

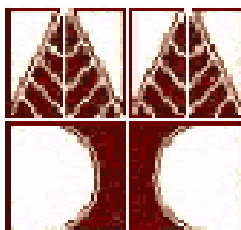
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ZSM-5

ΕΛΠΙΝΙΚΗ Π. ΠΑΝΑΓΗ

Απρίλιος 2008



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΛΠΙΝΙΚΗ Π. ΠΑΝΑΓΗ

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) **Επικ. Καθ. Ιωάννης Πασχαλίδης:** εσωτερικό μέλος (πρόεδρος)
- 2) **Καθ. Άγγελος Μ. Ευσταθίου:** εσωτερικό μέλος
- 3) **Καθ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης:** εσωτερικό μέλος (ερευνητικός σύμβουλος)
- 4) **Καθ. Φίλιππος Πομώνης:** εξωτερικό μέλος
- 5) **Αναπ. Καθ. Ιωάννης Γιαπιντζάκης:** εξωτερικό μέλος

Απρίλιος 2008

*Στους γονείς μου,
και στο σύζυγο μου, Κύπρο.*

**ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο των Πορωδών Υλικών, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Χάρη Ρ. Θεοχάρη, (Σεπτέμβριος 2003 –Απρίλιος 2008).

Οι μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) έγιναν στο Γενικό Χημείο του Κράτους στην Κύπρο από την κ. Μαρία Αυξεντίου.

Οι μετρήσεις προσδιορισμού μετάλλων με την τεχνική ICP-MS έγιναν επίσης στο Γενικό Χημείο του Κράτους στην Κύπρο από την κ. Νεκταρία Βαρνάβα.

Ημερομηνία.....

Υπογραφή.....

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο της Ομάδας Πορωδών Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Με τη διεκπεραίωση των υποχρεώσεων μου όσον αφορά την παρούσα διδακτορική διατριβή νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποια άτομα για τη στήριξη αλλά και τη βοήθειά τους για την ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου στον τομέα της έρευνας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη. Να τον ευχαριστήσω αρχικά για την ευκαιρία που μου έδωσε για να ασχοληθώ με τον τομέα των Πορωδών Υλικών. Τον ευχαριστώ θερμά για τη στήριξη και την καθοδήγηση που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Για την εμπύχωση που μου έδινε και την πολύτιμη βοήθειά του σε επιστημονικό αλλά και σε προσωπικό επίπεδο. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω που ήταν δίπλα μου ως καθηγητής, αλλά κυρίως ως άνθρωπος και θα ήθελα να γνωρίζει τη μεγάλη εκτίμηση που τρέφω στο πρόσωπό του. Του εύχομαι από καρδιάς υγεία και προσωπική και οικογενειακή ευτυχία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Φίλιππο Πομώνη, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Γιαπιντζάκη του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Παραγωγής, τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου Άγγελο Μ. Ευσταθίου και τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου Ιωάννη Πασχαλίδη για τη συμμετοχή τους στην επιτροπή αξιολόγησης της ερευνητικής μου εργασίας και για τις παρατηρήσεις και υποδείξεις τους για τη βελτίωση της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Μαρία Αυξεντίου για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM στο Γενικό Χημείο του Κράτους και την καλή μου φίλη Νεκταρία Βαρνάβα για την προθυμία και τη βοήθειά της για τις μετρήσεις προσδιορισμού μετάλλων με την τεχνική ICP-MS στο Γενικό Χημείο του Κράτους.

Να ευχαριστήσω τις συμφοιτήτριες μου στην Ομάδα Πορωδών Υλικών για τη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τη φίλη μου Αφροδίτη Τύλληρου για τις συμβουλές, και τη στήριξή της. Να ευχηθώ στην Αφροδίτη και την Ευρούλα που διεκπεραίωσαν τη διδακτορική τους διατριβή καλή συνέχεια και ολόψυχα προσωπική και οικογενειακή ευτυχία. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά

Ευχαριστίες

τη Χριστοθέα Ατσιπά για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε απλόχερα κατά τη διεκπεραίωση της διδακτορικής μου διατριβής. Της εύχομαι καλή συνέχεια και ολόψυχα υγεία και προσωπική και οικογενειακή ευτυχία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συναδέλφους μου για τη στήριξη και κατανόησή τους και ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τη φίλη μου Ζήνα Θεοδώρου για τη στήριξη και βοήθειά της.

Να ευχαριστήσω επίσης τις φίλες μου για τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και για την υπομονή που επέδειξαν.

Ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου για την αγάπη, τη συμπαράσταση, την κατανόηση και για τόσα άλλα που μου προσέφεραν απλόχερα. Σας ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου και σας αγαπώ πολύ.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στο σύζυγο μου Κύπρο για την ανεκτίμητη βοήθεια και συμπαράστασή του όλα αυτά τα χρόνια για τη διεκπεραίωση της διδακτορικής αυτής διατριβής. Πάντοτε ήταν δίπλα μου και με στήριζε, με βοηθούσε σε ό,τι χρειαζόμουν. Σε ευχαριστώ πολύ για όλα και κυρίως για την αγάπη και την υπομονή σου. Σε αγαπώ πολύ!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε μελέτη και χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων δειγμάτων του ζεόλιθου ZSM-5. Η έρευνα αυτή εστιάζεται κυρίως στην κατανόηση της ασυνήθιστης συμπεριφοράς προσρόφησης δειγμάτων ζεόλιθου ZSM-5 και συγκεκριμένα στην παρουσία του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις (P/P_0 : 0,2-0,4) ο οποίος δεν μπορεί να οφείλεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης.

Στα πλαίσια της έρευνας των ιδιοτήτων των ζεολίθων ZSM-5 μελετήθηκαν, η αναλογία Si/Al στη δομή του ζεόλιθου, η διαδικασία ιονανταλλαγής, η διαδικασία πύρωσης και η θερμοκρασία απαέρωσης των δειγμάτων. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση του pH του διαλύματος και της προσθήκης οξέων στις ιδιότητες των ζεολίθων. Τέλος, μελετήθηκε η καταλυτική ιδιότητα των ζεολίθων Na-ZSM-5 κατά την οξείδωση της βενζαλδεΰδης και η επίδραση της αντίδρασης αυτής στις ιδιότητές τους.

Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση της αναλογίας Si/Al (Si/Al: 80, 120 και >1000) του δείγματος Na-ZSM-5 η οποία κατέχει πολύ σημαντικό ρόλο δομή του ζεόλιθου. Λόγω της παρουσίας της μήτρας στη δομή των ζεολίθων (διαφορετική σε κάθε αναλογία Si/Al), πραγματοποιείται πύρωση των δειγμάτων πριν από κάθε διαδικασία. Σημαντικό συμπέρασμα των πειραμάτων αυτών, είναι η παρουσία βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στα δείγματα Na-ZSM-5 (Si/Al:120 και >1000) σε αντίθεση με το δείγμα Na-ZSM-5 (Si/Al:80). Ο βρόχος αυτός γίνεται εντονότερος μειώνοντας την περιεκτικότητα του ζεόλιθου σε αργίλιο.

Η εμφάνιση του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, αποδίδεται σε τοπικές αλλαγές στο σχήμα του πόρου και σε αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται και κατ' επέκταση στην αλληλεπίδρασή της με τα τοιχώματα των πόρων. Ο βρόχος αυτός επηρεάζεται από την ύπαρξη ενεργών κέντρων προσρόφησης, τα οποία σχετίζονται μεταξύ άλλων, με την παρουσία σφαλμάτων.

Σημαντική μελέτη στις ιδιότητες των ζεολίθων ήταν ο έλεγχος της επίδρασης της ιονανταλλαγής. Για τη μελέτη αυτή αρχικά εξετάστηκαν διαφορετικοί τρόποι αώρησης όπως επίσης και ανταλλαγή ιόντων στον ζεόλιθο H-ZSM-5 (Si/Al:120) αντί στον Na-ZSM-5 (Si/Al:120).

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος (NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , V^{5+}) στις ιδιότητες των ζεολίθων. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της συγκέντρωσης του

διαλύματος ιονανταλλαγής, του χρόνου παραμονής του ζεόλιθου με το διάλυμα και η επίδραση του υποκαταστάτη του άλατος που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής.

Επιπρόσθετα, με τις υπόλοιπες μελέτες έγινε έλεγχος της επίδρασης των διαδικασιών πύρωσης των υπό μελέτη δειγμάτων όπως επίσης και της θερμοκρασίας απαέρωσης τους κατά τη διαδικασία της ισοθερμικής προσρόφησης.

Σημαντικό συμπέρασμα των πιο πάνω πειραμάτων είναι ότι το σχήμα και η ύπαρξη του βρόχου υστέρησης όπως επίσης η κλίση των ισοθέμων προσρόφησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, επηρεάζονται τόσο από τη φύση του ανταλλάξιμου ιόντος όσο από τις διαδικασίες πύρωσης και τη θερμοκρασία απαέρωσης των δειγμάτων. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές στις θερμικές μεταβολές των δειγμάτων που οφείλονται στη διαφορετική σφαίρα ενυδάτωσης των ιόντων λόγω της δημιουργίας διαφορετικών συμπλόκων.

Μελετήθηκε επίσης, η επίδραση του pH σε ζεόλιθους Na-ZSM-5 όπου διαπιστώθηκε η πρόκληση αποπυρίτωσης και απαργιλίωσης στη δομή τους σε ψηλά και σε χαμηλά pH αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, έγινε μελέτη της επίδρασης της προσθήκης των οξέων HCl, H₂SO₄ και CH₃COOH στους ζεόλιθους Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) ελέγχοντας τη συγκέντρωση του οξέος και το χρόνο παραμονής με το ζεολιθικό δείγμα. Στα πειράματα με CH₃COOH μελετήθηκε επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας (100°C). Κατά την προσθήκη οξέων προκαλείται απαργιλίωση στους ζεόλιθους. Στην περίπτωση της προσθήκης του CH₃COOH, επηρεάζονται περισσότερο οι ιδιότητες του ζεόλιθου λόγω της δημιουργίας του δυσδιάλυτου (CH₃COO)₃Al.

Τέλος, έγινε μελέτη της καταλυτικής ιδιότητας των ζεολίθων Na-ZSM-5 κατά την οξείδωση της βενζαλδεΐδης και της επίδρασης της αντίδρασης στις ιδιότητές τους. Κατά τη μελέτη αυτή, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επίδρασης της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα βενζαλδεΐδης/Μεθανόλης (0, 10, 50, 90 και 100%), όπως επίσης και της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Από τα πειράματα που διεξήχθησαν διαπιστώθηκε ότι η βενζαλδεΐδη παρουσία ζεολίθων οξειδώνεται σχηματίζοντας βενζοϊκό οξύ γεγονός που επηρεάζει τις ιδιότητες των ζεολίθων. Ο σχηματισμός του βενζοϊκού οξέος ενισχύεται με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης και αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

ABSTRACT

The present PhD thesis involved the study and characterization of the properties of zeolite ZSM-5 samples. This study was mainly focused in understanding the unusual sorptive behaviour of zeolite ZSM-5 samples, more specifically in the occurrence of hysteresis loop at low partial pressure (P/P_0 : 0,2-0,4) which could not be attributed to capillary condensation.

Properties such as the Si/Al ratio in the zeolite's structure, the ion-exchange procedure, the calcination step and the outgassing temperature were studied. The effect of the solution's pH and the addition of acids to the properties of zeolites were also examined. Finally, the catalytic property of zeolites Na-ZSM-5 in the oxidation of benzaldehyde and the effect of the reaction in their properties were investigated.

The effect of the Si/Al ratio (Si/Al: 80, 120 and >1000) of the sample Na-ZSM-5 was studied, which has significant role in its structure. Due to the presence of a template in the zeolite's structure (different in each Si/Al ratio), the calcination step was carried out prior to each procedure. From these experiments it was concluded that a hysteresis loop occurred at low partial pressure in the samples of Na-ZSM-5 (Si/Al:120 and >1000), in contrast to the sample Na-ZSM-5 (Si/Al:80), which was becoming more intense by decreasing the aluminium content in the zeolite.

The occurrence of hysteresis loop at low partial pressure is attributed to localised changes in the shape of the pore, the nature of the reorganisation of the adsorbed phase as to the way it accumulates and its interaction with the pore walls. This loop is influenced by the existence of adsorption energy sites, which are associated with the occurrence of defects, among others.

The effect of the procedure of ion-exchange was important in studying the properties of zeolites. Primarily different ways of floatation were examined as well as the ion-exchange in zeolite H-ZSM-5 (Si/Al:120) instead of zeolite Na-ZSM-5 (Si/Al:120). The influence of the nature of the exchangeable ion (NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , V^{5+}) in the zeolites' properties was also studied, as well as the concentration of the ion-exchanging solution, the aging of zeolites with the solution and the effect of the salt ligand which constitutes the ion-exchanging solution.

Furthermore, an investigation was carried out concerning the influence of the samples' calcination step as well as their outgassing temperature to the procedure of the isothermal sorption.

Abstract

An important conclusion drawn from the above experiments was that the shape and the occurrence of hysteresis loop at low partial pressure are influenced by the nature of the exchangeable ion, the calcination step and the outgassing temperature. Small differences were observed in the thermal behaviour of the samples which were attributed to a different hydration sphere of the ions due to the creation of different complexes.

The influence of the pH on the zeolites Na-ZSM-5 was also studied, where desilication and dealumination in their structure was noticed at high and low pH accordingly.

Moreover, an investigation of the influence of the addition of the HCl, H₂SO₄ and CH₃COOH acids at zeolites Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) was carried out by controlling the concentration of the acid and reaction time with the zeolites sample. In the experiments with CH₃COOH acid the effect of the temperature (100°C) was also studied. By adding any acid, dealumination at the zeolites was caused. In the case of the addition of CH₃COOH, the properties of zeolites were further influenced because of the creation of the insoluble (CH₃COO)₃Al.

Finally, the catalytic property of zeolites Na-ZSM-5 during the oxidation of benzaldehyde and the effect of the reaction in their properties was studied. During this, the influence of benzaldehyde's content in the mixture of benzaldehyde/methanol (0, 10, 50, 90 και 100%), as well as the temperature of the reaction was examined. From the experiments that were accomplished it was confirmed that benzaldehyde in the presence of zeolites is oxidised producing benzoic acid, which in fact influences the properties of zeolites. The production of benzoic acid was enhanced by increasing the benzaldehyde content in the mixture of benzaldehyde/methanol and by increasing the temperature of the reaction.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	1
ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	
1.1 Πορώδη Υλικά	4
1.1.1 <i>Γενικά</i>	4
1.1.2 <i>Ζεόλιθοι</i>	5
1.1.2.1 <i>Γενικά</i>	5
1.1.2.2 <i>Δομή των ζεολίθων</i>	7
1.1.2.3 <i>Ζεόλιθοι ZSM-5</i>	10
1.2 Σύνθεση Ζεολίθων	11
1.2.1 <i>Μετατροπή ξηρών πηκτωμάτων (Dry-gel)</i>	14
1.2.2 <i>Επίστρωση με κολλοειδή κρύσταλλο</i>	15
1.2.3 <i>Άλλες τεχνικές</i>	16
1.2.4 <i>Ο ρόλος της μήτρας στη σύνθεση των ζεολίθων</i>	17
1.3 Ιδιότητες και εφαρμογές των ζεολίθων	23
1.3.1 <i>Γενικά</i>	23
1.3.2 <i>Καταλυτική ικανότητα ζεολίθων</i>	27
1.3.2.1 <i>Μετατροπές ζεολίθων για βελτιστοποίηση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων</i>	32
1.3.2.1.1 <i>Ιονανταλλαγή στους Ζεόλιθους</i>	34
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1 Γενικά	54
2.2 Σημασία της αναλογίας Si/Al στη χημεία των ζεολίθων	54
2.3 Οξύτητα των ζεολίθων	55
2.4 Μετατροπές ζεολίθων προς αύξηση του πορώδους τους	60
2.4.1 <i>Αποπυρίτωση (Desilication) Ζεολίθων</i>	60
2.4.2 <i>Απαργιλίωση (Dealumination) Ζεολίθων</i>	65

2.5	Φυσική Προσρόφηση αερίων	70
2.5.1	Ισόθερμες Προσρόφησης	71
2.5.1.1	<i>Υστέρηση ισοθέρμου</i>	72
2.5.1.2	<i>Τριχοειδής Συμπύκνωση</i>	74
2.5.1.3	<i>Μικροπορώδη Υλικά</i>	77
2.5.1.4	<i>Ανώμαλη προσρόφηση N₂, σε δείγματα MFI Ζεολίθων</i>	78
2.5.2	Γραφικές σύγκρισης t-plots	84
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
3.1	Μελέτη ιδιοτήτων του ζεολίθου Na⁺-ZSM-5	91
3.1.1	<i>Επίδραση της αναλογίας Si/Al του ζεολίθου Na⁺-ZSM-5</i>	91
3.1.2	<i>Επίδραση ιονανταλλαγής στα δείγματα ζεολίθου Na⁺-ZSM-5</i>	91
3.1.2.1	<i>Τρόποι ιονανταλλαγής</i>	91
3.1.2.2	<i>Φύση του ανταλλάξιμου ιόντος</i>	93
3.1.2.3	<i>Επίδραση συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής</i>	93
3.1.2.4	<i>Επίδραση υποκαταστάτη του άλατος που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής</i>	93
3.1.2.5	<i>Επίδραση του χρόνου παραμονής του ζεολίθου στο διάλυμα ιονανταλλαγής</i>	94
3.1.3	<i>Επίδραση διαδικασιών πύρωσης</i>	94
3.1.4	<i>Επίδραση του pH</i>	94
3.1.5	<i>Επίδραση οξέος στα δείγματα των ζεολίθων</i>	94
3.1.6	<i>Μελέτη της καταλυτικής ιδιότητας των ζεολίθων Na⁺-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120), και κυρίως της συμπεριφοράς τους μετά από αντίδραση βενζαλδεϋδης και Μεθανόλης.</i>	96
3.2	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός	97
3.2.1	<i>Ισοθερμική Προσρόφηση N₂</i>	97
3.1.2	<i>Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)</i>	97
3.1.2	<i>Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)</i>	97
3.1.4	<i>Τεχνικές Θερμικών Αναλύσεων</i>	98
3.1.4.1	<i>Τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) και Τεχνική Διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (DTG)</i>	98
3.2.4.2	<i>Τεχνική Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)</i>	98

3.2.5	<i>ICP-MS</i>	98
3.2.6	<i>Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Φασματοσκοπία Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Analysis, SEM-EDS)</i>	99
3.2.7	<i>Ογκομετρική μέθοδος</i>	100
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3	101
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5		
4.1	<i>Έλεγχος προσβάσιμων H⁺ και OH⁻ στη δομή του ζεόλιθου Na-ZSM-5</i>	103
4.2	<i>Επίδραση της αναλογίας Si/Al της δομής του ζεόλιθου Na-ZSM-5</i>	104
4.3	<i>Επίδραση ιονανταλλαγής στα δείγματα ζεόλιθου Na⁺-ZSM-5</i>	110
4.3.1	<i>Τρόποι ιονανταλλαγής</i>	111
4.3.2	<i>Φύση του ανταλλάξιμου ιόντος</i>	114
4.3.3	<i>Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής</i>	133
4.3.4	<i>Επίδραση του υποκαταστάτη του άλατος που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής</i>	138
4.3.5	<i>Επίδραση του χρόνου παραμονής του ζεόλιθου με το διάλυμα ιονανταλλαγής</i>	141
4.4	<i>Επίδραση των διαδικασιών πύρωσης στα δείγματα των ζεολίθων</i>	144
4.5	<i>Επίδραση της θερμοκρασίας απαέρωσης στα δείγματα των ζεολίθων</i>	148
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4	153
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5		
5.1	<i>Επίδραση του pH στις ιδιότητες του ζεόλιθου Na-ZSM-5</i>	156
5.2	<i>Επίδραση του pH στις ροφητικές ιδιότητες δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή</i>	173
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5	176

	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΟΞΕΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5	
6.1	Επίδραση της προσθήκης οξέων στις ιδιότητες ζεολίθων Na-ZSM-5	178
6.2	Επίδραση της προσθήκης οξέων στις ιδιότητες ζεολίθων Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120)	189
6.3	Επίδραση της προσθήκης CH ₃ COOH στις ιδιότητες των πυρωμένων ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120)	192
6.3.1	<i>Επίδραση του χρόνου παραμονής του οξέος με τους ζεόλιθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120)</i>	192
6.3.2	<i>Επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος κατά την προσθήκη του τους ζεόλιθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120)</i>	204
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6	213
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5 ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ BENZΑΛΔΕΨΔΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	
7.1	Ταυτοποίηση του προϊόντος που παράγεται μετά την αντίδραση της βενζαλδεΰδης με τον ζεόλιθο	217
7.2	Επίδραση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΰδης στο μίγμα βενζαλδεΰδης/ μεθανόλης κατά την αντίδραση σε δείγματα των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120)	219
7.3	Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση της οξείδωσης της βενζαλδεΰδης	231
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7	241
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	243
	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	246

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
Σχήμα 1.1.1: Βασικότερες δομικές μορφές ζεόλιθων (α) δακτύλιοι, (β) κλουβιά.	7
Σχήμα 1.1.2: Βασική χημική δομή ενός ζεόλιθου.	8
Σχήμα 1.1.3: Δομή καναλιών του ζεόλιθου ZSM-5.	9
Σχήμα 1.1.4: (1) Κρυσταλλική μορφολογία που δείχνει τη σχέση των κύριων αξόνων (a,b,c), (2) τομή του πορώδους, που δείχνει τα ζιγκ-ζαγκ κανάλια στην α-κατεύθυνση, που διασταυρώνονται με τα κάθετα κανάλια στην b-κατεύθυνση, (3) μέρος της κρυσταλλικής δομής, 10-μελής δακτύλιοι στο επίπεδο ac, που δίνουν τα κάθετα κανάλια που φαίνονται στο σχήμα (2), (4) λεπτομέρεια της ατομικής δομής, που απεικονίζει τα ενωμένα τετράεδρα.	9
Σχήμα 1.2.1: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού του ζεολιθικού κρύσταλλου.	12
Σχήμα 1.2.2: Μηχανισμός κατεύθυνσης δομής και ανάπτυξης κρύσταλλου στη σύνθεση του TPA-Si-ZSM-5.	18
Σχήμα 1.3.1: Σχηματική απεικόνιση του εκλεκτικού περάσματος των κατιόντων Li^+ από τον ZSM-5 στον ηλεκτρολύτη σύνθετου πολυμερούς PEO-LiClO ₄ - ZSM-5.	27
Σχήμα 1.3.2: (α) Προσρόφηση προπανίου στο όξινο κέντρο του ζεόλιθου, (β) Θερμική καταλυτική διάσπαση προπανίου.	30
Σχήμα 1.3.3: Πιθανές τοποθεσίες δισθενών μεταλλοκατιόντων στον ζεόλιθο ZSM-5: (α) $Z[M(OH)]^{2+}$, (β) $ZM^{2+}Z^-$ και (γ) $Z[MOM]^{2+}Z^-$.	37
Σχήμα 1.3.4: Σύμπλεγμα Na-ZSM-5 με 0, 1, 2, ή 3 μόρια H ₂ O.	38
Σχήμα 1.3.5: Σύμπλεγμα ZSM-5 μετά από ανταλλαγή με ιόντα Ca ή La.	39
Σχήμα 1.3.6: Το μοντέλο για την προσρόφηση νερού στους ζεόλιθους M-ZSM-5.	39
Σχήμα 2.3.1: Ισορροπία όξινων περιοχών Brønsted και Lewis.	57
Σχήμα 2.3.2: Αλληλεπίδραση πυριδίνης με το σύμπλεγμα (α) 3T και (β) 5T του ζεολίθου H-ZSM-5, (γ) αλληλεπίδραση πυριδίνης με το μοντέλο ONIOM 46T του ζεολίθου H-ZSM-5, διαμέσου των σιγμοειδών (αριστερά) και κάθετων καναλιών του (δεξιά).	59
Σχήμα 2.4.1: Η επίδραση της αναλογίας Si/Al στην κατεργασία αποπυρίτωσης ζεολίθων MFI με διάλυμα NaOH, και ο σχετικός μηχανισμός του σχηματισμού των πόρων.	61

- Σχήμα 2.4.2:** Κατεργασία μετά τη σύνθεση για δημιουργία μεσοπορώδους: 62
αποπυρίτωση μετά από κατεργασία με αλκαλικό διάλυμα.
- Σχήμα 2.4.3:** Μικρογραφία SEM που απεικονίζει την υπερβολική διάλυση του 63
ZSM-5 μετά από αλκαλική διαδικασία με Na_2CO_3 .
- Σχήμα 2.4.4:** (α) Μικρογραφία SEM των κρυστάλλων του ZSM-5 και (β) 64
Μικρογραφίες SEM-EDX του ZSM-5 χωρίς κατεργασία και μετά από αλκαλική
κατεργασία.
- Σχήμα 2.4.5:** Ανάλυση σημείου EDX στον κρύσταλλο του ZSM-5 17 μm μετά από 64
αλκαλική κατεργασία όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4.4.
- Σχήμα 2.4.6:** Προσρόφηση κι εκρόφηση N_2 ισοθέρμων στους 77 K του αρχικού 65
ZSM-5 (□, ■) και του ZSM-5 μετά από αλκαλική κατεργασία (Δ, ▲).
- Σχήμα 2.4.7:** Κατεργασία μετά τη σύνθεση για δημιουργία μεσοπορώδους: 66
απαργιλίωση υπό θερμότητα ή με κατεργασία με οξύ.
- Σχήμα 2.4.8:** Δημιουργία μεσοπόρων: (α) αφαίρεση Al, (β) μετατόπιση Si, (γ) 67
ζεόλιθος με σταθερούς μεσοπόρους. Οι γωνίες των τετραγώνων δηλώνουν τα άτομα
Si του πλέγματος και οι πλευρές τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του
πλέγματος (Si και Al).
- Σχήμα 2.4.9:** Μικρογραφίες TEM αρχικών ζεολίθων (a,b), δείγμα μετά από 69
απαργιλίωση με AHFS (c,d), και δείγμα μετά από θέρμανση (e-g).
- Σχήμα 2.5.1:** Είδη υστέρησης ισοθέρμων προσρόφησης N_2 σε χαμηλές σχετικές 73
πιέσεις.
- Σχήμα 2.5.2:** (α) Ισόθερμες προσρόφησης N_2 τύπου I, II και IV, (β) Ισόθερμες 75
προσρόφησης N_2 : (1) Ισόθερμος τύπου I, (2) Ισόθερμος τύπου II μη πορώδους
προσροφητή, (3,4) Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης ενός πορώδους
προσροφητή.
- Σχήμα 2.5.3:** Πλήρωση των Μεσοπόρων. 76
- Σχήμα 2.5.4:** Κυλινδρικός πόρος με άνοιγμα και στα δύο άκρα. 76
- Σχήμα 2.5.5:** Μεγέθυνση ισοθέρμου προσρόφησης N_2 , στην περιοχή P/P_0 : 0,3-0,7, 77
με έμφαση το φαινόμενο TSE.
- Σχήμα 2.5.6:** Ισόθερμος προσρόφησης N_2 του δείγματος H-ZSM-5. 79
- Σχήμα 2.5.7:** Ισόθερμες προσρόφησης N_2 δειγμάτων H-ZSM-5: (α) πλούσιο σε 81
άτομα Al, (b) χωρίς άτομα Al, (c) δείγμα μετά από απαργιλίωση με AHFS και (d)
δείγμα μετά από θερμική κατεργασία.

