποστρώματα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και μελέτη της χρήσεις αυτών σε διαχωρισμούς αερίων μειγμάτων, Ι. Γιαννακόπουλος, Πάτρα Μάρτιος 2008
9. Διδακτορική διατριβή Αννα Δεδούζη, Θεσσαλονίκη 2009
10. Φασματομετρικοί μέθοδοι Μ.Οξενκιουν Πετροπούλου Αθήνα 2006

11. Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Αθηνά Παππά επ. καθηγήτρια ΕΜΠ
12. Απομάκρυνση υδραργύρου από απαέρια καύσης με χρήση ενεργών ανθράκων. Ειρήνη Σ. Διαμαντοπούλου διπλωματούχου Χημ. Μηχανικού διδακτορική διατριβή. Θεσσαλονίκη 2009
13. Μελέτη ρόφησης Θορίου από ενεργούς άνθρακες προερχόμενους από γεωργικά παραπροϊόντα. Εμμανουήλ Γ. Κακάρογλου, Αθήνα Φεβρουάριος 2001.
14. Υλικά εργαστηριακές ασκήσεις, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2006
15. Synthesis of highly mesoporous carbon pellets from carbon black and polymer binder by chemical activation». Zhongren Yue, James Economy. 2006 www.sciencedirect.com
16. «Παρασκευή και ιδιότητες ζεόλιθου» από τον εργαστηριακό οδηγό «Διαδικασίες παραγωγής νέων ανόργανων υλικών» Αθήνα 2010.
17. «Carbon nanotube template growth of nano-crystalline ZSM-5 and zeolites» K. Tang and al. 2005 www.sciencedirect.com
18. Zeolites by confined space synthesis- characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ -MAS NMR spectroscopy. Claus J.H.Jacobsen and al. 2000.

19.M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, fourth ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.

20.Flanigen EM, Khatami H, Shymanski HA (1971) Adv Chem Ser 101:201