Σχήμα 2.5.8: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ : (A) a) SBA-15 A, b) SBA-15 B, c) SBA-15 Γ, (B) ζεόλιθοι ZSM-5: a) συνήθης ZSM-5, b) MZSM-5A, c) MZSM-5B, d) MZSM-5C και (C) δείγματα MZSM-5B: a) πριν την υδροθερμική διαδικασία, μετά την υδροθερμική διαδικασία b) για 24h και c) για 48h.	83
Σχήμα 2.5.9: Γραφικές Σύγκρισης t-plots	85
Σχήμα 2.5.10: Γραφικές X _a – t προσρόφησης N ₂ σε δείγματα σεπιολίτη, μετά από απαέρωση στους A: 100°C, B: 154°C, C: 400°C.	86
Σχήμα 3.1.1 : Διαδικασία Ιονανταλλαγής.	92
Σχήμα 3.1.2 : Διαδικασία επίδρασης οξικού οξέος κάτω από συνθήκες reflux.	95
Σχήμα 4.2.1: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από πύρωση στους 200°C και σε περιβάλλον D ₂ O για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.	103
Σχήμα 4.2.2: (A) Φάσματα FTIR και (B) συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) πριν και μετά την πύρωση.	104
Σχήμα 4.2.3: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) πριν και μετά την πύρωση.	105
Σχήμα 4.2.4: (A) Φάσματα FTIR των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120 και >1000) μετά την πύρωση και (B) απεικόνιση των δομικών υδροξυλίων στη δομή του ζεόλιθου.	106
Σχήμα 4.2.5: Διαγράμματα TGA των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) μετά από πύρωση.	107
Σχήμα 4.2.6: Συγκριτικό διάγραμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) μετά από πύρωση.	107
Σχήμα 4.2.7: Φάσματα XRD των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) και του Σιλικαλίτη-1.	108
Σχήμα 4.2.8: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ των δειγμάτων Na-ZSM-5 με αναλογίες Si/Al: (A) 80, (B) 120 και (Γ) >1000).	109
Σχήμα 4.2.9: Απεικόνιση της ερμηνείας μας για την ύπαρξη του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.	109
Σχήμα 4.3.1: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ του δείγματος NH ₄ -ZSM-5 (Si/Al:120) τρεις συνεχόμενες φορές.	110
Σχήμα 4.3.2: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ των δειγμάτων NH ₄ -ZSM-5 (Si/Al:120) που λήφθηκαν με διαφορετικούς τρόπου αιώρησης: (A) σε ηρεμία 24h, σε R.T, (B) υπό ανάδευση, σε R.T και (Γ) υπό ανάδευση, στους 90°C.	111

Σχήμα 4.3.3: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET δειγμάτων NH ₄ -ZSM-5 (Si/Al:120) που λήφθηκαν με διαφορετικούς τρόπους αιώρησης.	111
Σχήμα 4.3.4: Διαγράμματα DSC (A) των δειγμάτων NH ₄ -ZSM-5 μετά από ανταλλαγή των ιόντων σε ηρεμία σε R.T, υπό ανάδευση σε R.T και υπό ανάδευση στους 90°C και (B) μεγέθυνση του δείγματος NH ₄ -ZSM-5 με ιονανταλλαγή σε ηρεμία σε R.T.	112
Σχήμα 4.3.5: Φάσματα FTIR των δειγμάτων NH ₄ -ZSM-5 μετά από ανταλλαγή των ιόντων σε ηρεμία σε R.T, υπό ανάδευση σε R.T και υπό ανάδευση στους 90°C.	113
Σχήμα 4.3.6: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ των δειγμάτων Cu-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ανταλλαγή των ιόντων Cu ²⁺ στους ζεόλιθους: (A) Na-ZSM-5 και (B) H-ZSM-5.	113
Σχήμα 4.3.7: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ δειγμάτων (A) Na-, NH ₄ -, Ca-, Mn-, Cd-, Ni-, Cr[1]-, Fe-ZSM-5 (Si/Al:120) και (B) Co-, [Cu(NH ₃) ₄]-, Ce-, K-, Cs-ZSM-5 (Si/Al:120).	114
Σχήμα 4.3.8: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET δειγμάτων M-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) όπου M: ανταλλάξιμο ιόν όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3.1.	115
Σχήμα 4.3.9: Φάσματα FTIR, των δειγμάτων Co-, K-, Na-, Cs- και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80).	117
Σχήμα 4.3.10: Διαγράμματα DSC των δειγμάτων Co-, Cs- και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80).	117
Σχήμα 4.3.11: Διαγράμματα TGA των δειγμάτων Co-, K-, Na-, Cs- και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80).	118
Σχήμα 4.3.12: Συγκριτικό διάγραμμα της % απώλειας βάρους των δειγμάτων M-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) όπου M: ανταλλάξιμο ιόν όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3.2.	118
Σχήμα 4.3.13: Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 και 15°C.	119
Σχήμα 4.3.14: Συγκριτικό διάγραμμα επιφανειακής οξύτητας δειγμάτων M-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) όπου M: ανταλλάξιμο ιόν όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3.2.	120
Σχήμα 4.3.15: Φάσματα FTIR των δειγμάτων Cs-, NH ₄ -, Fe- και [Cu(NH ₃) ₄]-ZSM-5 (Si/Al: 120).	121
Σχήμα 4.3.16: Διαγράμματα DSC των δειγμάτων Cs-, NH ₄ -, Fe- και [Cu(NH ₃) ₄]-ZSM-5 (Si/Al: 120).	121

Σχήμα 4.3.17: Φάσματα XRD των δειγμάτων Co-, K-, Na-, Cs- και Cr-ZSM-5 ((A) και (B) Si/Al: 120 και (Γ) 80).	122
Σχήμα 4.3.18: Εικόνες SEM των δειγμάτων (A) Na-ZSM-5 και (B) Ce-ZSM-5 (Si/Al: 120).	123
Σχήμα 4.3.19: Αποτελέσματα από μετρήσεις ICP-MS: (A) συγκέντρωση ιόντων Na^+ , Al^{3+} και Cr^{3+} των δειγμάτων Na-, Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-(Si/Al:120), (B) % απαργιλλίωση και (Γ) συγκέντρωση των ιόντων Cr^{3+} στα δείγματα Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-(Si/Al:120).	124
Σχήμα 4.3.20: Απεικόνιση της ένταξης του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ σε κανάλι και σε γαλαρία της δομής του ζεόλιθου (ευθύγραμμα κανάλια: 5,3 x 5,6 Å, σιγμοειδή κανάλια 5,1 x 5,5 Å).	125
Σχήμα 4.3.21: Φάσματα FTIR των δειγμάτων Na-, Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80).	126
Σχήμα 4.3.22: Διαγράμματα TGA και DSC των δειγμάτων Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80).	126
Σχήμα 4.3.23: Συγκριτικό διαγράμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120, 80).	127
Σχήμα 4.3.24: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120, 80).	128
Σχήμα 4.3.25: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 των δειγμάτων Na-, Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 μετά από πύρωση.	129
Σχήμα 4.3.26: Γραφικές t-plot των δειγμάτων Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 μετά από πύρωση.	129
Σχήμα 4.3.27: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων Na-, Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 μετά από πύρωση.	130
Σχήμα 4.3.28: (A) Φάσματα XRD των δειγμάτων Na-, Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80) και (B) μεγέθυνσή τους στην περιοχή 22-25°.	130
Σχήμα 4.3.29: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 των δειγμάτων V-ZSM-5 (Si/Al: 120) πριν και μετά από πύρωση.	131
Σχήμα 4.3.30: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων V-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) πριν και μετά από πύρωση.	131

- Σχήμα 4.3.31:** Συγκριτικό διάγραμμα του TGA και της παραγώγου TGA των δειγμάτων Cs-, Cr[2]- και V-ZSM-5 (Si/Al: 120). 132
- Σχήμα 4.3.32:** Συγκριτικό διάγραμμα της απώλειας βάρους των δειγμάτων Cs-, Cr[2]- και V-ZSM-5 (Si/Al: 120) από τα αποτελέσματα TGA. 132
- Σχήμα 4.3.33:** Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) του οποίου η ιονανταλλαγή έγινε με διάλυμα ιόντων NH₄⁺ 0,01, 0,1, 1 και 2M. 133
- Σχήμα 4.3.34:** Η συγκέντρωση των ιόντων K⁺ από αποτελέσματα της τεχνικής ICP-MS των δειγμάτων K-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από ιονανταλλαγή τους με διαλύματα συγκέντρωσης K⁺: 10⁻⁵, 10⁻³, και 1 M. 133
- Σχήμα 4.3.35:** (A) Διαγράμματα DSC των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) στα οποία η ιονανταλλαγή έγινε με διάλυμα ιόντων NH₄⁺ 0,01, 0,1, 1 και 2M και (B) μεγέθυνση του διαγράμματος DSC του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από ιονανταλλαγή με διάλυμα συγκέντρωσης 1 M. 134
- Σχήμα 4.3.36:** Συγκριτικό διάγραμμα της απώλειας βάρους των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) στα οποία η ιονανταλλαγή έγινε με διάλυμα ιόντων NH₄⁺ 0,01, 0,1, 1 και 2M από τα αποτελέσματα της θερμικής μεθόδου TGA. 135
- Σχήμα 4.3.37:** (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂ και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ συγκεντρώσεων από 10⁻⁵ έως 3 M. 136
- Σχήμα 4.3.38:** (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂ και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων Cs⁺ συγκεντρώσεων από 10⁻⁵ έως 1 M. 136
- Σχήμα 4.3.39:** Φάσματα XRD (μεγέθυνση) των δειγμάτων Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων Cs⁺ συγκεντρώσεων από 10⁻⁵ έως 1 M. 137
- Σχήμα 4.3.40:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα 1: NH₄Cl, 2: NH₄NO₃, 3: (NH₄)₂SO₄ και 4: CH₃COONH₄. 138

- Σχήμα 4.3.41:** Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα 1: NH₄Cl, 2: NH₄NO₃, 3: (NH₄)₂SO₄ και 4: CH₃COONH₄. 138
- Σχήμα 4.3.42:** Φάσματα XRD των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄ και NH₄Cl. 139
- Σχήμα 4.3.43:** Διαγράμματα TGA των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄ και NH₄Cl. 139
- Σχήμα 4.3.44:** Διαγράμματα DSC των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄ και NH₄Cl. 140
- Σχήμα 4.3.45:** Φάσματα FTIR των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄ και NH₄Cl και του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120). 141
- Σχήμα 4.3.46:** Η % αντικατάσταση ιόντων Na⁺ από αποτελέσματα της τεχνικής ICP-MS κατά την ιονανταλλαγή του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) με διάλυμα K⁺ 1 M και χρόνο παραμονής 5, 24 και 48 ώρες. 141
- Σχήμα 4.3.47:** (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂ και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων Cu²⁺-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από χρόνο παραμονής 5, 24 και 48 ώρες. 142
- Σχήμα 4.3.48:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων NH₄⁺-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από χρόνο παραμονής 5, 24 και 48 ώρες. 143
- Σχήμα 4.3.49:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Cs⁺-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από χρόνο παραμονής 5, και 24 ώρες. 143
- Σχήμα 4.4.1:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος K-ZSM-5 (Si/Al:120) με (1) και χωρίς πύρωση (2) μετά την ιονανταλλαγή. 144
- Σχήμα 4.4.2:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Co-, [Cu(NH₃)₄]- και Ce-ZSM-5 (Si/Al:120) (A) χωρίς πύρωση και (B) με πύρωση μετά την ιονανταλλαγή. 146
- Σχήμα 4.4.3:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Ni-, Mn- και Cd-ZSM-5 (Si/Al:120) (A) χωρίς πύρωση και (B) με πύρωση μετά την ιονανταλλαγή. 147
- Σχήμα 4.4.4:** Φάσματα FTIR του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) με και χωρίς πύρωση μετά την ιονανταλλαγή. 148

- Σχήμα 4.5.1:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) με 149
απαέρωση στους (1) 110°C και στους (2) 400°C.
- Σχήμα 4.5.2:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος Cu-ZSM-5 (Si/Al:120) με 150
απαέρωση στους (1) 110°C, (2) 200°C, (3) 300°C και (4) 400°C.
- Σχήμα 4.5.3:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) 150
μετά από απαέρωση στους (1) 110°C, (2) 200°C, (3) 300°C, (4) 400°C και (5) του
δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al:120).
- Σχήμα 4.5.4:** Γραφικές t-plot του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από 151
απαέρωση στους (1) 110°C, (2) 200°C, (3) 300°C, (4) 400°C και του δείγματος H-
ZSM-5 (Si/Al:120).
- Σχήμα 4.5.5:** (α) Δομή Σιλικαλίτη-1 χωρίς σφάλματα και (β) δομή Σιλικαλίτη-1 με 151
σφάλματα.
- Σχήμα 4.5.6:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al >1000) 152
μετά από απαέρωση στους (1) 110°C και στους (2) 400°C.
- Σχήμα 5.1.1:** Ισόθερμος προσρόφησης του αρχικού δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 156
120).
- Σχήμα 5.1.2:** Ισόθερμες προσρόφησης του αρχικού δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 157
120): (A) σε pH=1-7 και (B) σε pH=8-13 (οι αριθμοί δίπλα από τις ισοθέρμους
αντιστοιχούν στα pH των διαλυμάτων).
- Σχήμα 5.1.3:** Γραφικές t-plot του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120): (A) σε pH=1-7 158
και (B) σε pH=8-13.
- Σχήμα 5.1.4:** Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών BJH (adsorption average pore 159
radius (Å)) του αρχικού δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (α) και του ίδιου
δείγματος σε pH=1-13.
- Σχήμα 5.1.5:** (A) Ισόθερμες προσρόφησης του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 160
(Si/Al: 120) ((α): δεν έχει υποστεί τη διαδικασία) και ίδιου του δείγματος σε
pH=1,4,7,10,13 (οι αριθμοί δίπλα από τις ισοθέρμους αντιστοιχούν στα pH των
διαλυμάτων, απαέρωση 24 ώρες στους 110°C) και (B) ισόθερμος προσρόφησης του
πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε pH=7 μετά από απαέρωση για 48
ώρες στους 110°C.
- Σχήμα 5.1.6:** Γραφικές t-plot του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (α) 161
και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,12.

Σχήμα 5.1.7: Απεικόνιση ισοθέρμου προσρόφησης του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	162
Σχήμα 5.1.8: Γραφικές t-plot του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	162
Σχήμα 5.1.9: Ισοθερμες προσρόφησης του Σιλικαλίτη-1 ((α): δεν έχει υποστεί τη διαδικασία) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13 (οι αριθμοί δίπλα από τις ισοθερμούς αντιστοιχούν στα pH των διαλυμάτων).	163
Σχήμα 5.1.10: Γραφικές t-plot του Σιλικαλίτη-1 και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	163
Σχήμα 5.1.11: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών BJH (adsorption average pore radius (Å)) του Σιλικαλίτη-1 σε pH=1,4,7,10,13, ((α): ο αρχικός Σιλικαλίτης-1).	164
Σχήμα 5.1.12: Φάσματα του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	164
Σχήμα 5.1.13: Φάσματα του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13	165
Σχήμα 5.1.14: Φάσματα του Σιλικαλίτη-1 και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	166
Σχήμα 5.1.15: Διαγράμματα TGA του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε pH=1,4,7,10,13.	167
Σχήμα 5.1.16: Διαγράμματα TGA του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε pH=1,4,7,10,13.	167
Σχήμα 5.1.17: Διαγράμματα TGA του Σιλικαλίτη-1 σε pH=1,4,7,10,13.	168
Σχήμα 5.1.18: Συγκριτικό διάγραμμα της απώλειας βάρους του πυρωμένου και μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του Σιλικαλίτη-1 σε pH=1,4,7,10,13.	168
Σχήμα 5.1.19: Είδη σιλανολών στο Σιλικαλίτη-1: (α) απομονωμένες, (β) γειτονικές και (γ) γεφυρωμένες.	168
Σχήμα 5.1.20: Φάσματα XRD του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	169
Σχήμα 5.1.21: Φάσματα XRD του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	170
Σχήμα 5.1.22: Φάσματα XRD του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.	171

- Σχήμα 5.1.23:** Συγκριτικό διάγραμμα του εύρους των κορυφών από φάσματα XRD του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) σε pH=1,4,7,10,13. 172
- Σχήμα 5.1.24:** Φάσματα XRD του Σιλικαλίτη-1 και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13. 172
- Σχήμα 5.2.1:** Ισόθερμες προσρόφησης του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1. 173
- Σχήμα 5.2.2: (A)** Ισόθερμες προσρόφησης και **(B)** συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας, του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,13. 174
- Σχήμα 5.2.3: (A)** Ισόθερμες προσρόφησης και **(B)** συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας, του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από ιονανταλλαγή σε pH=1,10. 175
- Σχήμα 6.1.1:** Ισόθερμος προσρόφησης N₂ του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80). 178
- Σχήμα 6.1.2: (A)** Φάσματα FTIR του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl, 1M για 1h και 24h και **(B)** μεγέθυνση των φασμάτων. 179
- Σχήμα 6.1.3:** Απεικόνιση των υδροξυλίων που επηρεάζονται με αλλαγής της περιεκτικότητας H⁺ στη δομή του ζεόλιθου. 179
- Σχήμα 6.1.4:** Φάσματα XRD του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl, 1M για 1h και 24h. 180
- Σχήμα 6.1.5:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH. 180
- Σχήμα 6.1.6:** Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH. 181
- Σχήμα 6.1.7:** Φάσματα FTIR του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH. 182
- Σχήμα 6.1.8:** Φάσματα XRD του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH. 182
- Σχήμα 6.1.9:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH. 183
- Σχήμα 6.1.10:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH. 183

Σχήμα 6.1.11: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH ₃ COOH.	184
Σχήμα 6.1.12: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH ₃ COOH.	184
Σχήμα 6.1.13: Ισόθερμος προσρόφησης N ₂ του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl, για 1h και με απαέρωση στους 400 °C.	185
Σχήμα 6.1.14: Γραφικές t-plot του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH ₃ COOH.	185
Σχήμα 6.1.15: Φάσματα FTIR του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl.	186
Σχήμα 6.1.16: Φάσματα FTIR του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH ₃ COOH.	187
Σχήμα 6.1.17: Φάσματα XRD (A) του μη πυρωμένου και (B) του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και των δειγμάτων μετά από προσθήκη HCl, H ₂ SO ₄ και CH ₃ COOH.	188
Σχήμα 6.2.1: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl.	189
Σχήμα 6.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και μετά από πύρωση.	190
Σχήμα 6.2.3: Γραφικές t-plot του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και μετά από πύρωση και του δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al: 120).	190
Σχήμα 6.2.4: Φάσματα XRD του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και μετά από πύρωση.	191
Σχήμα 6.2.5: Φάσματα FTIR του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl, 24h.	191
Σχήμα 6.3.1: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH ₃ COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση.	193

- Σχήμα 6.3.2:** Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h. 193
- Σχήμα 6.3.3:** Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C. 194
- Σχήμα 6.3.4:** Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C. 194
- Σχήμα 6.3.5:** (A) Ισόθερμος προσρόφησης N₂, (B) γραφικές t-plot και (Γ) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση. 196
- Σχήμα 6.3.6:** (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂, (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας και (Γ) γραφικές t-plot του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση. 197
- Σχήμα 6.3.7:** Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2 και 24h στους 100°C. 198
- Σχήμα 6.3.8:** Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C. 198
- Σχήμα 6.3.9:** Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h. 199
- Σχήμα 6.3.10:** Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h. 199
- Σχήμα 6.3.11:** Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C. 200
- Σχήμα 6.3.12:** Διαγράμματα DTG και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C. 200
- Σχήμα 6.3.13:** Συγκριτικό διάγραμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h σε R.T και για 2h, 9h και 24h στους 100°C. 201
- Σχήμα 6.3.14:** Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση. 202

Σχήμα 6.3.15: Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH ₃ COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C.	203
Σχήμα 6.3.16: Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH ₃ COOH για 1h, 24h και 48h και μετά από πύρωση.	203
Σχήμα 6.3.17: Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH ₃ COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C.	204
Σχήμα 6.3.18: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	205
Σχήμα 6.3.19: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	205
Σχήμα 6.3.20: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h στους 100°C.	206
Σχήμα 6.3.21: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h στους 100°C.	206
Σχήμα 6.3.22: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ , (B) γραφικές t-lot και (Γ) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	207
Σχήμα 6.3.23: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	208
Σχήμα 6.3.24: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h στους 100°C.	208
Σχήμα 6.3.25: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ , (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH συγκεντρώσεων από 0,0001 M μέχρι 17,4 M για 24h.	209
Σχήμα 6.3.26: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	210
Σχήμα 6.3.27: Διαγράμματα DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	210
Σχήμα 6.3.28: Διαγράμματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	211
Σχήμα 6.3.29: Διαγράμματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 24h.	211

Σχήμα 6.3.30: Διαγράμματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH ₃ COOH 1M και 2M για 48h.	212
Σχήμα 7.1: (α) Απεικόνιση της δημιουργίας των συμπλόκων στον ζεόλιθο και (β) αντίδραση σχηματισμού του βενζοϊκού οξέος από τη βενζαλδεΐδη.	216
Σχήμα 7.1.1: Φάσματα FTIR του προϊόντος που λήφθηκε από την αντίδραση βενζαλδεΐδης με τους ζεόλιθους και του βιομηχανικού βενζοϊκού οξέος.	217
Σχήμα 7.2.1: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: (A) 0, 10, 50, 90 και 100% και (B) 50, 90 και 100% σε μεγέθυνση.	219
Σχήμα 7.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: 0, 10, 50, 90 και 100% και του δείγματος με περιεκτικότητα 50% μετά από πύρωση του.	220
Σχήμα 7.2.3: Ισόθερμος προσρόφησης N ₂ του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: 50% και μετά πύρωση του δείγματος.	220
Σχήμα 7.2.4: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: 0, 10, 50 και 90 %.	221
Σχήμα 7.2.5: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ του μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 90 %.	222
Σχήμα 7.2.6: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: 0, 10, 50 και 90 %.	222
Σχήμα 7.2.7: Φάσματα FTIR του δείγματος (A) Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και (B) Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) πριν από την αντίδραση και μετά την αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%.	223
Σχήμα 7.2.8: Μεγεθύνσεις των φασμάτων XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) πριν από την αντίδραση, μετά την αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90% και του δείγματος με πύρωση μετά από την αντίδραση.	225

- Σχήμα 7.2.9:** Μεγεθύνσεις των φασμάτων XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) πριν από την αντίδραση και μετά την αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%. 227
- Σχήμα 7.2.10:** Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος (A) Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και (B) Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%. 228
- Σχήμα 7.2.11:** Εικόνες SEM του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (A) πριν και (B) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης. 229
- Σχήμα 7.2.12:** Συγκριτικό διάγραμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80,120) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%. 229
- Σχήμα 7.2.13:** Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80,120) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%. 230
- Σχήμα 7.3.1:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης. 232
- Σχήμα 7.3.2:** Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης. 233
- Σχήμα 7.3.3:** Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης. 234
- Σχήμα 7.3.4:** Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης. 235
- Σχήμα 7.3.5:** Φάσματα FTIR του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης. 236

Σχήμα 7.3.6: Φάσματα FTIR του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά από 237 αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη **(A)** 50% (32, 65°C) και **(B)** 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Σχήμα 7.3.7: Διαγράμματα TGA και DSC του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), 238 μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη **(A)** 50% (32, 65°C) και **(B)** 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Σχήμα 7.3.8: Διαγράμματα TGA και DSC του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), 239 μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Σχήμα 7.3.9: Φάσματα XRD των ζεολίθων **(A)** Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και **(B)** Na- 240 ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 90% σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελ.
Πίνακας 3.1.1: Αναλογίες μιγμάτων βενζαλδεύδης/μεθανόλης κατά την αντίδραση τους με τους ζεόλιθους Na ⁺ -ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	96
Πίνακας 4.2.1: Χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα FTIR ενός δείγματος ζεόλιθου (Na-ZSM-5).	105
Πίνακας 4.3.1: Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στους ζεόλιθους Na-ZSM-5.	115
Πίνακας 4.3.2: Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στους ζεόλιθους Na-ZSM-5.	118
Πίνακας 4.3.3: Ιόντα που αναφέρονται στην επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στην επιφανειακή οξύτητα των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120).	120
Πίνακας 7.1.1: Χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα FTIR του προϊόντος που λήφθηκε από την αντίδραση βενζαλδεύδης με τους ζεόλιθους.	218

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

AHFS	Hexafluorosilicate ammonium
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BTX	Benzene, Toluene, Xylene
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Differential Thermogravimetry
EDA	Energy Dispersive Analysis
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
EFAI	Extra-framework Al
FCC	Fluidized Catalytic Cracking
FTIR	Fourier Transform Infrared
ICP	Inductively Coupled Plasma
LPBs	Solid-state Lithium Polymer Batteries
M41S	Mesoporous Silica (Family of Mesoporous Molecular Sieves)
MCM-41	Mobil Crystalline Material Number 41
MDA	Methylenedianiline
MTG	Methanol To Gasoline
MS	Mass Spectrometer
PEO	Poly(Ethylene) Oxide
PSA	Pressure Swing Adsorption
SEM	Scanning Electron Microscopy
STP	Standard Temperature Pressure (0 °C, 1 bar)
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis

Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων

T_{Li^+}	Lithium ion Transference number
TPA	Tetrapropylammonium
TS	Titanium Silicalite
TSE	Tensile Strength Effect
VOC	Volatile Organic Compounds
VS	Vanadium Silicalite
XRD	X-Ray Diffraction
ZSM-5	Zeolite Synthesis Mobil - Five

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αναφέρεται στο χαρακτηρισμό δειγμάτων του ζεόλιθου ZSM-5 αλλά εστιάζεται κυρίως στη μελέτη των ροφητικών τους ιδιοτήτων.

Η πρωτοτυπία της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγκειται κυρίως στο γεγονός ότι για πρώτη φορά γίνεται συστηματική προσπάθεια για την κατανόηση της ανώμαλης συμπεριφοράς προσρόφησης δειγμάτων ζεόλιθου ZSM-5 (Si/Al: 120) και συγκεκριμένα της παρουσίας βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις (P/P_0 : 0,2-0,4), ο οποίος δεν μπορεί να οφείλεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Μέχρι στιγμής, δεν έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα με μελέτη αρκετών παραμέτρων για τη φύση της ασυνήθιστης αυτής συμπεριφοράς προσρόφησης δειγμάτων ZSM-5, ειδικά για τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση και το σχήμα του βρόχου αυτού.

Για την κατανόηση αυτής της ανώμαλης προσρόφησης δειγμάτων ζεόλιθου ZSM-5 (Si/Al: 120) και του μηχανισμού που την προκαλεί, στην έρευνα αυτή γίνεται μελέτη δειγμάτων ζεολίθων ZSM-5 με επίδραση διαφορετικών παραμέτρων. Εξετάστηκε η επίδραση της αναλογίας Si/Al στη δομή του ζεόλιθου, ελέγχοντας επιπρόσθετα τους ζεόλιθους ZSM-5 (Si/Al: 80) και ZSM-5 (Si/Al: >1000).

Στην εργασία αυτή, για πρώτη φορά εξετάστηκε ένα μεγάλο εύρος ιόντων ανταλλαγής για μελέτη της επίδρασης της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στις ιδιότητες των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) και κυρίως στη συμπεριφορά του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στην περίπτωση του ζεόλιθου ZSM-5 (Si/Al: 120).

Πρωτοτυπία της διδακτορικής αυτής διατριβής αποτελεί επίσης, ο έλεγχος της επίδρασης του pH του διαλύματος και της προσθήκης οξέων στις ιδιότητες των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) και συγκεκριμένα η επίδραση της απαργιλλίωσης και αποπυρίτωσης που προκαλείται στους ζεόλιθους σε χαμηλά και σε ψηλά pH αντίστοιχα. Η προσθήκη οξέων στους ζεόλιθους είναι τρόπος παραμόρφωσης και εισαγωγής περισσότερων σφαλμάτων στη δομή τους.

Επιπλέον, για πρώτη φορά μελετήθηκε η καταλυτική ιδιότητα των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120), κατά την οξείδωση της βενζαλδεΐδης προς το σχηματισμό του βενζοϊκού οξέος. Κατά την αντίδραση αυτή, εξετάστηκε επίσης η επίδραση της παρουσίας των μεγάλων μορίων της βενζαλδεΐδης και του βενζοϊκού οξέος στη δομή των ζεολίθων και γενικά στις ιδιότητές τους.

ΣΤΟΧΟΙ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ο γενικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της ασυνήθιστης συμπεριφοράς προσρόφησης δειγμάτων ζεολίθου ZSM-5 (Si/Al:120) και συγκεκριμένα η κατανόηση της παρουσίας βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις (P/P_0 : 0,2-0,4).

Για την επίτευξη του πιο πάνω στόχου, στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε έρευνα σε δείγματα ζεολίθων ZSM-5 με συστηματική μελέτη διάφορων παραμέτρων όσον αφορά την επίδρασή τους στις ιδιότητες των ζεολίθων αλλά κυρίως την επίδραση του σχήματος ή γενικά της παρουσίας του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι εξής παράμετροι:

- Επίδραση της αναλογίας Si/Al στη δομή των ζεολίθων (80, 120 και >1000).
- Επίδραση της διαδικασίας ιονανταλλαγής στην οποία εξετάστηκαν διαφορετικοί τρόποι ιονανταλλαγής (τρόπος αιώρησης, ιονανταλλαγή στον ζεόλιθο H-ZSM-5 αντί στον Na-ZSM-5), η φύση του ανταλλάξιμου ιόντος, η συγκέντρωση του διαλύματος ιονανταλλαγής, ο υποκαταστάτης του άλατος από το οποίο προέρχεται το διάλυμα και ο χρόνος παραμονής του ζεόλιθου στο διάλυμα.
- Επίδραση της διαδικασίας πύρωσης.
- Επίδραση της θερμοκρασίας απαέρωσης των δειγμάτων κατά τη διαδικασία της ισοθερμικής προσρόφησης.

Περαιτέρω στόχος, ήταν επίσης η μελέτη της επίδρασης του pH του διαλύματος που βρίσκεται ο ζεόλιθος και της προσθήκης διαφορετικών οξέων. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές μελέτες (επίδραση pH, προσθήκη οξέων), εξετάστηκε η πρόκληση αποπυρίτωσης και απαργιλλίωσης στη δομή των ζεολίθων σε ψηλά και σε χαμηλά pH αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα, ο τελικός στόχος της διδακτορικής αυτής διατριβής ήταν η μελέτη της καταλυτικής ιδιότητας των ζεολίθων Na-ZSM-5 κατά την αυτοξειδωση της βενζαλδεΐδης προς το σχηματισμό του βενζοϊκού οξέος. Κατά τη μελέτη αυτή, έγινε έλεγχος της επίδρασης της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα βενζαλδεΐδης/Μεθανόλης, όπως επίσης και της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Επιπλέον κατά την αντίδραση αυτή, εξετάστηκε η επίδραση της παρουσίας των μεγάλων μορίων όπως είναι η βενζαλδεΐδη και το βενζοϊκό οξύ στη δομή των ζεολίθων και γενικά στις ιδιότητές τους.

Εισαγωγή

Για την επίτευξη των στόχων της διδακτορικής μου διατριβής ήταν πολύ σημαντικός ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υπό μελέτη δειγμάτων με τη χρήση των ακόλουθων τεχνικών: Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση N₂, Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA), Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), ICP-MS και Ογκομετρική μέθοδος για μέτρηση της επιφανειακής οξύτητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Πορώδη Υλικά

1.1.1 Γενικά

Τα πορώδη υλικά είναι ευρέως γνωστά. Με εξαίρεση τα μέταλλα και τα κεραμικά τα οποία φλέγονται σε υψηλές θερμοκρασίες, όλα τα υπόλοιπα στερεά σε κάποιο βαθμό είναι πορώδη. Σε αντίθεση με άλλα υλικά των οποίων η πρακτική σημασία είναι γνωστή από πολύ παλιά, οι εφαρμογές των αργίλων, του ξύλου κι άλλων πορωδών υλικών δεν έχουν καλή τεκμηριωμένη αρχή. Τέτοιου είδους πορώδη υλικά συνήθως χρησιμοποιούνταν από τους αρχαιότερους, στην αρχική τους μορφή ή με κάποια δευτερεύουσα τροποποίηση (π.χ. μετά από θέρμανση). Για παράδειγμα, πολλές ζωγραφιές γίνονταν από κάρβουνο που λάμβαναν από μερική καύση του ξύλου. Οι Αρχαίοι Αιγύπτιοι γύρω στο 1500 π.Χ. χρησιμοποιούσαν το κάρβουνο για να καθαρίζουν το νερό, για ιατρικούς σκοπούς και αυτή του τη θεραπευτική αξία εκμεταλλεύτηκαν μετά οι Έλληνες για θεραπεία διαφόρων ασθενειών.

Η μεταφορά ρευστών (αερίων και υγρών) διαμέσου των πορωδών υλικών είναι τεράστιας σημασίας. Το 1783 ο Joseph Priestley με έκπληξη ανακάλυψε ότι στους πόρους του αργιλικού υλικού ο ατμός αντικαταστάθηκε από αέρα. Για τα επόμενα 80 χρόνια οι Priestley, Dalton, Berthollet και φυσικά ο Graham ασχολούνταν με τη μελέτη της διάχυσης αερίων σε πορώδη υλικά.

Η ανάπτυξη των πορωδών υλικών ξεκίνησε με την επανάσταση της τεχνολογίας (μέσα του 19^{ου} αιώνα) και τα τεχνολογικά αυτά κατορθώματα έτυχαν υποστήριξης από τη ραγδαία ανάπτυξη των φυσικών επιστημών. Στη συνέχεια, η ανάπτυξη των πορωδών υλικών ενισχύθηκε με τις εφαρμογές της επιστήμης επιφανειών και της επιστήμης κολλοειδών στο πρώτο μισό του 20ού αιώνα, το οποίο παρείχε σημαντικά πλεονεκτήματα στο χαρακτηρισμό των πορωδών υλικών. Οι πιο χρήσιμες τεχνικές που αναπτύχθηκαν σε αυτό το στάδιο, περιλάμβαναν την προσρόφιση αερίων, τη θερμική ανάλυση και την κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Το 1950, οι εφαρμογές των ηλεκτροχημικών διαδικασιών οδήγησαν στην ανάπτυξη μεθόδων για σύνθεση μεγάλου εύρους κρυσταλλικών ζεολίθων με ομοιόμορφη πορώδη δομή. Πιο πρόσφατα, έχουν χρησιμοποιηθεί δύο διαφασικά συστήματα μικκυλίων για τη σύνθεση κρυσταλλικών υλικών με ελεγχόμενο πορώδες στην περιοχή 1 με 10 nm, ξεκινώντας από την παρασκευή του MCM-41 από τους επιστήμονες της Mobil Oil.

Κάθε χρόνο, προστίθενται πολλές εφαρμογές των πορωδών υλικών που κανείς δεν μπορούσε να φανταστεί. Σήμερα, υπάρχει ένα ευρύ φάσμα ζεολίθων που βρίσκουν πολλές εφαρμογές σαν καταλύτες, προσροφητές κ.ά. και το φάσμα εξακολουθεί να διευρύνεται με αυξημένο ρυθμό¹.

1.1.2 Ζεόλιθοι

1.1.2.1 Γενικά

Οι ζεόλιθοι ανήκουν στη μεγάλη οικογένεια των κρυσταλλικών αργιλλοπυριτικών υλικών. Το όνομα «ζεόλιθος» χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τον Gronstedt το 1756, ο οποίος εξετάζοντας ηφαιστειογενή πετρώματα, αναγνώρισε ένα καινούριο είδος αργιλοπυριτικού ορυκτού. Παρατήρησε ότι θερμαίνοντας έντονα το δείγμα του ορυκτού, το οποίο αργότερα ταυτοποιήθηκε ως στυλβίτης, παράγονται υδρατμοί που έκαναν το στερεό να φαίνεται σαν να κόχλαζε. Για το λόγο αυτό ο Gronstedt επινόησε την ονομασία «ζεόλιθος» από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» για να περιγράψει αυτή τη νέα τάξη υλικών².

Έστω κι αν τα ζεολιθικά υλικά άρχισαν να τεκμηριώνονται αρκετά κατά το 19^ο αιώνα, εντούτοις υπήρχε έλλειψη επιστημονικού ενδιαφέροντος. Ο McBain το 1931 στο βιβλίο του για τη ρόφηση αερίων σε στερεά, αφιέρωσε ένα κεφάλαιο στο chabazite, σε άλλους ζεόλιθους και σε διαπερατούς κρυστάλλους. Κατέληξε στο σημαντικό συμπέρασμα ότι: «ο μερικώς άνυδρος chabazite δημιουργεί ένα σχεδόν τέλειο μοριακό ηθμό ή μια ημιδιαπερατή μεμβράνη μιας εξαιρετικά κανονικής δομής».

Μερικά χρόνια αργότερα, ο Richard M. Barrer έδειξε ενδιαφέρον στις ροφητικές ιδιότητες του chabazite και του analcite. Δημοσίευσε την πρώτη του έρευνα στη ρόφηση πολικών και μη πολικών αερίων από ζεολίθους το 1983. Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο Barrer ευθύνεται για τη ραγδαία ανάπτυξη των ζεολίθων που ξεκίνησε το 1960. Το 1950, έχει αναφέρει ότι το άζωτο και το οξυγόνο μπορούν να διαχωριστούν χρησιμοποιώντας ένα ζεόλιθο ο οποίος μετά από κάποια κατεργασία έχει αποκτήσει την κατάλληλη διαχωριστική ικανότητα σχήματος για να διακρίνει τη διαφορά μοριακών διαστάσεων των δύο μορίων. Πολύ πιο μετά, οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή καθαρού οξυγόνου από τον αέρα. Η έρευνα του Barrer ενέπνευσε τον Milton για να ξεκινήσει μελέτες για σύνθεση ζεολίθων προς διαχωρισμό και καθαρισμό του αέρα. Μεταξύ του 1949 και 1954 ο Milton και ο συνεργάτης του Breck, μπόρεσαν να συνθέσουν ένα αριθμό νέων ζεολίθων (τύπου A, X και Y)².

Οι μικροί πόροι (π.χ. 0,4 nm στον ζεόλιθο A), αρχικά προσέλκυσαν το εμπορικό ενδιαφέρον αφού έδιναν τη δυνατότητα για επιλεκτική προσρόφηση βασισμένη στις

μικρές διαφορές στο μέγεθος των μορίων, ενώ στη συνέχεια κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτοί οι ζεόλιθοι είχαν κι άλλες χρήσεις. Στις αρχές της δεκαετίας του '50 ο Jules Rado, διαπίστωσε ότι οι συγκεκριμένοι ζεόλιθοι έχουν καταλυτική ικανότητα για διάσπαση υδρογονανθράκων¹.

Ένα σημαντικό στάδιο στην ανάπτυξη των ζεολιθικών καταλυτών ήταν η ανακάλυψη από την εταιρεία Mobil Oil το 1972 του γνωστού ZSM-5. Αυτός ήταν το πρώτο και το σημαντικότερο μέλος της οικογένειας των πεντασιλών³. Αντιπροσωπεύει επίσης μια νέα τάξη καταλυτών με εκλεκτικότητα ως προς το σχήμα του προσροφούμενου μορίου, και αρχικά φτιάχτηκε για την παρασκευή «συνθετικής βενζίνης»: μετατροπή μεθανίου σε μίγμα αλειφατικών και αρωματικών υδρογονανθράκων. Τον ίδιο χρόνο (1978), ο Dr Edith Flanigen και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν τη σύνθεση, τη δομή και τις ιδιότητες ενός νέου υδρόφοβου κρυσταλλικού πυριτικού μοριακού ηθμού⁴. Το νέο υλικό (Σιλικαλίτης I) έχει την ίδια δομή με τον ZSM-5 αλλά δεν περιέχει αργίλιο.

Οι ζεόλιθοι αντιπροσωπεύουν μια σημαντική τάξη υλικών με υδροθερμικά σταθερό πλέγμα με πόρους μοριακών διαστάσεων 0,3-1,5 nm⁵. Τα υλικά αυτά, μελετούνται από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα λόγω της σπουδαιότητας και της μεγάλης βιομηχανικής και εμπορικής εφαρμογής τους στην κατάλυση, το διαχωρισμό και τον καθαρισμό⁶⁻¹⁰. Οι ζεόλιθοι, είναι αργιλλοπυριτικά κρυσταλλικά στερεά που αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία ενώνονται μέσω των ατόμων οξυγόνου και βρίσκονται στην κατάλληλη διάταξη για δημιουργία μικροπορώδων υλικών με ποικίλες δομές ανάλογα με το πυριτικό τους πλέγμα¹¹.

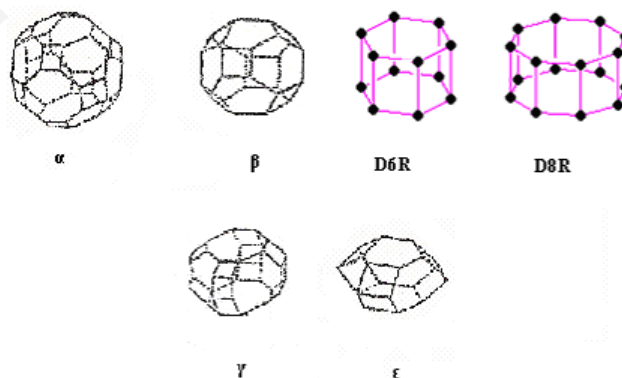
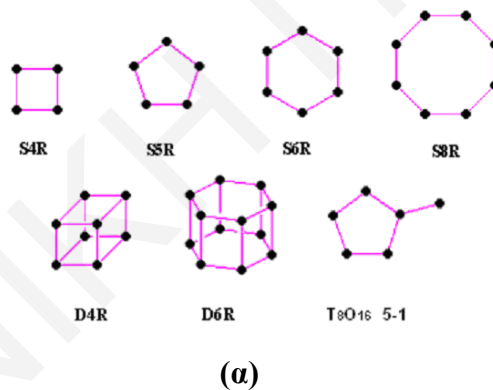
Σύντομα διαπιστώθηκε ότι οι ζεόλιθοι είχαν μέγιστο άνοιγμα πόρων με τετράεδρα με δώδεκα δακτυλίους (12-ring tetrahedral arrangement). Έγιναν αρκετές προσπάθειες για αύξηση του ανοίγματος χρησιμοποιώντας μήτρες μεγαλύτερου μεγέθους. Εντούτοις, η προσπάθεια αυτή δεν ήταν επιτυχής με τους αργιλλοπυριτικούς ζεολίθους. Συνέθεσαν όμως αργιλοφωσφορικά μικροπορώδη στερεά τα οποία αποτέλεσαν την αρχή μιας νέας ομάδας ζεολίθων με άνοιγμα πόρου 18-μελής δακτυλίου¹²⁻¹⁷.

Τέλος, το 1992 η εταιρεία Mobil Oil είχε δημιουργήσει μια νέα οικογένεια των λεγόμενων μεσοπορώδων μοριακών ηθμών MCM-41¹⁸. Τα υλικά αυτά είναι πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά των οποίων οι πόροι διευθετούνται σε εξαγωνική διάταξη. Η δομή των πόρων προκύπτει από αυτοσύναξη μορίων κάποιου επιφανειακά ενεργού αντιδραστηρίου σε υδατικό διάλυμα¹⁹⁻²¹.

1.1.2.2 Δομή των ζεολίθων

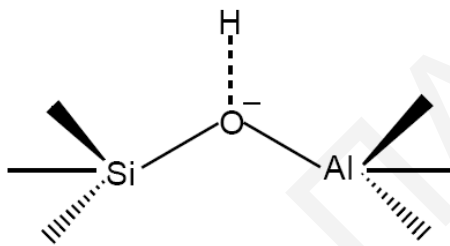
Η δομή των ζεολίθων αποτελείται από άτομα πυριτίου (Si^{4+}) και αργιλίου (Al^{3+}), τα οποία ενώνονται με τέσσερα άτομα οξυγόνου (O^{2-}), δημιουργώντας ένα μακρομοριακό τρισδιάστατο πλέγμα. Το πλέγμα αυτό δημιουργείται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζονται τα ομοίμορφα κανάλια στους κρύσταλλους με μέγεθος πόρων που κυμαίνεται μεταξύ 4-12 Å²²⁻²³. Τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου βρίσκονται σε διάταξη τετραέδρων SiO_4^{4-} και AlO_4^{5-} , στα οποία το άτομο του πυριτίου ή του αργιλίου βρίσκεται στο κέντρο και τα άτομα του οξυγόνου στις γωνίες του τετραέδρου. Όταν περισσότερα από ένα τετράεδρα ενωθούν μεταξύ τους με τη βοήθεια κοινών ατόμων οξυγόνου, σχηματίζονται κλειστές αλυσίδες, οι οποίες αποτελούν δευτερογενείς δομές στο ζεόλιθο. Οι πιο βασικές δομές είναι οι δακτύλιοι και τα κλουβιά και ποικίλουν ως προς το σχήμα (σχήμα 1.1.1). Τα κλουβιά συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες δακτυλίων.

- α : Αποτελείται από S4R, S6R και S8R
- β : Αποτελείται από S4R και S6R εναλλάξ
- γ : Αποτελείται από S4R και S8R εναλλάξ
- ε : Αποτελείται από S6R και S4R εναλλάξ



Σχήμα 1.1.1: Βασικότερες δομικές μορφές ζεόλιθων (α) δακτύλιοι, (β) κλουβιά.

Σε ένα ζεόλιθο που όλα τα τετράεδρα του αποτελούνται μόνο από Si η δομή του θα έχει φορτίο μηδέν. Με αντικατάσταση ενός Si από ένα Al, το πλέγμα αποκτά αρνητικό φορτίο το οποίο τοποθετείται σε ένα από τα οξυγόνα που ενώνουν το ιόν αργιλίου όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.1.2*²⁴. Η δομή του ζεόλιθου συνολικά αποτελεί ένα ομοιοπολικό κρύσταλλο λόγω του ότι τα οξειδία του αργιλίου μπορούν να θεωρηθούν ως μορφές AlO_2^- . Για τη σταθερότητα του πλέγματος, το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται από κατιόντα που βρίσκονται μέσα στα κενά, σε συγκεκριμένες θέσεις, οι οποίες εξαρτώνται από την ακτίνα του κατιόντος. Τα κατιόντα, δεν είναι μέρος του βασικού σκελετού αλλά βρίσκονται σε συγκεκριμένες περιοχές των ζεολιθικών οπών.

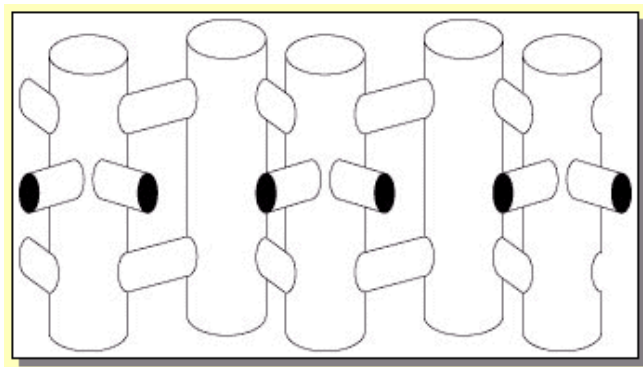


Σχήμα 1.1.2: Βασική χημική δομή ενός ζεόλιθου.

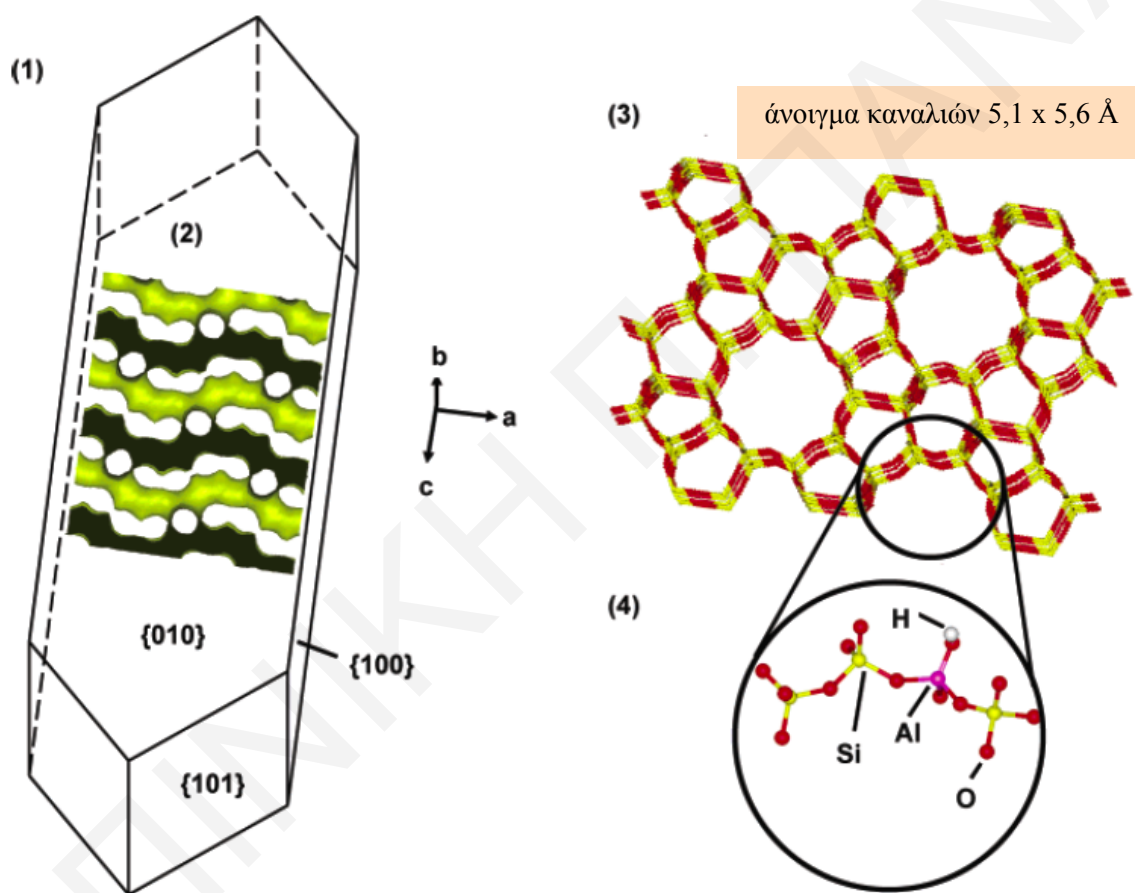
Οι ζεόλιθοι ZSM-5, έχουν δομή MFI η οποία αποτελείται από ένα τρισδιάστατο σύστημα πόρων που περιέχει σιγμοειδή (ζιγκ-ζαγκ) κανάλια τα οποία διασταυρώνονται στα ευθύγραμμα κανάλια και η τομή τους σχηματίζει τις γαλαρίες²⁵. Στο εσωτερικό των καναλιών και των γαλαριών υπάρχουν κατιόντα, νερό και άλλα μόρια. Τα κατιόντα αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο, αλλά δεν είναι μέρος του πλέγματος, γι' αυτό και μπορούν να ανταλλάχουν με άλλα.

Στα *σχήματα 1.1.3, 1.1.4*, απεικονίζεται το μικροπορώδες σύστημα ενός ζεόλιθου όπου φαίνονται τα κανάλια, οι γαλαρίες και τα κέντρα ιονανταλλαγής που είναι αποτέλεσμα της περιοδικής αντικατάστασης των τετραέδρων πυριτίου από τετράεδρα αργιλίου²⁶. Οι ζεόλιθοι, μπορούν να ταξινομηθούν με τον αριθμό των T ατόμων τους, όπου T είναι το Si ή το Al που καθορίζουν το άνοιγμα του πόρου.

Βασισμένοι στο άνοιγμα των πόρων τους, οι ζεόλιθοι κατατάσσονται σαν μικρού (8-μελής δακτυλίους), μεσαίου (10-μελής δακτυλίους) ή μεγάλου (12-μελής δακτυλίους) πορώδους ζεόλιθοι. Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι μεσαίου πορώδους.



Σχήμα 1.1.3: Δομή καναλιών του ζεολίθου ZSM-5.



Σχήμα 1.1.4: (1) Κρυσταλλική μορφολογία που δείχνει τη σχέση των κύριων αξόνων (a,b,c), (2) τομή του πορώδους, που δείχνει τα ζιγκ-ζαγκ κανάλια στην a-κατεύθυνση, που διασταυρώνονται με τα κάθετα κανάλια στην b-κατεύθυνση, (3) μέρος της κρυσταλλικής δομής, 10-μελής δακτύλιοι στο επίπεδο ac, που δίνουν τα κάθετα κανάλια που φαίνονται στο σχήμα (2), (4) λεπτομέρεια της ατομικής δομής, που απεικονίζει τα ενωμένα τετράεδρα.

Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X, έδειξαν ότι το πλέγμα του ζεολίθου ZSM-5 μετατρέπεται μεταξύ της μονοκλινικής και της ορθορομβικής συμμετρίας. Η συμμετρία του πλέγματος εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα του ζεολίθου σε αργίλιο, από τα προσροφούμενα μόρια και από τη θερμοκρασία του δείγματος. Οι διαφορές μεταξύ των

δύο κρυσταλλογραφικών διαμορφώσεων διακρίνονται στην περιοχή 2θ: 24 – 30°, όπου η μονοκλινική συμμετρία εμφανίζει διπλές κορυφές σε συγκεκριμένες γωνίες ενώ η πιο συμμετρική ορθορομβική διαμόρφωση εμφανίζει απλές κορυφές²⁷.

Μέχρι σήμερα, έχουν ανακαλυφθεί πολλά είδη φυσικών ζεόλιθων με πολλές διαφορές στη δομή τους και έχουν γίνει αρκετές επιτυχημένες προσπάθειες για παρασκευή συνθετικών ζεόλιθων. Ένας από τους πιο σημαντικούς συνθετικούς ζεόλιθους αν όχι ο σημαντικότερος, είναι ο ζεόλιθος ZSM-5 που μελετήθηκε σ' αυτή την εργασία.

1.1.2.3 Ζεόλιθοι ZSM-5

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, οι Argauer και Landolt του οργανισμού Mobil Oil Corporation παρασκεύασαν το ζεόλιθο ZSM-5 (Zeolite Synthesis Mobil-5) και λίγο αργότερα, το 1978, αναγνωρίστηκε η δομή του με περίθλαση ακτίνων-X από τον Kokotail και τους συνεργάτες του²⁸. Την ίδια εποχή περίπου, οι Crose και Flanigen, παρασκεύασαν το Σιλικαλίτη-1, ο οποίος αποτελεί τη δομή του ζεόλιθου ZSM-5 στην καθαρή πυριτική του μορφή και είναι μια υδροφοβική πολυμορφική ένωση πυριτίου. Ο Σιλικαλίτης-1 έχει δύο διαφορετικά συστήματα καναλιών με 10-μελής δακτυλίου οξυγόνου, και έχει υψηλή θερμική σταθερότητα και σταθερή οξύτητα²⁹.

Οι ζεόλιθοι ZSM-5 και ο Σιλικαλίτης-1 έχουν γενικό τύπο $\text{Na}_n[\text{Si}_{96n}\text{Al}_2\text{O}_{192}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($n < 8$)³⁰⁻³². Αυτό που αλλάζει είναι η αναλογία της περιεκτικότητας Si/Al και με διαφοροποίησή της δημιουργείται μια σειρά υλικών με τον ίδιο βασικό σκελετό αλλά με διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες. Σύμφωνα με την αυξημένη περιεκτικότητα του πλέγματος σε Si, οι ζεόλιθοι κατηγοριοποιούνται σε: χαμηλής περιεκτικότητας Si/Al (1-1,5, ζεόλιθοι A, X), μεσαίας περιεκτικότητας Si/Al (2-5, μορδενίτης), υψηλής περιεκτικότητας Si/Al (~ 10-100, ZSM-5, beta), και πυριτικούς ζεόλιθους (Σιλικαλίτης-1). Καθώς αυξάνεται η αναλογία Si/Al, η περιεκτικότητα σε κατιόντα μειώνεται, η θερμική σταθερότητα αυξάνεται και η επιφανειακή εκλεκτικότητα αλλάζει από υδρόφιλη σε υδρόφοβη. Η αναλογία Si/Al δηλαδή, επηρεάζει τους βαθμούς υδροφιλικότητας (καταλυτικές ιδιότητες³³), μικροπορώδους, ιοντικών εναλλαγών, καθώς και άλλων παραμέτρων του στερεού.

Οι ζεόλιθοι αυτοί συμπεριλαμβάνονται στην τάξη των ζεόλιθων MFI (Mobil Five), οι οποίοι ταξινομήθηκαν από τους Meier και Olson, έχοντας τον ακόλουθο χημικό τύπο ανά κυψελίδα: $\mathbf{qM}[\text{SiO}_2]_{96-n}[\text{TO}_2]_n \cdot \mathbf{wH}_2\text{O}$

q: Η ποσότητα του ιόντος αντιστάθμισης στα μικροπορώδη δίκτυα.

M: Τα ανταλλάξιμα ιόντα οξειδωτικής βαθμίδας n.

T: Το άτομο υποκαταστάτης.

n: Ποικίλλει από 0-4 (ακέραιος) ανάλογα με το φορτίο του πλέγματος.

w: Ο αριθμός μορίων του H₂O.

Όπως έχει αναφερθεί, ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι μεσαίου πορώδους (~ 6Å). Η δομή του ζεόλιθου ZSM-5, αποτελείται από ένα τρισδιάστατο σύστημα πόρων που περιέχει σιγμοειδή (ζιγκ-ζαγκ) κανάλια δεκαμελών δακτυλίων (5,1 x 5,5 Å) τα οποία διασταυρώνονται στα ευθύγραμμα κανάλια δεκαμελών δακτυλίων (5,3 x 5,6 Å)^{25,34}. Όπως όλοι οι ζεόλιθοι έτσι και ο ZSM-5, αποτελείται από μια διαμόρφωση τετραέδρων [SiO₄]⁴⁻ και [AlO₄]⁵⁻, πρωτοταγών μονάδων που συνδέονται μεταξύ τους με κοινά άτομα οξυγόνου (*σχήμα 1.1.4*)⁶. Στη σύνθεση αυτή οφείλεται η ανισοτροπία που χαρακτηρίζει τους ζεόλιθους και η δημιουργία του περιοδικού τρισδιάστατου ανοικτού δικτύου.

Λόγω της μοναδικής δομής των καναλιών του, ο ζεόλιθος ZSM-5 έχει πολύ σημαντικές ιδιότητες όπως θερμική σταθερότητα, επιλεκτικότητα ως προς το σχήμα κ.ά. και γι' αυτό έχει χρησιμοποιηθεί ως ροφητής, ως καταλύτης, για διαχωρισμό υγρών και αερίων κ.ά.³⁵⁻³⁹. Αρκετοί ερευνητές έδειξαν σημαντικό ενδιαφέρον στη σύνθεση, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των ζεολιθών ZSM-5.

1.2 Σύνθεση Ζεολιθών

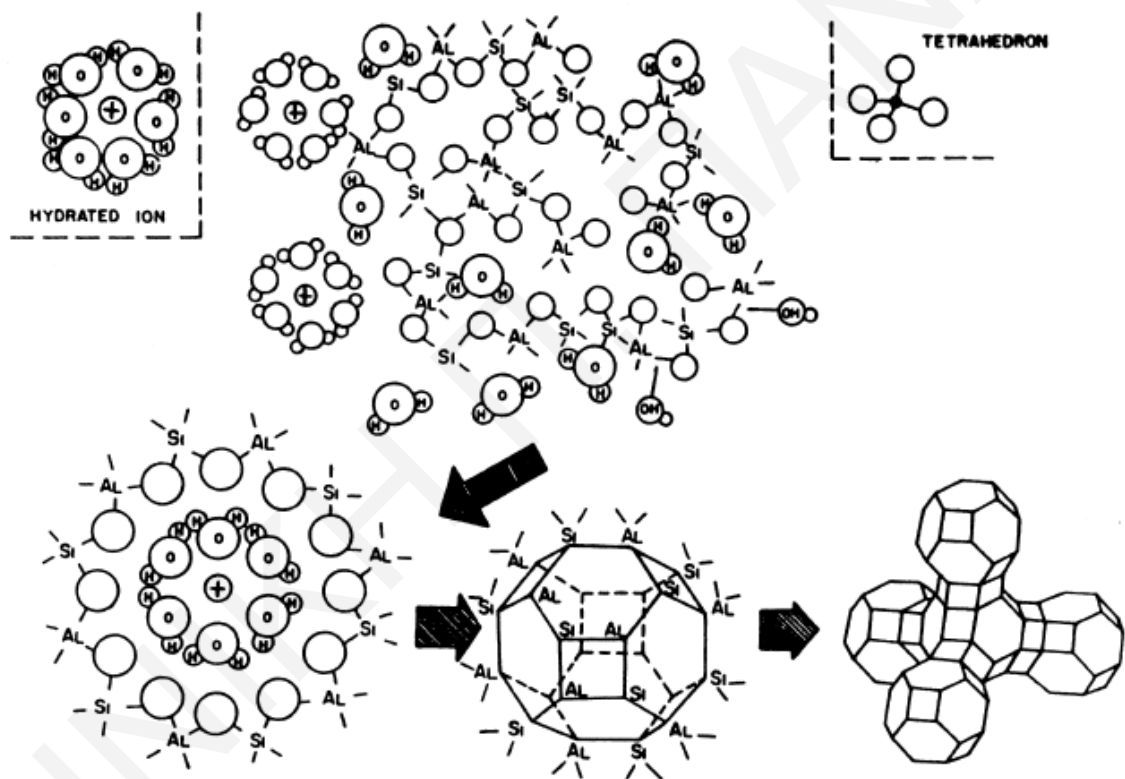
Οι ζεόλιθοι λαμβάνονται συνήθως υπό υδροθερμικές συνθήκες με διαλύτη το νερό, πηγή πυριτίου και πηγή αργιλίου, σε αλκαλικό περιβάλλον και σε θερμοκρασίες μεταξύ 80-200°C. Η υδροθερμική σύνθεση των ζεολιθών είναι μια πολυφασική αντίδραση διαδικασίας κρυσταλλοποίησης, που συνήθως περιέχει τουλάχιστο μια υγρή φάση και δύο στερεές, την άμορφη και την κρυσταλλική⁴⁰.

Μια εναλλακτική πορεία σύνθεσης είναι βασισμένη σε ενώσεις που περιέχουν φθοριούχα σαν ανόργανα μέσα, στην οποία το pH μπορεί να είναι πολύ χαμηλότερο. Η πορεία αυτή έχει τα πλεονεκτήματα ότι (i) οι ρυθμοί πυρήνωσης (κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων) μειώνονται τόσο ώστε να σχηματίζονται μεγαλύτεροι κρύσταλλοι και (ii) στη σύνθεση ζεολιθών το όξινο ή το ουδέτερο pH διευκολύνει την ενσωμάτωση των ειδών (π.χ. υδροξειδία) που περιέχουν οι πρόδρομες ενώσεις τα οποία καθιζάνουν σε ψηλότερα pH.

Ο Breck έχει προτείνει μια σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού του ζεόλιθου όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.2.1*⁴¹. Αρχικά η δομή του τζελ αποπολυμερίζεται από ιόντα υδροξειδίων. Τα αργιλοπυριτικά και πυριτικά ανιόντα που υπάρχουν στο ένυδρο τζελ αναδιοργανώνονται με τη παρουσία των ένυδρων κατιόντων. Στη συνέχεια, αναδιατάσσονται τετράεδρα γύρω από τα ένυδρα κατιόντα νατρίου για τον σχηματισμό

των βασικών πολυεδρικών μονάδων. Τέλος, αυτά ενώνονται για τη δημιουργία του ογκώδους ζεολιθικού κρυστάλλου.

Στη δεκαετία του '60 έγινε εκτενής χρήση οργανικών ενώσεων, συγκεκριμένα τεταρτοταγών αμμωνιακών αλάτων, οι οποίες αναφέρονται σαν μήτρες που κατευθύνουν τη δομή των ζεολίθων (structure directing agents) αφού σχηματίζονται γύρω από αυτές²⁸. Η μήτρα βρίσκεται στο μίγμα κρυσταλλοποίησης που γίνεται για τη σύνθεση του ζεόλιθου και των πυριτικών μεμβρανών και ενσωματώνεται στη δομή του ζεόλιθου. Τα οργανικά μόρια παγιδεύονται στους κρυσταλλικούς πόρους και στη συνέχεια αφαιρούνται με θερμική κατεργασία στους 400-500°C για κένωση των ζεολιθικών πόρων²⁹.



Σχήμα 1.2.1: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού του ζεολιθικού κρυστάλλου.

Η μήτρα είναι συνήθως ένα οργανικό κατιόν γύρω από το οποίο σχηματίζεται το αργιλοπυριτικό πλέγμα έτσι ώστε το μέγεθος των καναλιών να προσδιορίζεται από αυτό. Παίζει δηλαδή σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των παραγόμενων δομών όπως επίσης και στην πρόβλεψη μιας συγκεκριμένης δομής⁴². Μήτρες όπως είναι τα τεταρτοταγή άλατα ενεργούν σαν ισοσταθμιστικά κατιόντα και επιβάλλουν περιορισμούς στην πυκνότητα φορτίου του ζεολιθικού πλέγματος με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ζεόλιθοι με αυξημένη αναλογία Si/Al (αφού μόνο τα Al-κέντρα είναι ανιόντα). Οι περισσότεροι ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα πυριτίου ($Si/Al > 10$) συντίθενται χρησιμοποιώντας

οργανικές μήτρες οι οποίες αφαιρούνται από τη δομή (συνήθως με πύρωση) για τη δημιουργία υλικών με ανοιχτούς πόρους ώστε να αποκτήσουν ροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες.

Όπως έχει αναφερθεί, η υδροθερμική κρυσταλλοποίηση των ενεργών αργιλοπυριτικών διαλυμάτων γίνεται σε βασικά περιβάλλοντα. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται μετά από μίξη ενός πυριτιούχου κι ενός αργιλιούχου διαλύματος στην παρουσία αλκαλικών υδροξειδίων ή/και οργανικών βάσεων. Τα μίγματα σύνθεσης κρυσταλλοποιούνται σε ένα κλειστό υδροθερμικό σύστημα συνήθως σε θερμοκρασίες 100-200°C. Ο χρόνος που απαιτείται για την κρυσταλλοποίηση ποικίλει από μερικές ώρες μέχρι μερικές μέρες⁴³. Τα δείγματα που λαμβάνονται πυρώνονται (600°C, 3h) για αφαίρεση της οργανικής μήτρας. Για λήψη του στερεού H⁺-ZSM-5 ανταλλάσσονται τα ιόντα Na⁺ του ζεόλιθου με H⁺ μετά από κατεργασία με HCl ή ιονανταλλαγή με διάλυμα NH₄NO₃. Μετά την ιονανταλλαγή με NH₄NO₃ λαμβάνεται το NH₄⁺-ZSM-5. Στην περίπτωση και των δύο κατεργασιών, τα προϊόντα που λαμβάνονται πυρώνονται με αποτέλεσμα τη λήψη του στερεού H⁺-ZSM-5^{28,44}.

Από μελέτες των N. Kumar et al. αποδείχτηκε ότι ο χρόνος σύνθεσης και ο ρυθμός ανάδευσης κατά την παρασκευή του ζεόλιθου ZSM-5 επηρεάζουν τη μορφολογία, την καθαρότητα της φάσης, το εμβαδόν επιφάνειας, την οξύτητα και τις καταλυτικές ιδιότητες των δειγμάτων H-ZSM-5. Παρατηρήθηκε, ότι ο καταλύτης H-ZSM-5 που συντέθηκε σε 3 ή 6 ώρες με ή χωρίς ανάδευση ήταν άμορφος, δεν είχε όξινα κέντρα Brønsted και Lewis και ήταν καταλυτικά ανενεργός. Με αύξηση του χρόνου σύνθεσης το μέγεθος των κρυστάλλων του ζεόλιθου αυξανόταν. Ο ζεόλιθος με χρόνο σύνθεσης 72 h χωρίς ανάδευση παρουσίαζε τα περισσότερα όξινα κέντρα Brønsted και Lewis και τη μεγαλύτερη καταλυτική ικανότητα. Η καθαρότητα της φάσης, η οξύτητα και το μέγεθος των κρυστάλλων του ζεόλιθου ZSM-5 επηρεάζουν την καταλυτική του ικανότητα³⁹.

Η θερμοκρασία, η αλκαλικότητα (pH), η σύσταση του μίγματος αντίδρασης, η φύση των αντιδρώντων, ο χρόνος αντίδρασης και η προκατεργασία μπορούν να επιδράσουν στην κινητική της κρυσταλλοποίησης και στον τύπο του ζεόλιθου που θα παραχθεί. Η προσθήκη οργανικών βάσεων στα διαλύματα κατά τη σύνθεση των ζεόλιθων, μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό σχηματισμού τους, ή και να οδηγήσει στον σχηματισμό καινούριων ενώσεων. Το γεγονός ότι σχηματίζονται νέες δομές στην παρουσία οργανικών αμινών και ότι σε ορισμένες περιπτώσεις τα οργανικά ιόντα παγιδεύονται μέσα στους πόρους μετά την ολοκλήρωση της κρυσταλλοποίησης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτά τα πρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιούνται σαν κατευθυντές δομής (structure directing agents) ή μήτρες.

Οι ζεολιθικές μεμβράνες ZSM-5 γενικά συντίθενται με την παρουσία οργανικών μήτρων, συνήθως του κατιόντος TPA. Έστω κι αν έχουν υψηλή αποδοτικότητα, εντούτοις μετά την πύρωση σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 400°C, υπάρχει η τάση του σχηματισμού μικρορωγμών (microcracks) στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά την πύρωση υπάρχει θερμική ασυμβατότητα ανάμεσα στο ζεολιθικό στρώμα και το υπόστρωμα (α -Al₂O₃) και αλλαγές στους ζεολιθικούς κρυστάλλους από την αφαίρεση της μήτρας. Ένας τρόπος για να αποφευχθεί το στάδιο της πύρωσης είναι η σύνθεση των μεμβρανών χωρίς την παρουσία μήτρας^{37,45-50}.

Μετά την ανακάλυψη του ζεόλιθου ZSM-5, υπήρχε η αντίληψη ότι ο ζεόλιθος αυτός μπορούσε να συντεθεί μόνο με την παρουσία μια συγκεκριμένης οργανικής μήτρας (συνήθως TPA). Η πρώτη δημοσίευση που το διαψεύδει ξεκινά από τις πατέντες των Grose και Flanigen⁵¹, παρουσιάζοντας κρυσταλλικούς ζεόλιθους ZSM-5 από συστήματα Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O και πολύ σύντομα με τον Chao που συνθέτει κρυσταλλικούς ζεόλιθους ZSM-5 με αργιλοπυριτικό σύστημα νατρίου απουσία οργανικής ένωσης^{52,53}. Στη συνέχεια, δημοσιεύτηκαν πολλά άρθρα για τους ανόργανους ζεόλιθους ZSM-5^{53,54} κι αυτό το συνθετικό αποτέλεσμα ήταν σημαντικό, πρώτον γιατί η σύνθεση δείχνει ότι ο Na-ZSM-5 είναι ένας ζεόλιθος νατρίου και δε διαφέρει από τους άλλους ζεόλιθους νατρίου όπως ο A, X ή ο μορδενίτης και δεύτερον, είναι φανερό ότι η δομή του ZSM-5 μπορεί να πυρηνωθεί και να αναπτυχθεί τέλεια χωρίς την παρουσία οργανικών υλικών.

Οι ενώσεις που μπορούν να συντεθούν χωρίς την παρουσία μήτρας είναι πολύ λιγότερες σε σχέση με αυτές που συντίθενται παρουσία μήτρας, ειδικά του κατιόντος TPA (Na,TPA-ZSM-5). Αυτό είναι αναμενόμενο αφού τα πρόδρομα υλικά έχουν διαφορετικές ελεύθερες ενέργειες. Τα ανόργανα προϊόντα γεμίζουν τα κενά τους με ένυδρα κατιόντα κι είναι πιο υδατοδιαλυτά παρά τα προϊόντα που λαμβάνονται με τη χρήση του κατιόντος TPA.

1.2.1 Μετατροπή ξηρών πηκτωμάτων (*Dry-gel*)

Η μετατροπή ξηρών πηκτωμάτων είναι μια εναλλακτική μέθοδος σύνθεσης ζεόλιθων με τα πλεονεκτήματα της μείωσης της κατανάλωσης της μήτρας και της παρασκευής λιγότερο πολύπλοκων ζεόλιθων. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι σύμφωνα με τη μέθοδο, τα ξηρά πηκτώματα που περιέχουν τα κύρια συστατικά των ζεόλιθων, μετατρέπονται σε μικροπορώδεις κρυστάλλους στην παρουσία ατμού ή σε μίγμα ατμού και οργανικών κατευθυντών δομής. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη χρήση αυτής της μεθόδου για τη σύνθεση ζεόλιθων, ολόκληρο το πήκτωμα που χρησιμοποιείται μετατρέπεται σε

ζεόλιθο. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί χρησιμοποιώντας και πτητικούς (μέθοδος μεταφοράς φάσης ατμού) και μη πτητικούς κατευθυντές δομής (μετατροπή dry-gel).

Η μέθοδος μεταφοράς φάσης ατμού, αναπτύχθηκε από τον Xu και τους συνεργάτες του, οι οποίοι δημοσίευσαν τη μετατροπή αλουμινοπυριτικών ξηρών πηκτωμάτων σε MFI υπό ατμούς τριαιθυλαμίνης, αιθυλενοδιαμίνης και νερού^{55,56}.

Μια άλλη τεχνική που μπορεί να αναφερθεί εδώ είναι η σύνθεση περιορισμένου χώρου (confined space synthesis). Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει κρυσταλλοποίηση αδρανούς μεσοπορώδους μήτρας στο πορώδες σύστημα των ζεόλιθων που ακολουθείται με την αφαίρεση της μήτρας. Με την τεχνική αυτή έχουν συντεθεί ο ζεόλιθος βήτα, X και A^{57,58}. Γενικά, η διαδικασία σύνθεσης περιλαμβάνει εμποτισμό μαύρου άνθρακα με καθαρά διαλύματα που περιέχουν κατευθυντές δομής, νερό, αιθανόλη και αλούμινα, ταυτόχρονο εμποτισμό με TEOS, μεταφορά της μήτρας σε πορσελάνινο δοχείο και κατεργασία σε αυτόκλειστο με επαρκές νερό για παρασκευή κορεσμένου ατμού στους 180°C. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε και για τη σύνθεση μεσοπορωδών ZSM-5 και κρυστάλλων TS-1 χρησιμοποιώντας περίσσεια ζεολιθικού δείγματος. Ο ζεόλιθος στη συνέχεια, αναπτύσσεται γύρω από τα σωματίδια του μαύρου άνθρακα και μετά την αφαίρεση της μήτρας δημιουργείται το κρυσταλλικό μεσοπορώδες⁵⁹.

1.2.2 Επίστρωση με κολλοειδή κρύσταλλο (*Colloidal crystal templating*)

Η παρασκευή δομικών υλικών με αντιγραφή τρισδιάστατων κολλοειδών πυκνής διαμόρφωσης σε μια στερεή μήτρα είναι σχετικά καινούρια επιστήμη^{60,61}. Η σύνθεση πορωδών υλικών χρησιμοποιώντας ελαστικές σφαίρες σαν μήτρες ήταν το πρώτο παράδειγμα για τέτοιου είδους αντιγραφή^{62,63}. Κατά τη διαδικασία, οι ελαστικές σφαίρες συγκροτούνται σε μια επιφάνεια μεμβράνης, στη συνέχεια τα σωματίδια τροποποιούνται με μια κατιονική επιφανειοδραστική ουσία και τα κλουβιά μεταξύ των σωματιδίων εμποτίζονται με πυριτιούχο διάλυμα. Τελικά, τα σωματίδια των ελαστικών σφαιρών αφαιρούνται με πύρωση αφήνοντας πορώδεις πυριτικές νιφάδες χαμηλής πυκνότητας, με ανάλογο πορώδες με το μέγεθός τους.

Οι ελαστικοί κολλοειδείς κρύσταλλοι, χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μακροπορωδών ανόργανων οξειδίων όπως είναι η πυρίτιο, η αλούμινα, η τιτάνια και η ζιρκόνια με την τεχνική sol-gel^{64,65}. Τα μικρά διάκενα ανάμεσα στη διάταξη των σφαιρών της μήτρας διαπερνούνται από πρόδρομα αλκοξειδία μετάλλων τα οποία υδρολύονται και συμπυκνώνονται. Η αφαίρεση των ελαστικών σφαιρών γίνεται είτε με πύρωση είτε με εκχύλιση. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί επίσης στη σύνθεση μακροπορώδους Σιλικαλίτη-1 χρησιμοποιώντας TPA σαν κατευθυντή δομής.

Η τεχνική επιστρώματος με κολλοειδή κρύσταλλο έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή κοίλων πυριτικών σφαιρών με τη μέθοδο στιβάδας-στιβάδας (layer-by-layer)^{66,67}. Στη μέθοδο αυτή, οι πολυστιβάδες ενός θετικά φορτισμένου πολυμερούς και τα πυριτικά νανοσωματίδια συγκροτούνται σε σωματίδια ελαστικού πολυστυρενίου και τελικά η μήτρα αφαιρείται με θερμικά ή με χημικά μέσα. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για τη σύνθεση κοίλων ζεολιθικών σφαιρών και μακροπορωδών ζεολιθικών μονολίθων⁶⁸.

1.2.3 Άλλες τεχνικές

Με τη μέθοδο sol-gel έχουν παρασκευαστεί ζεολιθικά υλικά όπως TS-1, TS-2 και ο ζεόλιθος Al-Ti-beta⁶⁹⁻⁷¹. Γενικά, η μέθοδος περιλαμβάνει παρασκευή άμορφων ξηρών πηκτωμάτων SiO₂-TiO₂, εμποτισμό με διαλύματα με κατευθυντές δομής (TPA, TEA) και θερμική κατεργασία.

Έχουν συντεθεί μεσοπορώδη (MCM-41), μικροπορώδη (Σιλικαλίτης-1) και μακροπορώδη πυριτικά υλικά, χρησιμοποιώντας βακτηριακά νήματα (bacterial threads) σαν μήτρες⁷².

Ένας άλλος τρόπος σύνθεσης των ζεολίθων ZSM-5 στον οποίο εστιάστηκαν οι P.Wang et al., είναι από περλίτη και καολινίτη με υδροθερμική μέθοδο. Στη μέθοδο αυτή ο ζεόλιθος συντέθηκε από πηγή πυριτίου, αργιλίου και θειικό οξύ χωρίς την παρουσία μήτρας^{73,74}. Η κύρια σύσταση του περλίτη και καολινίτη ήταν SiO₂ 69%, Al₂O₃ 15% και SiO₂ 50%, Al₂O₃ 48% αντίστοιχα. Στη σύνθεση του ζεολίθου ZSM-5 ο περλίτης και ο καολινίτης χρησιμοποιήθηκαν ως η μοναδική πηγή αργιλίου, το πυριτιούχο νάτριο ως η πηγή πυριτίου και το θειικό οξύ ή το υδροξείδιο του νατρίου για ρύθμιση του pH της αντίδρασης και του λόγου Na₂O/SiO₂. Οι συνθήκες της χημικής αντίδρασης (θερμοκρασία, pH, χρόνος αντίδρασης, χημική σύσταση του μίγματος) ήταν καθοριστικοί παράγοντες στη σύνθεση του ζεολίθου ZSM-5⁷⁵. Το πορώδες σύστημα των ζεολίθων που παράχθηκε ήταν ένας συνδυασμός του μεσαίου πορώδους του ζεολίθου ZSM-5 και του μεγάλου πορώδους του περλίτη (ή καολινίτη). Οι ζεολίθοι ZSM-5 που συντέθηκαν με χρήση περλίτη και καολινίτη εμφάνισαν καλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με τον ZSM-5 που συντέθηκε με την συνηθισμένη μέθοδο⁷³.

Οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι με μεγάλο κι ομοιόμορφο πορώδες έχουν πολλές εφαρμογές στην προσρόφηση και διάχυση. Έχει γίνει σημαντική πρόοδος της ανάπτυξης μεγάλων ζεολιθικών κρυστάλλων με προσεκτική ρύθμιση των διαλυτών και των πρόδρομων υλικών⁷⁶⁻⁷⁹. Οι X. Wang και A.J. Jacobson, έχουν μελετήσει την πιθανότητα βελτίωσης του μεγέθους και της ποιότητας των κρυστάλλων των μικροπορωδών υλικών,

χρησιμοποιώντας κατά τη σύνθεση, θερμοκρασίες και πιέσεις μεγαλύτερες από τις συνηθισμένες (220-400°C, 50-200MPa).

1.2.4 Ο ρόλος της μήτρας στη σύνθεση των ζεολίθων

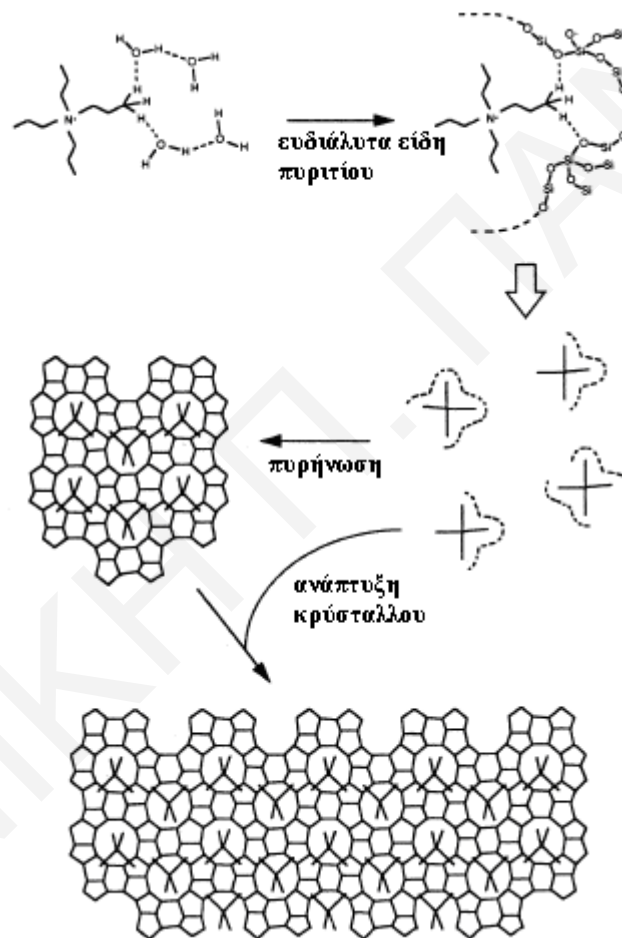
Όπως έχει προαναφερθεί, στη σύνθεση των ζεολίθων σημαντικό ρόλο παίζει η μήτρα. Για εξήγηση του ρόλου της μήτρας θα γίνει μια αναφορά στη σύνθεση του Σιλικαλίτη-1, η οποία έγινε με τη χρήση τετραπροπυλαμμωνικού (TPA) κατιόντος ως μήτρα⁴. Από μελέτες NMR οι Burkett και Davis, πρότειναν ότι το κλειδί για τη σύνθεση του Σιλικαλίτη-1 είναι ο σχηματισμός σύνθετων ανόργανων-οργανικών ειδών^{80,81}. Ο σχηματισμός αυτών των σύνθετων ειδών περιλαμβάνει τη δημιουργία μιας ένυδρης υδρόφοβης σφαίρας διατεταγμένης γύρω από το κατιόν TPA και την αντικατάσταση των μορίων νερού από είδη πυριτίου όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.2.2*. Ο αρχικός σχηματισμός των ανόργανων-οργανικών ειδών ξεκινά με την κάλυψη των υδρόφοβων ένυδρων σφαιρών των ανόργανων-οργανικών ενώσεων, με απελευθέρωση του νερού για δημιουργία αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Στη συνέχεια, γίνεται η πυρήνωση λόγω της συσσωμάτωσης αυτών των ειδών. Η ανάπτυξη του κρύσταλλου εμφανίζεται με τη διάχυση ίδιων ειδών στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών για να δώσουν το μηχανισμό ανάπτυξης στιβάδας-στιβάδας⁸⁰⁻⁸².

Τα μόρια TPA στη δομή του Σιλικαλίτη-1, είναι τοποθετημένα στις διασταυρώσεις των καναλιών με προπυλικές αλυσίδες που εκτείνονται μέσα από τα ευθύγραμμα και τα σιγμοειδή κανάλια και κρατούνται τόσο δυνατά στα κέντρα αυτά ώστε μόνο με πύρωση μπορούν να αφαιρεθούν.

Κατά τη σύνθεση των ζεολίθων παίζει σημαντικό ρόλο η μήτρα που θα χρησιμοποιηθεί. Οι Lobo et al., σημείωσαν κάποιους γενικούς κανόνες ανάμεσα στον κατευθυντή δομής και τη δομή των ζεολίθων με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο⁸³. Απουσία κατευθυντή δομής λαμβάνονται υλικά πυκνής κρυσταλλικότητας και στιβάδες, από γραμμικούς κατευθυντές δομής λαμβάνονται μονοδιάστατες δομές 10-μελών και 12-μελών δακτυλίων όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του μορδενίτη και όταν χρησιμοποιούνται διακλαδισμένοι κατευθυντές δομής λαμβάνονται πολυδιάστατοι ζεολίθοι με πόρους με διαμέτρους 4-7Å.

Για τη σύνθεση των ζεολίθων ZSM-5 έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη μήτρας^{35,38,39,84-87}. Μερικοί παράγοντες από τους οποίους επηρεάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ζεολίθων είναι η ένωση που χρησιμοποιείται σαν μήτρα, η σύσταση της πηκτής και η φύση των αντιδρώντων⁸⁸.

Είναι σημαντικό να ξεκαθαριστεί η επίδραση της μήτρας στις ιδιότητες που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι. Οι Shiralkar και Clearfield δημοσίευσαν τη σύνθεση του ZSM-5 με και χωρίς τη χρήση μήτρας, και βρήκαν μικρές διαφορές στις ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων⁸⁹. Εντούτοις, η δομική σταθερότητα των δειγμάτων ZSM-5 που συντέθηκαν χωρίς μήτρα ήταν χαμηλότερη. Ο Sankarasubbier και οι συνεργάτες του, συγκρίνανε την οξύτητα και τις άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων⁹⁰. Διαπίστωσαν ότι οι ζεόλιθοι χωρίς τη χρήση μήτρας είχαν αναλογίες Si/Al > 50, περιείχαν α-quartz και ο αριθμός των όξινων κέντρων τους μειωνόταν σχεδόν γραμμικά με την αναλογία Si/Al.



Σχήμα 1.2.2: Μηχανισμός κατεύθυνσης δομής και ανάπτυξης κρύσταλλου στη σύνθεση του TPA-Si-ZSM-5.

Ζεόλιθοι ZSM-5 με παρόμοιες αναλογίες Si/Al, συντέθηκαν χωρίς μήτρα (NT) αλλά και χρησιμοποιώντας διαφορετικές μήτρες (όπως n-βουτυλαμίνη (BTA), αιθυλαμίνη (ETA), ισοπροπυλαμίνη (IPA), αιθυλενοδιαμίνη (EDA), αιθανόλη (ETL), αιθανόλη-αμμωνία (ETL-AM)) υπό υδροθερμικές συνθήκες. Η σύνθεση των ζεόλιθων παρουσία οργανικών μήτρων ήταν σχετικά πιο εύκολη παρά η σύνθεση με ανόργανες μήτρες ή χωρίς μήτρα.

Από έρευνες που έχουν γίνει έχει αποκαλυφθεί ότι οι ζεόλιθοι ZSM-5 που συντέθηκαν με διαφορετικές μήτρες έχουν διαφορετική μορφολογία και μέγεθος σωματιδίων. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι παρουσίασαν την τυπική-MFI εξαγωνική μορφολογία. Οι κρύσταλλοι των ζεολίθων ZSM-5(BTA) και ZSM-5(EDA) ήταν κυβοειδείς, των ZSM-5(ETA) και ZSM-5(IPA) ήταν επίπεδοι, του ZSM-5(ETL) βαρκοειδείς και του ZSM-5(NT) ελλειψοειδείς. Η διαφορετική μορφολογία δημιουργήθηκε λόγω του διαφορετικού μεγέθους και γεωμετρικού σχήματος των μήτρων που χρησιμοποιήθηκαν. Το μέγεθος των σωματιδίων των υλικών που συντέθηκαν ήταν σχεδόν το ίδιο, εκτός από τα δείγματα ZSM-5(ETA), ZSM-5(IPA) και ZSM-5(ETL-AM) που ήταν μικρότερα λόγω των μικρών κρυστάλλων άλατος που εισάχθηκαν στην πηκτή.

Όλοι οι ζεόλιθοι που συντέθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας όπως παρουσιάζεται από αποτελέσματα XRD. Εντούτοις, τα υλικά που συντέθηκαν παρουσία οργανικών αμινών παρουσιάζουν ψηλότερη κρυσταλλικότητα κάτι που δηλώνει τον ισχυρό παράγοντα κατεύθυνσης κρυσταλλοποίησης της αμίνης για τους ζεόλιθους. Κατά τη χρήση ETL ή ETL-AM ή χωρίς μήτρα οι ζεόλιθοι που παρασκευάστηκαν περιείχαν α -quartz. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή αλκαλικότητα και στον ασθενή παράγοντα κατεύθυνσης των ανόργανων μήτρων. Σε χαμηλή αλκαλικότητα μπορεί να ληφθεί χωρίς μήτρα καθαρός ζεόλιθος ZSM-5 με αναλογία $\text{Si}/\text{Al}=40$ ⁹¹. Αυτό που συμβαίνει σε χαμηλή αλκαλικότητα είναι ότι διαλύεται λιγότερο πυρίτιο με αποτέλεσμα να εντάσσεται περισσότερο στην κρυσταλλική στερεή φάση κάτι που ευνοεί την κρυσταλλοποίηση του ZSM-5. Αντίθετα, όταν η αλκαλικότητα αυξάνεται όλο και περισσότερο πυρίτιο διαλύεται και μένει στην υγρή φάση, άρα λιγότερο πυρίτιο εντάσσεται στην κρυσταλλική κάτι που ευνοεί την κρυσταλλοποίηση της φάσης μορδενίτη που είναι πιο σταθερή από τη φάση ZSM-5. Περαιτέρω όμως αλκαλικότητα ευνοεί την κρυσταλλοποίηση των α -quartz. Αυτό μπορεί να είναι μια απόδειξη της υπόθεσης του Rügen και των συνεργατών του⁹² ότι οι οργανικές αμίνες είναι τετράεδρα τα οποία προσδίδουν άμεσα κέντρα για κρυσταλλοποίηση των ζεόλιθων.

Τις χαμηλότερες τιμές αναλογίας Si/Al και ειδικής επιφάνειας BET παρουσίασαν τα δείγματα που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας την αιθανόλη ως μήτρα. Τα δείγματα μετά από σύνθεση με αιθανόλη είχαν χαμηλότερη περιεκτικότητα πυριτίου και επιφάνειας BET όπως επίσης και χαμηλή κρυσταλλικότητα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη φυσικοχημική ιδιότητα του τετραεδρικού κέντρου για κρυσταλλοποίηση κάτι που δεν προσδίδει η αιθανόλη⁹³. Το χαμηλό εμβαδόν επιφάνειας πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία άμορφου υλικού.

Η κατάσταση αυτή βελτιώθηκε με την προσθήκη αμμωνίας στο σύστημα. Η αναλογία Si/Al και το εμβαδόν επιφάνειας BET των υλικών αυξήθηκε. Άλλες έρευνες έχουν δείξει επίσης ότι ο ZSM-5 δεν μπορεί να κρυσταλλοποιηθεί παρουσία αιθανόλης σε υψηλές αναλογίες Si/Al, δηλώνοντας τη χαμηλή απόδοση της αιθανόλης σαν μήτρα σε σχέση με τα κατιόντα TPA^+ ⁹⁴. Οι οργανικές μήτρες είναι καλύτερες από την αιθανόλη λόγω του φορτίου που δημιουργούν γιατί σχηματίζονται πιο εύκολα οι δεσμοί υδρογόνου με τις τελικές ομάδες Si---OH του πυριτικού ανιόντος⁹⁵.

Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει ότι τα ολικά όξινα κέντρα των ζεόλιθων ZSM-5 μειώνονται με αύξηση της αναλογίας Si/Al άρα θα αναμενόταν όλα τα δείγματα να παρουσιάζουν παρόμοιες όξινες ιδιότητες εκτός από το δείγμα ZSM-5(ETL). Το δείγμα ZSM-5(ETL) έπρεπε να έχει τα περισσότερα όξινα κέντρα λόγω της μικρής του αναλογίας Si/Al ενώ τη μικρότερη οξύτητα παρουσιάζει το δείγμα ZSM-5(NT). Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν κι άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα των δειγμάτων ZSM-5 εκτός από την αναλογία Si/Al⁴⁴. Στην περίπτωση αυτή, τα δείγματα συντέθηκαν με τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης με διαφορά το είδος της μήτρας, άρα η φύση της μήτρας που χρησιμοποιήθηκε επηρεάζει την οξύτητα των δειγμάτων.

Για τη διαδικασία θερμικής καταλυτικής διάσπασης του n-εξανίου όλα τα δείγματα ζεόλιθων ήταν αποτελεσματικά, ειδικά αυτά που συντέθηκαν χωρίς την παρουσία μήτρας. Τα δείγματα που συντέθηκαν με τη χρήση οργανικών μήτρων παρουσίαζαν τη χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Σύμφωνα με τους Post και Hoof, για τη θερμική καταλυτική διάσπαση του n-εξανίου είναι σημαντικός ο αριθμός των όξινων κέντρων κι όχι η δύναμή τους⁹⁶. Κάποιες έρευνες έχουν δείξει ότι η καταλυτική ενεργότητα της θερμικής καταλυτικής διάσπασης του n-εξανίου είναι ανάλογη του πλέγματος αργιλίου⁹⁷. Άλλες έρευνες όμως έχουν συμπεράνει ότι τα δείγματα που συντέθηκαν χωρίς την παρουσία μήτρας ή με ανόργανες μήτρες εμφάνισαν αυξημένη ενεργότητα, πιθανόν λόγω της ευκολότερης πρόσβασης των αντιδρώντων στα όξινα κέντρα. Κατά τους Masuda et al. η πρόσβαση στα όξινα κέντρα είναι ο σημαντικότερος παράγοντας στην καταλυτική ενεργότητα παρά η δύναμη των όξινων κέντρων⁹⁸. Η συνύπαρξη εσωτερικού και εξωτερικού πλέγματος αργιλίου μπορεί να αυξήσει την καταλυτική ενεργότητα⁹⁹. Η ασθενής επίδραση της μήτρας κατά τη σύνθεση με ανόργανες μήτρες ίσως προκαλεί τη συνύπαρξη των πλεγμάτων αργιλίου στα δείγματα, που πιθανόν είναι ο λόγος για την αυξημένη καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων που συντέθηκαν με ανόργανες μήτρες.

Αρκετοί ερευνητές έχουν συνθέσει πορώδη συστήματα χωρίς την παρουσία μήτρας^{100,101}. Έχουν δοκιμαστεί διαφορετικές αναλογίες NaOH/SiO₂ και διαφορετικοί χρόνοι σύνθεσης. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων και συγκεκριμένα από τις

διαφορές στις ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων, διαπιστώνεται ότι κατά τη σύνθεση σημαντικό ρόλο παίζει τόσο η αναλογία NaOH/SiO₂ όσο και ο χρόνος της αντίδρασης. Οι αναλογίες OH/SiO₂ και SiO₂/Al₂O₃ στα μίγματα αντίδρασης είναι παράγοντες κλειδιά που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα και την καθαρότητα των ζεολίθων⁸⁸. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι τα ιόντα υδροξειδίου βοηθούν τη μεταφορά των ειδών πυριτίου και αργιλίου στο μίγμα της αντίδρασης, αυξάνοντας το ρυθμό και το μέγεθος των κρυστάλλων^{100,102}. Με αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλίων και κατά συνέπεια του pH, αυξάνεται η δημιουργία σφαλμάτων της εσωτερικής δομής κατά τη σύνθεση. Αυτό συμβαίνει γιατί σε ψηλά pH, λόγω της παρουσίας απομονωμένων Al(OH)₄⁻ δεν παρατηρείται ολική πολυσυμπύκνωση των ειδών πυριτίου κάτι που αυξάνει τις ομάδες ≡Si-O⁻ και τις κενές θέσεις ατόμων πυριτίου.

Επίδραση στην ποσότητα των σφαλμάτων στην κρυσταλλική δομή έχει και η παρουσία νατρίου, αφού οι δεσμοί Al-O-Na που δημιουργούνται αποτρέπουν την ολοκληρωμένη δημιουργία του πλέγματος. Το ιόν νατρίου έχει ακόμα ένα σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των ζεολίθων. Μπορεί να θεωρηθεί σαν μήτρα και σαν κατευθυντής δομής κατά την αντίδραση αφού αλληλεπιδρά με τα μόρια του νερού για να δημιουργηθούν διατεταγμένες δομές κλουβιών¹⁰⁰.

Παρά τη σταθερότητά τους, οι ζεόλιθοι έχουν σημαντικούς περιορισμούς. Δεν έχουν την ικανότητα της επαρκούς διάχυσης μορίων μεγαλύτερων από τους πόρους τους (μέγιστο 12Å),¹⁰³⁻¹⁰⁹ γεγονός που περιορίζει και την έκταση των καταλυτικών μετατροπών χρησιμοποιώντας ζεόλιθους¹¹⁰.

Για να ξεπεραστεί αυτό, από το 1992 έχουν ελκύσει το ενδιαφέρον διαφόρων ερευνητών μεσοπορώδη υλικά με βελτιωμένη μεταφορά στους πόρους τους οι οποίοι καλύπτουν την περιοχή των νανομέτρων. Η σχετικά χαμηλή (υδρο)θερμική σταθερότητα, η έλλειψη (ισχυρής) οξύτητας και η απουσία περιοριστικών επιδράσεων έχουν οδηγήσει τα υλικά αυτά σε μειωμένες πρακτικές εφαρμογές^{106,109,111-113}. Τα υλικά με μεγαλύτερους πόρους διευκολύνουν τη φυσική μεταφορά αλλά οι μικροπόροι δρουν σαν μικροαντιδραστήρες προσφέροντας ενεργά κέντρα και εκλεκτικότητα ως προς το σχήμα.

Η σημασία αυτών των δομών έχει μελετηθεί από τους Hartmann^{110,114}, van Donk et al.¹¹⁵ και πρόσφατα από τον Tao και τους συνεργάτες του¹¹⁶. Η υδροθερμική κατεργασία και/ή η κατεργασία οξέος είναι οι κλασικές διαδικασίες μετά τη σύνθεση που χρησιμοποιούνται για την αύξηση του πορώδους των ζεολίθων. Άλλα παραδείγματα υλικών που έχουν βελτιωμένες ιδιότητες μεταφοράς στην κατάλυση είναι οι μικρές ζεολιθικές σφαίρες που ακινητοποιούνται σε μεσοπορώδη υποστρώματα^{117,118}, οι ζεόλιθοι

μετά από απαργιλίωση ή αποπυρίτωση¹¹⁹ και οι μεσοπορώδεις κρυσταλλικοί ζεόλιθοι που παρασκευάζονται εμποτίζοντας άνθρακα¹²⁰.

Έγιναν πολλές έρευνες με σκοπό την αύξηση του μεγέθους των πόρων και ταυτόχρονα τη διατήρηση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων χρησιμοποιώντας ογκώδεις κατευθυντές δομής, όμως αυτή η τεχνική δεν ήταν πολύ επιτυχής για τους ζεόλιθους μέχρι πρόσφατα. Η μέθοδος αυτή βρήκε εφαρμογή και σε συστήματα που περιέχουν αργίλιο και φωσφόρο στο πλέγμα τους (AlPO_4)¹²¹. Τα υλικά αυτά έχουν μέγεθος πόρων 13-15 Å, και παραδείγματα τους είναι ο κλοβερίτης, VPI-5 και $\text{AlPO}_4\text{-8}$ ¹²². Λίγο αργότερα συντέθηκαν παρόμοια υλικά τα αργιλοπυριτοφωσφορικά (SAPOs) και τα αργιλοφωσφορικά με μέταλλα (MeAPOs)¹²³. Το κοινό αρκετών από αυτά τα υλικά είναι η έλλειψη θερμικής και υδροθερμικής σταθερότητας¹²⁴.

Μια άλλη προσέγγιση που έχει διερευνηθεί για τη βελτίωση της πρόσβασης των μορίων στους ζεόλιθους είναι η μείωση του μεγέθους του ζεόλιθου έτσι ώστε να αυξηθεί η εξωτερική επιφάνεια και να μειωθεί το μονοπάτι διάχυσης¹²⁵⁻¹³¹. Έχει μελετηθεί επίσης η εισαγωγή μεσοπόρων ή μακροπόρων ενωμένων με τους μικροπόρους των ζεόλιθων έτσι ώστε να αυξηθεί η πρόσβαση στην εσωτερική επιφάνεια^{125,132-135}. Ο ζεόλιθος ZSM-5 με μεσοπόρους διαμέτρου 5-50nm έχει συντεθεί αναπτύσσοντας τους κρυστάλλους του σε πορώδες σύστημα του μαύρου άνθρακα^{126,127}. Ο Pinnavaia και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν ζεόλιθο ZSM-5 με μεγάλους μεσοπόρους (>10nm) χρησιμοποιώντας άνθρακα σε μορφή κολλοειδούς σαν μήτρα^{106,125,132,136}. Ο Kaneko και οι συνεργάτες του συνέθεσαν μεσοπορώδης ZSM-5 με δευτερογενής μεσοπόρους διαμέτρου 11nm χρησιμοποιώντας αεροπήκτωμα άνθρακα σαν μήτρα^{133,137,138}. Οι Holland et al. έφτιαξαν μακροπορώδη (250 nm) Σιλικαλίτη-1 με ζεολιθικό πλέγμα χρησιμοποιώντας διπλή μήτρα^{125,135}.

Παρά τη χρήση των ζεόλιθων με μεγαλύτερους πόρους, αυτοί με πορώδες στην περιοχή μεταξύ των μικροπόρων και των μεσοπόρων είναι πολύ πιο σημαντικοί στην κατάλυση ή ως μοριακοί ηθμοί. Ο Z. Yang και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει ζεόλιθους ZSM-5 με μοναδικούς υπερ-μικροπόρους (supermicroporous) χρησιμοποιώντας ως μήτρα μεσοπορώδες υλικό. Παρατηρήθηκε ότι οι δομικές ιδιότητες του ζεόλιθου που λήφθηκε (MZSM-5), μεταβάλλονται ανάλογα με τη φύση της μήτρας. Η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε στην προκειμένη περίπτωση ήταν το μεσοπορώδες υλικό SBA-15^{125,139,140}.

Το μέγεθος των πόρων είναι σημαντικό επίσης για τη συμπεριφορά διάχυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων στους ζεόλιθους. Είναι φανερό ότι οι διάμετροι των μικροπόρων των ζεόλιθων και τα μεγέθη των μορίων για τα οποία χρησιμοποιούνται ως

καταλύτες έχουν παρόμοιες διαστάσεις. Η μεταφορά των μορίων μέσα στον ζεόλιθο, γίνεται σε στενή επαφή με τα τοιχώματα των μικροπόρων¹⁴¹. Η κατευθυντήρια δύναμη για τη διάχυση εξαρτάται από το μέγεθος και τη φύση των προσροφούμενων μορίων, τη δομή των πόρων και τη θερμοκρασία. Η παρουσία περιορισμών στη διάχυση, είναι ευνοϊκή για την καταλυτική διαδικασία λόγω αύξησης της εκλεκτικότητας της αντίδρασης αφού τα περιορισμένα κανάλια και οι πόροι τους κάνουν ιδανικούς σαν καταλύτες λόγω της εκλεκτικότητας ως προς το σχήμα.

1.3 Ιδιότητες και εφαρμογές των ζεολίθων

1.3.1 Γενικά

Οι ζεόλιθοι ως μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά, έχουν σημαντικές ιδιότητες όπως η θερμική σταθερότητα, η εκλεκτικότητα ως προς το σχήμα και η υψηλή προσροφητικότητα τους. Είναι επίσης ανθεκτικά προς το σχηματισμό coke (αλυσίδες άνθρακα, ή κρυσταλλικός άνθρακας ή άμορφος (γραφίτης), δηλαδή δεν ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά τους η οποία μειώνει τις ιδιότητες των υλικών και κυρίως τις καταλυτικές¹⁴²⁻¹⁴⁴.

Μετά από μετατροπές τους προς πρωτονιωμένους (H-ZSM-5), μετά από ένταξη μετάλλων σε αυτούς (M-ZSM-5) και συνδυάζοντας με μοναδικό τρόπο τις ιδιότητές τους, τυγχάνουν ευρείας εφαρμογής στην ετερογενή κατάλυση (θερμική καταλυτική διάσπαση πετρελαίου, παραγωγή πετροχημικών κ.ά.), στην περιβαλλοντική κατάλυση και σε διαδικασίες διαχωρισμού. Οι μετατροπές των ζεολίθων με διάφορα μέταλλα, όπως είναι η ιονανταλλαγή και ο εμποτισμός μετάλλων, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή καταλυτών, επηρεάζουν τις φυσικοχημικές και καταλυτικές τους ιδιότητες¹⁴⁵⁻¹⁵².

Στην πρωτονιωμένη τους μορφή οι ζεόλιθοι, είναι οι πιο σημαντικοί ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Οι όξινες ιδιότητες τους κατά Brønsted, αποτέλεσμα της παρουσίας του αργιλίου στην τετραεδρική διάταξη του ζεολιθικού πλέγματος (*σχήμα 1.1.1*), τους δίνουν την ιδιότητα του ομοιογενούς καταλύτη και έτσι επιτρέπουν την αντικατάσταση ανεπιθύμητων για το περιβάλλον ανόργανων οξέων¹⁵³.

Η ιδιότητα της ιονανταλλαγής που έχουν, οφείλεται στη μοναδική κρυσταλλοδομή τους στην οποία είναι παρόν ένας πολύ μεγάλος αριθμός μικρών οπών, τα κανάλια και οι γαλαρίες. Τα κανάλια έχουν χαρακτηριστικές διαμέτρους 0,5-0,7 nm, μόνο ελαφρώς μεγαλύτερες από τη διάμετρο ενός μορίου νερού και σε αυτά βρίσκονται θετικά ιόντα τα οποία μπορούν να ανταλλαχθούν με άλλα.

Η ιονανταλλαγή επιτρέπει στους ζεόλιθους να προσροφούν επιλεκτικά ορισμένα επιβλαβή ή ανεπιθύμητα στοιχεία από το χώμα, το νερό ή και τον αέρα. Στις μέρες μας,

χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό ραδιενεργών αποβλήτων¹⁵⁴. Σημαντική είναι επίσης η χρήση των ζεολίθων ως αποσκλήρυντικά νερού λόγω των ιονανταλλακτικών τους ιδιοτήτων (παρουσία ανταλλάξιμου κατιόντος (*σχήμα 1.1.1*)), αντικαθιστώντας τα ανεπιθύμητα πολύ-φωσφορικά ιόντα¹⁰⁰. Είναι ιδανικοί στην κατεργασία του νερού και χρησιμοποιούνται σε συστήματα βιομηχανικών αποβλήτων αφαιρώντας βαρέα μέταλλα και ραδιενεργά ιόντα, καθώς επίσης και για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού. Ένα κλασικό παράδειγμα κατεργασίας του νερού είναι η αποσκλήρυνσή του, ανταλλάζοντας τα ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} που βρίσκονται στο νερό με τα ανταλλάξιμα ιόντα του ζεόλιθου όπως Na^+ . Για το λόγο αυτό, οι ζεόλιθοι αποτελούν συστατικά των απορρυπαντικών δρώντας ως αποσκλήρυντικά του νερού¹⁵⁵.

Στην αγροτική βιομηχανία χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε λιπάσματα αυξάνοντας την αποδοτικότητά τους. Εξαιτίας της ικανότητας ιονανταλλαγής με ιόντα NH_4^+ και K^+ , χρησιμοποιούνται ως προσθετικά άζωτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο, βελτιώνοντας έτσι την εδαφολογική δομή και μειώνοντας τη θρεπτική απώλεια. Η διατήρηση και η έγκαιρη απελευθέρωση των αναγκαίων θρεπτικών ουσιών από τους ζεόλιθους μπορούν να επιφέρουν βελτιώσεις στα φύλλα και στα άνθη. Ένας ζεόλιθος που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό είναι ο κλινόπτιλόλιθος (clinoptilolite), με σύσταση $(\text{CaMgNaK})(\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Η πορώδης δομή μοριακών διαστάσεων των ζεολίθων, δημιουργεί ένα λαβύρινθο της κλίμακας των νανομέτρων ο οποίος μπορεί να γεμίσει με νερό ή άλλα φιλοξενούμενα μόρια. Η ιδιότητα του μοριακού ηθμού που έχουν οι ζεόλιθοι, τους καθιστά κατάλληλους για την επιλεκτική προσρόφηση διάφορων οργανικών μορίων¹⁵⁶ και οδηγεί επίσης στη δημιουργία άλλων διαδικασιών επιλεκτικού διαχωρισμού (ιονανταλλαγή, ρόφηση). Ο Σιλικαλίτης-1 χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές, αφού το μέγεθος των πόρων του είναι συγκρίσιμο με τα σημαντικά μικρά οργανικά μόρια όπως το μεθάνιο, n-βουτάνιο, n-οκτάνιο, και η αιθανόλη²⁹. Ο ζεόλιθος ZSM-5 έχει το ίδιο μέγεθος πόρων όπως πολλά βιομηχανικά σημαντικά αρωματικά και υποκατεστημένα μόρια παραφίνης.

Ο D.B. Shah και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση και τη διάχυση του βενζολίου στον H-ZSM-5 και το Σιλικαλίτη-1. Παρατηρήθηκε ότι το βενζόλιο προσροφάται αρκετά ισχυρά και στους δύο ζεόλιθους. Από περαιτέρω μελέτες παρατηρήθηκε επίσης ότι η κινητική προσρόφησης του βενζολίου ελέγχεται από ενδοκρυσταλλική διάχυση. Αυτό δεν αποτελεί έκπληξη αφού η κινητική διάμετρος του βενζολίου είναι μεγαλύτερη από το άνοιγμα των πόρων του ζεολίθου με αποτέλεσμα την αργή πρόσληψη της αρωματικής ένωσης¹⁵⁷.

Κατά την προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων στους ζεόλιθους, μπορεί να εμφανιστούν αλλαγές στο πλέγμα τους^{156,158}. Τέτοιου είδους αλλαγές είναι σημαντικές αφού η δομική αλλαγή του πλέγματος, μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα προσρόφησης και το συντελεστή διάχυσης των φιλοξενούμενων μορίων. Οι αλλαγές στο πλέγμα επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η αναλογία Si/Al, η θερμοκρασία, η φύση των φιλοξενούμενων ειδών και το επίπεδο φόρτισης^{159,160}. Σε έρευνα των Havenga και Huang παρατηρήθηκε ότι οι αρωματικές ενώσεις μπορεί προσροφηθούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα του ζεόλιθου (στην εξωτερική επιφάνεια ή στα δομικά κανάλια)¹⁵⁶. Από μελέτη των P.L. Llewellyn et al. διαπιστώθηκε ότι τα κέντρα προσρόφησης του Σιλικαλίτη-1 είναι ομοιογενή κάτι που δηλώνει ότι η προσρόφηση των μορίων δεν μπορεί να ξεχωρίσει σε προσρόφηση στα ευθύγραμμα ή στα σιγμοειδή κανάλια¹⁴⁴. Οι προσροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων, καθορίζουν τη χρησιμότητά τους σαν καταλύτες και ροφητές.

Ο τύπος του ζεόλιθου σε συνδυασμό με το είδος του εξοπλισμού που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί επίσης να φανεί πολύ αποτελεσματικός στην αφαίρεση αερίων όπως SO₂ βοηθώντας στη μείωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος. Οι εγκαταστάσεις PSA (Pressure Swing Adsorption) χρησιμοποιούν ζεόλιθους για την αναβάθμιση του φυσικού αερίου. Ο ζεόλιθος ενεργεί ως μοριακός ηθμός, προσροφά επιλεκτικά SO₂, CO₂ και H₂O, παράγοντας καθαρό φυσικό αέριο που υπό άλλες συνθήκες θα ήταν άχρηστο, αφού θα περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις μη επιθυμητών ουσιών².

Ο αγωγίμος ζεόλιθος Na-ZSM-5 έχει συσταθεί ως ευαίσθητο υλικό για την ανίχνευση των υδρογονανθράκων. Από έρευνες των A. Dubbe et al., παρατηρήθηκε ότι ο ζεόλιθος Na-ZSM-5 παρουσιάζει μια ποτενσιομετρική ανταπόκριση σε αέριους υδρογονάνθρακες συνδυάζοντας το ηλεκτρόδιο Na-ZSM-5/Au σε ένα σύστημα με ηλεκτρόδιο αναφοράς των ανθρακικών με χρυσό (carbonate/Au)^{161,162}.

Οι ζεόλιθοι, είναι κατάλληλοι για τη σύνθεση μεμβρανών λόγω του ομοιόμορφου πορώδους τους σε συνδυασμό με τη θερμική και χημική τους σταθερότητα. Ο ZSM-5 και ο Σιλικαλίτης, μελετήθηκαν για την παρασκευή μεμβρανών λόγω της υψηλής δυνατότητας διαχωρισμού που έχουν για μικρά οργανικά αέρια^{50,163-171}.

Η υψηλή προσροφητικότητα και η εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν, τους επιτρέπει να διαχωρίζουν αέρια και υγρά και να αφαιρούν ανεπιθύμητες ουσίες. Μπορούν να προσροφήσουν την αμμωνία και το υδρόθειο από απόβλητα τροφίμων, εξαλείφοντας έτσι τις άσχημες οσμές. Χρησιμοποιούνται σε κάδους απορριμμάτων ή και ως φίλτρα στα συστήματα εξαερισμού αέρα για την αφαίρεση των αερομεταφερόμενων άσχημων οσμών.

Χρησιμοποιήθηκαν για φυσικούς διαχωρισμούς υγρών ή αέριων μιγμάτων γι' αυτό και χαρακτηρίζονται μοριακοί ηθμοί με υψηλή επιλεκτικότητα.

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν επίσης σημαντική εφαρμογή ως ξηραντικά μέσα, δεδομένου ότι προσροφούν τα μόρια του νερού από τον αέρα. Αυτό γίνεται εξαιτίας της μικρής διαμέτρου των μορίων του νερού (0,265 nm), τα οποία εισέρχονται στο εσωτερικό του ζεόλιθου διαμέσου των πόρων. Χρησιμοποιούνται επίσης και στο διαχωρισμό διαφορετικών ισομερών και αέριων μιγμάτων^{172,173}.

Οι ζεόλιθοι έχοντας υψηλή συγγένεια με το νερό έχουν τη δυνατότητα προσρόφησης και εκρόφησης του, διατηρώντας τη δομική τους σταθερότητα. Αυτή η ιδιότητα τους αλλά και η υψηλή θερμότητα προσρόφησης τους, τους καθιστά χρήσιμους όχι μόνο στην αποξήρανση και στον έλεγχο της υγρασίας διαφόρων συστημάτων, αλλά και στην αποθήκευση θερμότητας σε ηλιακά συστήματα ψύξης.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται επίσης στην οικοδομική βιομηχανία: ως δομικοί λίθοι, για την παραγωγή τσιμέντων (υποκατάστατο περλίτη, κίσηρης), την κατασκευή συμπιεσμένων σανίδων ως υλικό πλήρωσης και την κατασκευή ελαφρών τούβλων μεγάλης φυσικής και χημικής αντοχής.

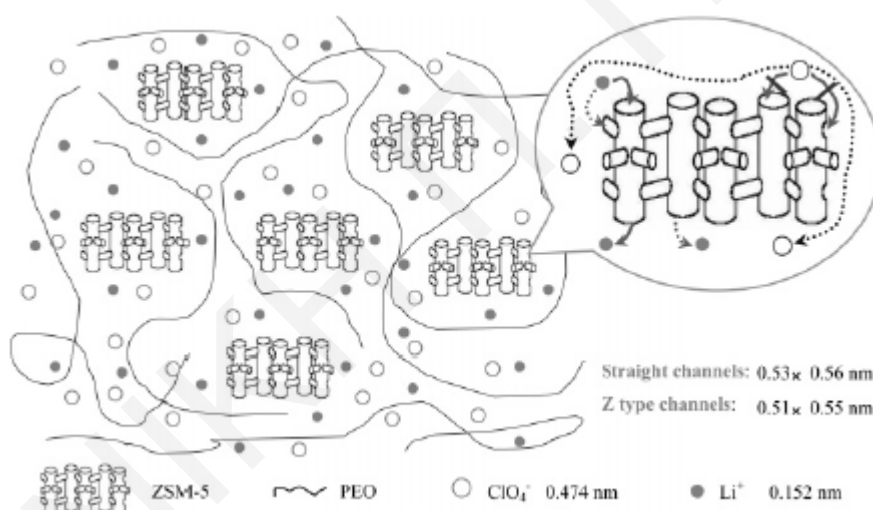
Μια επιπλέον χρήση των ζεολιθών είναι στις μπαταρίες. Όλες οι πολυμερείς μπαταρίες λιθίου στερεάς κατάστασης (LPBs: solid-state lithium polymer batteries) ίσως είναι μια από τις καλύτερες επιλογές ηλεκτροχημικής πηγής ενέργειας του μέλλοντος που χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα ενέργειας, καλή ανακυκλωσιμότητα, αξιοπιστία και ασφάλεια¹⁷⁴⁻¹⁷⁸. Οι ηλεκτρολύτες PEO-LiX (X = ClO₄⁻, Γ κ.ά., PEO = poly(ethylene oxide)) στηριζόμενοι σε πολυμερή, έχουν τύχει εκτεταμένης μελέτης^{179,180} λόγω της ικανότητάς τους ως υποψήφια υλικά αντί των υγρών ηλεκτρολυτών^{181,182}.

Ο αριθμός μεταφοράς ιόντων λιθίου, T_{Li^+} (lithium ion transference number), είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου. Δυστυχώς, τα κατιόντα Li^+ στους ηλεκτρολύτες PEO-LiX (X = ClO₄⁻), μπορούν να δεσμευτούν με τα οξυγόνα των αλυσίδων του PEO αλλά και με τα οξυγόνα των ιόντων ClO₄⁻ με αποτέλεσμα την εμπόδιση της μεταφοράς τους και την πολύ χαμηλή τιμή T_{Li^+} .

Οι σημαντικές ιδιότητες των μικροπορωδών μοριακών ηθμών ZSM-5 όπως η επιλεκτική τους προσρόφηση και διαχωρισμός, η εκλεκτικότητα σχήματος λόγω του πορώδους και των δυσδιάστατων διασταυρωμένων καναλιών και η ιδιότητα της ιονανταλλαγής, ενέπνευσαν τους Xi et al. να χρησιμοποιήσουν τον ζεόλιθο ZSM-5 στους ηλεκτρολύτες PEO-LiX σαν πληρωτικό υλικό. Από τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε ότι η πολυμερής ένωση ηλεκτρολύτη που περιέχει ZSM-5 είχε το μεγαλύτερο T_{Li^+} . Στην περίπτωση αυτή, ο T_{Li^+} αυξάνεται λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των όξινων

κέντρων Lewis στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού με τα άτομα O στον PEO και/ή ClO_4^- (βάση Lewis), με αποτέλεσμα την εξασθένιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων O και Li^+ άρα την απελευθέρωση των Li^+ και την αύξηση του T_{Li^+} ^{174,183-186}.

Εντούτοις, το σημαντικότερο πλεονέκτημα στην περίπτωση αυτή, είναι η ιδιότητα των ζεολίθων ZSM-5 ως μικροπορώδεις μοριακοί ηθμοί. Το μέγεθος των πόρων τους είναι 0,53nm x 0,56nm για τα ευθύγραμμα και 0,51nm x 0,55nm για τα σιγμοειδή (Z) κανάλια όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.3.1*. Από την άλλη, η διάμετρος των κατιόντων Li^+ και ClO_4^- είναι 0,152nm και 0,474nm αντίστοιχα, με αποτέλεσμα τα ιόντα Li^+ να εισέρχονται και να περνούν από κανάλια του ZSM-5 πιο εύκολα από τα ιόντα ClO_4^- . Η εκλεκτική δράση του ZSM-5 στη μεταφορά των διαφορετικών ιόντων οδηγεί σε αύξηση του T_{Li^+} του ηλεκτρολύτη. Επιπρόσθετα, το αρνητικό φορτίο στο πλέγμα του ζεόλιθου ευνοεί την είσοδο των κατιόντων Li^+ σε αντίθεση με τα ανιόντα ClO_4^- τα οποία δύσκολα μπορούν να εισέλθουν στα κανάλια του ζεόλιθου λόγω των ηλεκτροστατικών αποθητικών δυνάμεων¹⁷⁴.



Σχήμα 1.3.1: Σχηματική απεικόνιση του εκλεκτικού περάσματος των κατιόντων Li^+ από τον ZSM-5 στον ηλεκτρολύτη σύνθετου πολυμερούς PEO- LiClO_4 -ZSM-5.

1.3.2 Καταλυτική ικανότητα ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία σαν ετερογενείς καταλύτες λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων έχοντας ομοιόμορφο μικροπορώδες, μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας, υψηλή (υδρο)θερμική σταθερότητα, ενδογενή (intrinsic) οξύτητα και τη μοναδική τους ικανότητα να σταθεροποιούν μεταλλικά είδη^{11, 113, 187-191}.

Είναι πρωταρχικής σημασίας ως καταλύτες για πολλές βιομηχανικές διαδικασίες, κυρίως λόγω της ικανότητας εκλεκτικότητας ως προς το μέγεθος και τη φύση διαφόρων μορίων. Αυτό, μαζί με την επιφανειακή οξύτητα κατά Brønsted¹⁹²⁻¹⁹⁶, τους καθιστά πολύ ικανούς καταλύτες. Την καταλυτική τους ιδιότητα οι ζεόλιθοι την οφείλουν επίσης στη

μικροπορώδη τους δομή. Το σχήμα και το μέγεθος των πόρων τους, ασκεί στερικές επιδράσεις στις αντιδράσεις, ελέγχοντας την προσρόφιση των αντιδρώντων και την εκρόφιση των προϊόντων¹⁹⁷.

Ο ζεόλιθος H-ZSM-5 είναι ένα τυπικό παράδειγμα όξινου καταλύτη με εκλεκτικότητα ως προς το μέγεθος^{198,199}. Η καταλυτική του ικανότητα οφείλεται στο πολυδιάστατο σύστημα των διασταυρωμένων καναλιών του και στον σχετικά μικρό αριθμό ισχυρών όξινων κέντρων λόγω της υψηλής αναλογίας Si/Al (>10) του πλέγματός του¹⁹⁸. Οι απομονωμένοι του πόροι με τις μοριακές διαστάσεις, λειτουργούν και σαν “μικρο-αντιδραστήρες”, στους οποίους η ενεργότητα κι η επιλεκτικότητα μπορεί να ενισχυθούν στην παρουσία ενεργών κέντρων. Αποτέλεσμα αυτού, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στις καταλυτικές μετατροπές όπου απαιτούνται η οξύτητα και η εκλεκτικότητα ως προς το μέγεθος¹¹⁰.

Η οξύτητα των ζεολίθων οφείλεται στην αντικατάσταση ενός ατόμου πυριτίου από ένα άτομο αργιλίου, γεγονός που εισάγει φορτίο στο πλέγμα το οποίο πρέπει να ισοσταθμιστεί με ένα κατιόν ή ένα πρωτόνιο, δημιουργώντας όξινη υδροξυλομάδα. Αυτές οι υδροξυλομάδες Brønsted, είναι πολύ σημαντικές για τις ροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων και έχουν οδηγήσει σε σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές¹⁹².

Η χημική ομοιομορφία των όξινων κέντρων Brønsted (-OH πλέγματος), στους ζεόλιθους H-ZSM-5, με διαφορετική περιεκτικότητα Al στο πλέγμα τους, έχει αποδειχτεί σημαντική στη θερμική καταλυτική διάσπαση του n-εξανίου, όπου η ενεργότητά του για τη διάσπαση είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του Al του πλέγματος⁹⁶. Σημαντική καταλυτική εφαρμογή των ζεολίθων είναι και οι αντιδράσεις όπως η αλκυλίωση, η ισομερείωση, η υδρογόνωση, ο πολυμερισμός και η παραγωγή βενζίνης από μεθανόλη²⁰⁰.

Η δύναμη των όξινων κέντρων του ζεολίθου αυξάνεται με την αναλογία Si/Al έτσι οι ζεόλιθοι ZSM-5 έχοντας σχετικά υψηλή αναλογία Si/Al, είναι αρκετά καλοί όξινοι καταλύτες. Εντούτοις, το κύριο πλεονέκτημα του ZSM-5, οφείλεται στη δομή του. Οι οριακές διαστάσεις των καναλιών του ζεολίθου δεν επιτρέπουν ούτε τη δημιουργία αρωματικών ενώσεων με περισσότερα από 11 άτομα άνθρακα αλλά ούτε και τη δημιουργία πολλαπλών πρόδρομων δακτυλίων που οδηγούν σε εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του ζεολίθου. Οι ζεόλιθοι, έχοντας μεσαίο πορώδες (μεγαλύτερο από τη διάμετρο της ολεφίνης-C₄ και μικρότερο από το μέγεθος των πρόδρομων ενώσεων για παραγωγή αλυσίδων ή κρυστάλλων άνθρακα), μελετήθηκαν ως αποτελεσματικοί καταλύτες για τη θερμική καταλυτική διάσπαση ολεφινών-C₄^{88,201-203}. Έστω κι αν δημιουργείται άνθρακας, η τρισδιάστατη δομή των καναλιών προκαλεί περιορισμούς στη

διάχυσή του. Ο ζεόλιθος επομένως είναι πιο ανθεκτικός στην απενεργοποίηση από τη δημιουργία και εναπόθεση σε αυτόν αλυσίδων ή κρυστάλλων άνθρακα.

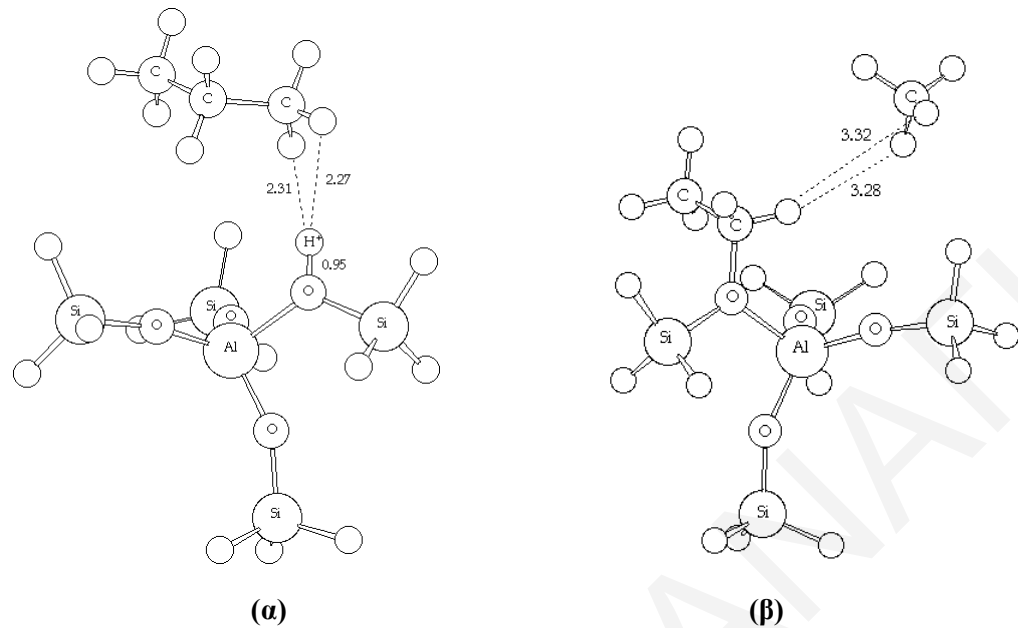
Επιπρόσθετα, η δομή των διασταυρωμένων καναλιών ελαττώνει τα εμπόδια στη διάχυση προϊόντων κι αντιδρώντων κατά στις αντιδράσεις τα οποία μπορούν να διαχυθούν μέσα και έξω από το σύστημα των καναλιών διαμέσου διαφορετικών πόρων²⁰⁴. Αυτός ο μηχανισμός έχει ονομαστεί ως έλεγχος διακίνησης μορίων (“molecular traffic control mechanism”).

Με τις ιδιότητες αυτές ο ζεόλιθος είναι ο πιο κατάλληλος και μεγάλης σημασίας στη μοντέρνα πετροχημεία και στη βιομηχανία υδρογονανθράκων. Χρησιμοποιείται ως καταλύτης στη βιομηχανία πετρελαίων για τη μετατροπή των υδρογονανθράκων. Οι ζεόλιθοι με τις σημαντικές τους ιδιότητες είναι πολύ χρήσιμοι στις διαδικασίες MTG^{204,205} (methanol to gasoline), όπου παρασκευάζεται ένα εύρος χαμηλών παραφινών και μικρών αλκυλαρωματικών ενώσεων από τη μεθανόλη.

Ένα άλλο παράδειγμα είναι η αναμόρφωση του ναφθαλενίου. Ο ζεόλιθος ZSM-5 χρησιμοποιείται στην επιλεκτική θερμική διάσπαση των n-παραφινών, αλλά και στην αλκυλίωση του βενζολίου και τολουολίου με τις μικρές αλυσίδες των ολεφινών που δημιουργούνται κατά τη διάσπαση²⁰⁶. Η ικανότητα της επιλεκτικής θερμικής διάσπασης των n-παραφινών, προς παραγωγή διακλαδωμένων παραφινών έχει χρησιμοποιηθεί στην αφαίρεση των παραφινών από τα αποστάγματα για μείωση του σημείου ροής των καυσίμων της μηχανής²⁰⁷.

Ο ζεόλιθος ZSM-5 έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ως πρόσθετο στους καταλύτες FCC (fluidized catalytic cracking), δηλαδή για την καταλυτική διάσπαση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου (μετατροπή C₁₅₊ υδρογονανθράκων προς C₅-C₁₀ υδρογονάνθρακες διακλαδωμένης αλυσίδας και C₅-C₆ ολεφινικές, παραφινικές και αρωματικές ενώσεις)²⁰⁸ ανάλογα με τις συνθήκες της διαδικασίας.

Έχει αποδειχτεί ότι ο ζεόλιθος H-ZSM-5 είναι ικανός για τη θερμική καταλυτική διάσπαση μικρών αλκαλικών αλυσίδων κάτι που απαιτεί υψηλή δύναμη οξύτητας, αλλά και μετά την απενεργοποίησή του μπορεί να συνεισφέρει στην ισομερείωση αλκενίων²⁰⁹. Ένα παράδειγμα καταλυτικής διάσπασης φαίνεται στο **σχήμα 1.3.2** όπου απεικονίζεται αρχικά η προσρόφιση του προπανίου στο όξινο κέντρο του ζεόλιθου (**σχήμα 1.3.2 (α)**) και στη συνέχεια η διάσπασή του (**σχήμα 1.3.2 (β)**).



Σχήμα 1.3.2: (α) Προσρόφηση προπανίου στο όξινο κέντρο του ζεόλιθου, (β) θερμική καταλυτική διάσπαση προπανίου.

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα του ZSM-5 είναι η εκλεκτικότητα του ως προς το σχήμα, και συγκεκριμένα η επιλεκτικότητά του στις πάρα-υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις. Η εκλεκτικότητα του ζεόλιθου ZSM-5 στις πάρα υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις είναι πολύ σημαντική για τις καταλυτικές διαδικασίες αλλά και για το διαχωρισμό με προσρόφηση των ισομερών του ξυλενίου. Σημαντική είναι η ιδιότητα του στη διαδικασία BTX (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο) η οποία περιλαμβάνει αυτοοξειδοαναγωγή (disproportionation) του τολουολίου, ισομερείωση του ξυλενίου από το μέτα- στο πάρα-ξυλένιο και αλκυλίωση του βενζολίου²⁰⁴.

Η υψηλή εκλεκτικότητα του ξυλενίου στις αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής οφείλεται στην περιορισμένη μεταφορά των ενδιάμεσων της αντίδρασης στους στενούς πόρους. Η εκλεκτικότητα του πάρα-ισομερούς προέρχεται από τη διαφορά στη διάχυση από τα υπόλοιπα ισομερή²¹⁰. Για την ισομερείωση του ξυλενίου υπάρχουν δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί. Αρχικά, παίζει ρόλο το σχήμα αφού το πάρα-ξυλένιο έχει το σχήμα που του επιτρέπει να διαχυθεί γρήγορα στη ζεολιθική δομή, ενώ το μέτα-ξυλένιο χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να διασχίσει το πορώδες του ζεόλιθου κι έτσι έχει περισσότερες πιθανότητες να μετατραπεί σε πάρα-ξυλένιο. Επίσης, ο προσανατολισμός των ενεργών ενδιάμεσων μέσα στα κανάλια του ζεόλιθου ευνοεί το πάρα-ξυλένιο.

Το μέγεθος των καναλιών των ζεολίθων είναι συγκρίσιμο με αυτό των αρωματικών μορίων έτσι στα κανάλια μπορούν να ενταχθούν μεγάλα μόρια μέχρι και το 1,3,5-τριμέθυλοβενζόλιο. Η παραμικρή αλλαγή στις διαστάσεις του κρυσταλλου μπορεί να

αλλάζει τη σχετική ευκολία διάχυσης η οποία έχει σημαντική επίδραση στην κατανομή των προϊόντων^{211,212}. Όπως έχει προαναφερθεί, το συγκρίσιμο μέγεθος των αρωματικών ενώσεων και των καναλιών του ZSM-5 είναι ο κυριότερος λόγος για την ιδιαίτερη εκλεκτικότητα που παρατηρείται.

Ο ζεόλιθος ZSM-5 κι ο Σιλικαλίτης-1 είναι περισσότερο υδρόφοβοι από τους υπόλοιπους ζεόλιθους, έτσι οι υδρογονάνθρακες σε ένα υγρό μίγμα με τους συγκεκριμένους ζεόλιθους μπορούν να προσροφηθούν σε αυτούς. Οι ζεόλιθοι μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και για την αφαίρεση αρωματικών ατμών (VOC) από τον αέρα²¹³.

Οι M.A. Ali et al. έχουν μελετήσει την αντίδραση μεθανόλης και ισοβουτανίου χρησιμοποιώντας τον ζεόλιθο H-ZSM-5 ως καταλύτη, προς παραγωγή του τεταρτοταγούς μέθυλ-βούτυλ-αιθέρα (MTBE, methyl tertiary butyl ether). Από τις μελέτες διαπιστώθηκε, ότι κατά την αντίδραση αυτή η καταλυτική ενεργότητα αυξανόταν με αύξηση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του αργιλίου στη δομή του ζεόλιθου³³.

Σε αρκετές από τις προαναφερθέντες εφαρμογές, η στενή επαφή των αρωματικών ενώσεων στους ζεόλιθους είναι πολύ κρίσιμη. Η πολύ ισχυρή αλληλεπίδραση των φιλοξενούμενων αρωματικών μορίων στους στενούς πόρους του ζεόλιθου, οδηγεί σε υψηλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα μεγέθους και άλλα ασυνήθιστα φαινόμενα. Η στενή αυτή επαφή είναι επίσης πολύ χρήσιμη για την κατανόηση της προσρόφησης στους πόρους. Η ελάχιστη διαφορά του μεγέθους και του σχήματος μεταξύ των ζιγκ-ζάγκ και των ευθύγραμμων καναλιών, μερικές φορές δημιουργεί μεγάλη διαφορά στη δύναμη προσρόφησης.

Η ενδιαφέρουσα αυτή συμπεριφορά στην προσρόφηση των αρωματικών ενώσεων στο ζεόλιθο ZSM-5 ή το Σιλικαλίτη, οφείλεται στο μοριακό τους μέγεθος. Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει διάφορες ιδιαιτερότητες στην προσρόφηση αρωματικών ενώσεων από τον ZSM-5 (ή τον Σιλικαλίτη-1)^{204,214-216}, όπως είναι η ισόθερμος προσρόφησης η οποία με μείωση της θερμοκρασίας μπορεί να αλλάξει από τύπου I σε τύπου IV.

Η αντίδραση συμπύκνωσης αρωματικών ενώσεων με αλδεϋδες είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανική παραγωγή σημαντικών υλικών όπως της Α- και F-δισφενόλης, της μεθυλενοδιανιλίνης και άλλων εξευγενισμένων χημικών. Για την αντίδραση αυτή χρησιμοποιούνταν σαν καταλύτες ανόργανα οξέα τα οποία όμως δημιουργούσαν πολλά προβλήματα όπως υψηλή τοξικότητα, διάβρωση, δυσκολία στο διαχωρισμό και την ανάκτηση των προϊόντων κ.ά. Για αποφυγή τέτοιων προβλημάτων, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες στην εύρεση στερεών όξινων καταλυτών, οι οποίοι είναι πιο ασφαλείς και πιο

φιλικό στο περιβάλλον από τα ανόργανα οξέα²¹³⁻²²⁰. Έχει μελετηθεί η καταλυτική ενεργότητα των Al-MCM-41^{221,222} και β-ζεόλιθων²²³ για τη σύνθεση της F-δισφενόλης με αντίδραση συμπύκνωσης φαινόλης με φορμαλδεύδη και διαπιστώθηκε ότι επηρεάζονται πολύ από την υδροφοβικότητα και την οξύτητα της επιφάνειας του στερεού οξέος²¹⁷. Σημαντική είναι επίσης και η χρήση του μοντμοριλονίτη ως καταλύτη για τη σύνθεση αρωματικών αλδευδών και οξέων²²⁴.

Παρά τη σημαντική τους χρήση λόγω της εκλεκτικότητας ως προς το σχήμα, η παρουσία μικροπόρων σε μερικές περιπτώσεις περιορίζει την καταλυτική απόδοση των ζεολίθων^{106,225,226}. Η καταλυτική τους εφαρμογή, σε μερικές περιπτώσεις περιορίζεται λόγω των στενών μικροπορωδών καναλιών τους που προκαλούν περιορισμένη διάχυση, σαν αποτέλεσμα της δύσκολης μεταφοράς των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα των καναλιών ή της δύσκολης εκρόφησης των προϊόντων^{109,113,163,227-230}. Ένα παράδειγμα της περιορισμένης αυτής διάχυσης είναι η καταλυτική αντίδραση προς σύνθεση της μεθυλενοδιανιλίνης (MDA) από ανιλίνη και φορμαλδεύδη. Ο ζεόλιθος ZSM-5 παρουσιάζει τη χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα από τους Y- και β-ζεόλιθους, γιατί οι μοριακές διαστάσεις των ισομερών MDA που παράγονται είναι μεγαλύτερες από τις διαστάσεις του πορώδους του ζεόλιθου ZSM-5, έτσι η αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των κρυσταλλιτών του ζεόλιθου²¹⁷.

1.3.2.1 Μετατροπές ζεολίθων για βελτιστοποίηση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων

Με σκοπό τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των ζεολίθων και κυρίως των καταλυτικών τους ιδιοτήτων, γίνονται κάποιες μετατροπές σε αυτούς. Οι μετατροπές αυτές μπορεί να γίνονται κατά τη σύνθεση των ζεολίθων ή και μετά.

Μια μετατροπή που μπορεί να γίνει στους ζεόλιθους είναι η αντικατάσταση των ατόμων του πλέγματός τους (Si και Al) από άλλα, κυρίως ενεργά καταλυτικά, όπως είναι τα μέταλλα μετάπτωσης (π.χ. B, Ga, Fe, Ti, V). Με την αντικατάσταση αυτή μπορεί να αλλάξουν οι όξινες τους ιδιότητες^{231,232}. Τα ετεροάτομα εισάγονται στους ζεόλιθους κατά την υδροθερμική διαδικασία της σύνθεσής τους^{43,233}. Η ισομορφική αντικατάσταση του Si από Ti ή V σε πυριτιούχους ζεόλιθους οδήγησαν στην ανακάλυψη ισχυρών οξειδωτικών καταλυτών όπως ο TS-1 (titanium silicalite-1) και ο VS-1 (vanadium silicalite-1).

Σε έρευνα τους οι van de Water et al., μελέτησαν την ταυτόχρονη ενσωμάτωση ατόμων Al και Ge στη δομή MFI και παρατήρησαν αλλαγές σε μερικές από τις ιδιότητες των ζεολίθων ZSM-5. Μετά την ενσωμάτωση του Ge, η κρυσταλλική συμμετρία των ζεολίθων από μονοκλινική γίνεται ορθορομβική και η μοναδιαία κυψελίδα επεκτείνεται. Με αύξηση της περιεκτικότητας του Ge η ποσότητα των μεσο- και μακροπόρων και η

εξωτερική τους επιφάνεια αυξάνεται και αλλάζει η συμπεριφορά κρυσταλλοποίησης οδηγώντας σε δημιουργία σφαιρικών ζεολιθικών συσσωματωμάτων.

Η ενσωμάτωση του Ge αυξάνει τον αριθμό των τοπικών παραμορφώσεων και των σφαλμάτων οδηγώντας σε περισσότερα είδη υδροξυλομάδων και σημαντικές διαφορές στη μορφολογία των κρυστάλλων. Επίσης, ο αριθμός των όξινων κέντρων του H-Ge-ZSM-5 είναι μεγαλύτερος από ότι του H-ZSM-5. Οι διαφορετικές ιδιότητες διάχυσης (αλλαγές στο σχήμα και τις διαστάσεις των μικροπόρων και στο βαθμό μεσο- και μακροπορώδους) και οι όξινες ιδιότητες του H-Ge-ZSM-5 βελτιώνουν την καταλυτική ενεργότητα του ZSM-5^{234,235}.

Μετατροπές στους ζεόλιθους ZSM-5 με άτομα σιδήρου, οδήγησαν σε αρκετές εφαρμογές όπως η οξείδωση του βενζολίου προς φαινόλη²³⁶, η αναγωγή N_2O ²³⁷, η επιλεκτική καταλυτική οξείδωση της NH_3 ²³⁸ και η μετατροπή της μεθανόλης²³⁹ και αιθανόλης²⁴⁰ σε υδρογονάνθρακες. Με τον τρόπο αυτό, ο συνδυασμός της εκλεκτικότητας ως προς το σχήμα και των όξινων ιδιοτήτων των ζεολίθων με την ενεργότητα των διαφορετικών ειδών σιδήρου, επηρεάζει την κατανομή του προϊόντος και την καταλυτική σταθερότητα κατά τη μετατροπή της αιθανόλης και μεθανόλης σε υδρογονάνθρακες²¹⁷.

Η ισομερείωση αλκανίων (C_4 - C_5) είναι μια σημαντική αντίδραση της πετροχημικής βιομηχανίας αφού τα διακλαδισμένα αλκάνια παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή καθαρών καυσίμων. Υπάρχουν πολλά είδη μετάλλων που μπορούν να ενταχθούν στη ζεολιθική δομή. Ο ρόλος της δομής των ζεολίθων, της οξύτητας, της προκατεργασίας των καταλυτών και ο τύπος του μετάλλου που θα ενταχθεί είναι πολύ σημαντικός κατά την ισομερείωση των αλκανίων¹⁴⁵.

Άλλες μετατροπές που μπορεί να γίνουν κατά τη σύνθεση των ζεολίθων είναι με ρύθμιση των διαλυτών και των πρόδρομων υλικών και με αλλαγές στη θερμοκρασία και την πίεση της αντίδρασης⁷⁶⁻⁷⁹. Οι P.Wang et al., συνέθεσαν ζεόλιθο ZSM-5 χρησιμοποιώντας ως μοναδική πηγή αργιλίου περλίτη και καολινίτη. Οι ζεόλιθοι ZSM-5 που συντέθηκαν εμφάνισαν καλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με τον ZSM-5 που συντέθηκε με τη συνηθισμένη μέθοδο λόγω του συνδυασμένου πορώδους που σχηματίστηκε (μεσαίο πορώδες του ZSM-5 και μεγάλο πορώδες περλίτη ή καολινίτη)⁷³.

Ο ζεόλιθος ZSM-5 έχει αποδειχτεί ευρέως, ως πολύ καλός καταλύτης με εκλεκτικότητα ως προς το σχήμα, συμπεριλαμβανομένης και της παραγωγής αρωματικών ενώσεων από μικρούς υδρογονάνθρακες. Εντούτοις, μεγάλο ποσοστό διακλαδισμένων υδρογονανθράκων δεν μπορούν να εισέλθουν στο μεσαίο πορώδες των ζεολίθων. Για το σκοπό αυτό συνήθως χρειάζεται 12-μελές άνοιγμα δακτυλίων. Σε έρευνα τους οι P. Wang et al. έχουν συνθέσει την ένωση MAZ/ZSM-5 (mazzite και ZSM-5). Μετά από

απαργιλίωση της ένωσης δημιουργήθηκε ένα δευτερογενές μεσοπορώδες δίκτυο το οποίο συνδυάζεται με το μεσαίο πορώδες του ZSM-5 και το μεγάλο πορώδες του mazzite. Το προϊόν που λήφθηκε εμφανίζει βελτιωμένη καταλυτική ενεργότητα για την αρωματικοποίηση της βενζίνης (FCC gasoline aromatization)²⁴¹.

Ένα άλλο είδος μετατροπής στους ζεόλιθους είναι η δημιουργία μεσοπόρων (20-500Å) λόγω του περιορισμού της διάχυσης στους μικροπόρους τους^{5,142,143}. Η δημιουργία μεσοπόρων εκτός από την ευκολότερη διάχυση, αυξάνει επίσης τον αριθμό των ενεργών κέντρων για τα αντιδρώντα. Για κάποιες καταλυτικές διαδικασίες οι μεσοπόροι εξασφαλίζουν την κατάλληλη πρόσβαση και μεταφορά για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα, ενώ οι μικροπόροι αυξάνουν τις ιδιότητες εκλεκτικότητας ως προς το μέγεθος²⁴⁴. Οι μεσοπόροι μπορούν να δημιουργηθούν με διάφορους τρόπους και κυρίως με θέρμανση ή προσθήκη οξέων μετά τη σύνθεση των ζεολίθων. Η ισομορφική αντικατάσταση επίσης του Al από Si (χρησιμοποιώντας SiCl_4 , EDTA, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), έχει επίσης οδηγήσει σε απαργιλίωση των ζεολίθων με δημιουργία μεσοπόρων, όμως αυτή η μέθοδος κάποιες φορές οδηγεί σε κατάρρευση της δομής (Βλ. §2.4).

Το μεσοπορώδες μπορεί επίσης να σχηματιστεί χρησιμοποιώντας αεροπήκτωμα άνθρακα διαφορετικού πορώδους ως μήτρα κατά τη σύνθεση των ζεολίθων. Μεταβάλλοντας το μεσοπορώδες της μήτρας και τις συνθήκες κρυσταλλοποίησης των ζεολίθων, μπορούν να ληφθούν μεσοπορώδεις ζεόλιθοι με ελεγχόμενο πορώδες¹³⁸.

Για βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης των ζεολιθικών υλικών έγιναν επίσης πολλές έρευνες για συνδυασμό ζεολίθων όπως Y-ζεόλιθος/MCM-41, MCM-41/ZSM-5, β/MCM-41, ZSM-5/MCM-22, ZSM-5/ZSM-11²⁴⁵. Ο ζεόλιθος ZSM-5 όπως έχει αναφερθεί, πέραν των σημαντικών του ιδιοτήτων παρουσιάζει μειωμένη αποδοτικότητα στη μεταφορά αρωματικών ενώσεων. Ο β-ζεόλιθος είναι ο μοναδικός που έχει υψηλή περιεκτικότητα πυριτίου και τρισδιάστατη δομή καναλιών με 12-μελής δακτυλίους, εκλεκτικότητα δομής αλλά με μειωμένη οξύτητα για τις απαιτούμενες αντιδράσεις. Οι T. Zhao et al., έχουν μελετήσει τη σύνθεση ενός καταλύτη με βελτιωμένη οξύτητα και καταλυτική απόδοση συνδυάζοντας τους ζεόλιθους ZSM-5/β²⁴⁶.

1.3.2.1.1 Ιονανταλλαγή στους Ζεόλιθους

Όπως είναι γνωστό, η οικογένεια των ζεολίθων είναι προσροφητές με καλά διατεταγμένους μικροπόρους. Εντούτοις, χρειάζεται να γίνουν συστηματικές έρευνες για τη μελέτη του ρόλου των αντισταθμιστικών ιόντων και πρωτονίων και στην ουσία για μείωση των επιδράσεων της προσρόφησης στο εξωτερικό των κρυστάλλων¹⁴⁴.

Για τις καταλυτικές εφαρμογές των ζεολίθων τα ιόντα Na^+ συνήθως αντικαθίστανται από πρωτόνια για τη δημιουργία του δεσμού με τα αρνητικά φορτισμένα οξυγόνα του ζεόλιθου²⁴⁷ (σχήμα 1.1.1). Αυτό οδηγεί σε όξινα κέντρα Brønsted, τα οποία έχουν αποδειχτεί πολύ ενεργά σε αντιδράσεις όξινης κατάλυσης όπως είναι η θερμική καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων, η σύνθεση καυσίμων και οι αντιδράσεις ισομερείωσης, ενώ κατά την ανταλλαγή των ιόντων K^+ , Co^{2+} , Ba^{2+} και Sr^{2+} οι ζεόλιθοι ενεργούν σαν βασικοί καταλύτες. Η αντικατάσταση του νατρίου από άλλα ιόντα γίνεται μετά τη σύνθεση του ζεόλιθου και μετά από πύρωσή του για αφαίρεση της οργανικής μήτρας προς καλύτερη ένταξη των ανταλλάξιμων ιόντων.

Η ιονανταλλαγή επιτυγχάνεται με προσθήκη ποσότητας Na^+ -ZSM-5 σε διάλυμα με τα επιθυμητά ανταλλάξιμα ιόντα για ορισμένο χρονικό διάστημα. Το μίγμα διηθείται ή φυγοκεντρείται και στη συνέχεια το στερεό ξεπλένεται με αρκετό απιονισμένο νερό για εξάλειψη της περίσσειας των ιόντων²⁴⁸. Στη συνέχεια, το μίγμα διηθείται ή φυγοκεντρείται ξανά για τη λήψη του στερεού ζεόλιθου. Ένας άλλος τρόπος ιονανταλλαγής είναι με προσθήκη του Na^+ -ZSM-5 σε διάλυμα με ιόντα NH_4^+ (π.χ. NH_4NO_3) και ακολούθως γίνεται πύρωση του στερεού για να ληφθεί ο πρωτονιομένος ζεόλιθος H^+ -ZSM-5²⁴⁹. Στο δεύτερο τρόπο ιονανταλλαγής τα ιόντα εντάσσονται στον ζεόλιθο H^+ -ZSM-5 αντί στον Na^+ -ZSM-5³³. Η ιονανταλλαγή εξαρτάται από τη φύση, τη συγκέντρωση και τη συγγένεια των νέων κατιόντων.

Σε έρευνα τους οι M. Katoh et al., μελέτησαν την προσρόφηση των αερίων: CO_2/N_2 , CH_4/CO , CO/NO , CO/CO_2 σε ζεόλιθους στους οποίους έχει γίνει ιονανταλλαγή με διάφορα αλκαλιμέταλλα. Τα αέρια αυτά επελέγησαν λόγω του μεγέθους τους το οποίο είναι αρκετά μικρό για διάχυση στους πόρους του ζεόλιθου και επίσης έχουν τις κατάλληλες διαφορές στην πολικότητα.

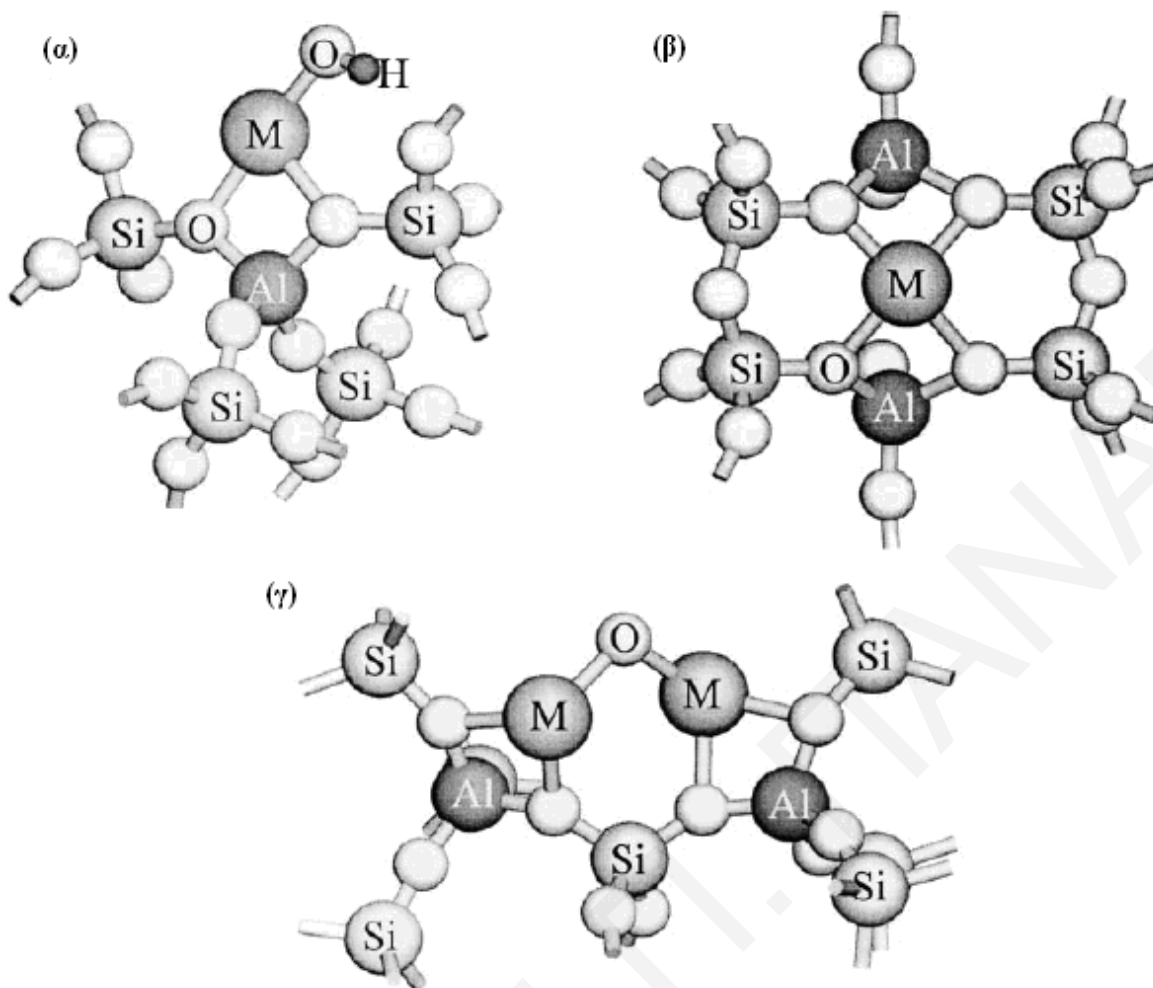
Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν δύο τρόποι προσρόφησης του μορίου CO_2 . Η ασθενής προσρόφηση λόγω της αλληλεπίδρασης με τα τοιχώματα του ζεόλιθου και η ισχυρή προσρόφηση λόγω της αλληλεπίδρασης με το θετικά φορτισμένο κέντρο. Από την ποσότητα του ισχυρά προσροφημένου CO_2 έγινε η υπόθεση ότι τα μισά κατιόντα του ZSM-5 βρίσκονται στα ζιγκ-ζαγκ κανάλια του ζεόλιθου. Αποτελέσματα υπερύθρου έδειξαν ότι τα ιόντα Li^+ και Na^+ βρίσκονται στους 5-μελής δακτυλίους οξυγόνου που αποτελούν το πορώδες του ζεόλιθου και ότι τα δείγματα K-, Rb-, Cs-ZSM-5 μετά από προσρόφηση CO εμφανίζουν δύο κορυφές, άρα δύο κέντρα προσρόφησης. Με μείωση της ποσότητας CO προσθέτοντας στο σύστημα CH_4 , NO , ή CO_2 ο λόγος των δύο κορυφών διαφοροποιείται. Λαμβάνονται υπόψη την πολικότητα των προσροφούμενων μορίων και τον προσανατολισμό τους στο κέντρο, βγαίνει το συμπέρασμα ότι το ένα κέντρο είναι

πολικό και ευνοεί την προσρόφηση CO. Τα χαρακτηριστικά αυτά δικαιολογούνται λόγω της διαφοράς στη δομή των καναλιών (ευθύγραμμο και σιγμοειδή) του ZSM-5²⁵⁰.

Οι ζεόλιθοι ZSM-5 που περιέχουν δισθενή αντισταθμιστικά ιόντα είναι ενεργοί καταλύτες για ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων. Παραδείγματα είναι ο ζεόλιθος Cu-ZSM-5 για τη διάσπαση του NO²⁵¹, ο Co-ZSM-5 για την αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες, ο Zn-ZSM-5 για αφυδροκυκλοποίηση (dehydrocyclization) των C₆ και C₇ αλκανίων προς αρωματικά, ο Pd-ZSM-5 για την καύση του μεθανίου και ο Pt-ZSM-5 για την παραγωγή του ακρυλονιτριλίου και ακετονιτριλίου από βουτάνιο, ισοβουτάνιο, προπάνιο ή προπένιο.

Οι καταλυτικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη θέση των κατιόντων στο ζεολιθικό πλέγμα, έτσι πρέπει να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο κάθε μεταλλοκατιόν εντάσσεται με τα άτομα O του ζεολιθικού πλέγματος και η τοποθεσία των φορτίων ανταλλαγής (charge-exchange sites) στο σύστημα των καναλιών. Τα δισθενή ιόντα μπορούν να ενταχθούν στους ζεόλιθους σε απομονωμένα φορτία ανταλλαγής (που δημιουργούνται από ένα άτομο Al στο τετράεδρο), όπου το M²⁺ συντάσσεται με τα 2 από τα 4 άτομα O που ενώνονται με το άτομο του αργιλίου και το υπόλοιπο φορτίο αντισταθμίζεται από ένα ανιόν OH⁻. Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται ως Z[M(OH)]²⁺ (σχήμα 1.3.3 (α)).

Τα δισθενή κατιόντα μπορούν επίσης να ενταχθούν σε σημείο όπου υπάρχουν δύο γειτονικά αντισταθμιστικά κέντρα. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται όταν υπάρχουν δύο άτομα αργιλίου σε ένα δακτύλιο που περιέχει τέσσερα, πέντε ή έξι άτομα Si. Η δομή αυτή αντιπροσωπεύεται ως ZM²⁺Z⁻ (σχήμα 1.3.3 (β)). Μια τρίτη πιθανότητα είναι όταν δύο μεταλλοκατιόντα δημιουργούν ένα διμερές π.χ. [MOM]²⁺. Για την αντιστάθμιση του φορτίου το διμερές τοποθετείται σε δύο αντισταθμιστικά κέντρα τα οποία βρίσκονται σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους. Τέτοιες δομές που περιέχουν διμερές μπορούν να χαρακτηριστούν ως Z[MOM]²⁺Z⁻ (σχήμα 1.3.3 (γ)). Οι τρεις περιπτώσεις ένταξης του δισθενούς κατιόντος φαίνονται στο σχήμα 1.3.3²⁵².



Σχήμα 1.3.3: Πιθανές τοποθεσίες δισθενών μεταλλοκατιόντων στον ζεολίθο ZSM-5: **(α)** $Z[M(OH)]^{2+}$, **(β)** $ZM^{2+}Z^-$ και **(γ)** $Z[MOM]^{2+}Z^-$.

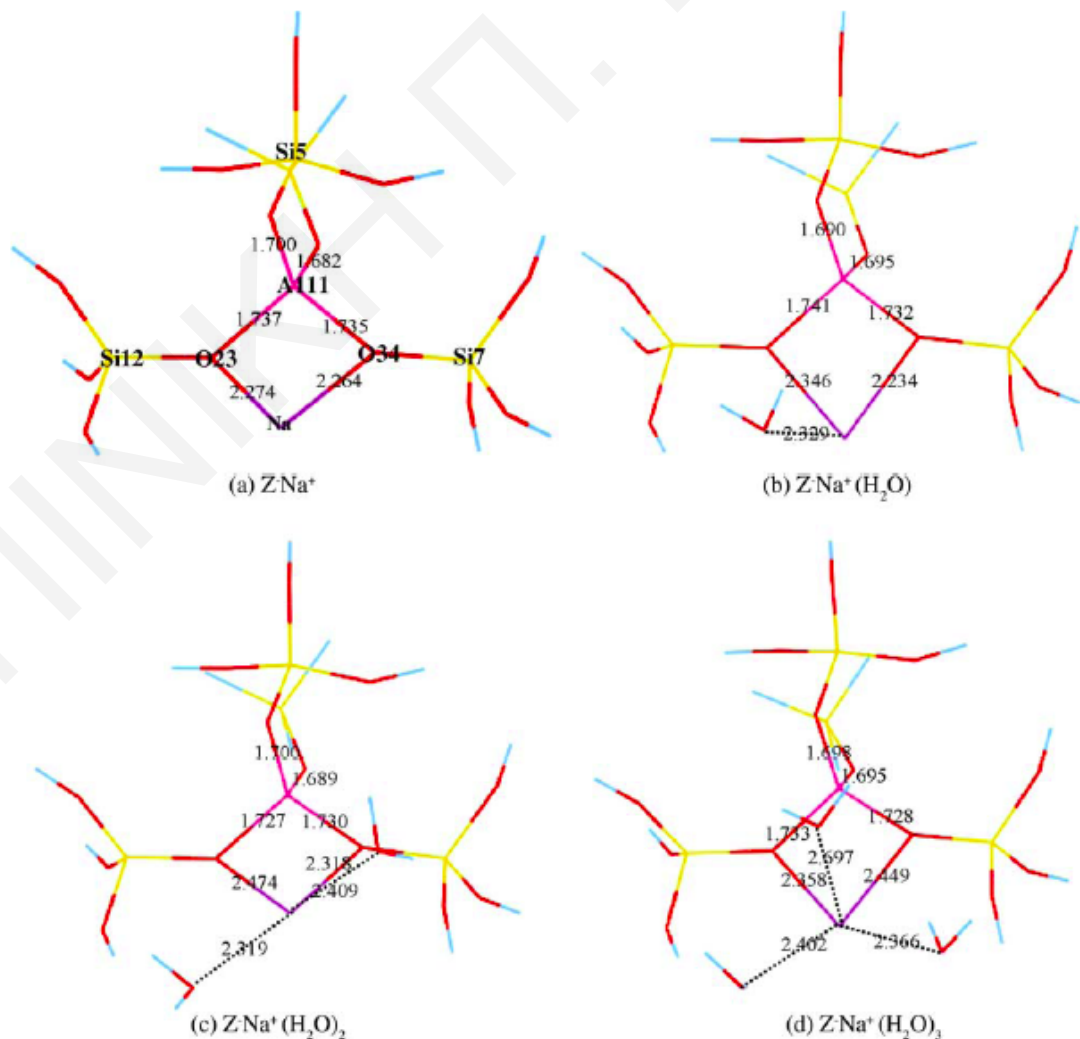
Τα τελευταία χρόνια έχει επεκταθεί η μελέτη των ζεολίθων ως καταλύτες και κυρίως των ζεολίθων στους οποίους έχουν ενταχθεί μεταλλοκατιόντα. Σε έρευνες τους οι G. Yang et al., προσπάθησαν να κατανοήσουν της ένταξη των μεταλλοκατιόντων χρησιμοποιώντας το μόριο του νερού.

Οι δομές του ζεολίθου Na-ZSM-5 μετά από προσρόφηση ενός μέχρι τριών μορίων νερού φαίνονται στο **σχήμα 1.3.4** και οι δομές των ζεολίθων Ca-ZSM-5 και La-ZSM-5 στο **σχήμα 1.3.5**. Για ευκολία, ο ζεολίθος H-ZSM-5 θα αναφέρεται ως ZH^+ και ο M-ZSM-5 ως $ZM^{m+}(OH)_{m-1}$, όπου m είναι το σθένος του κατιόντος.

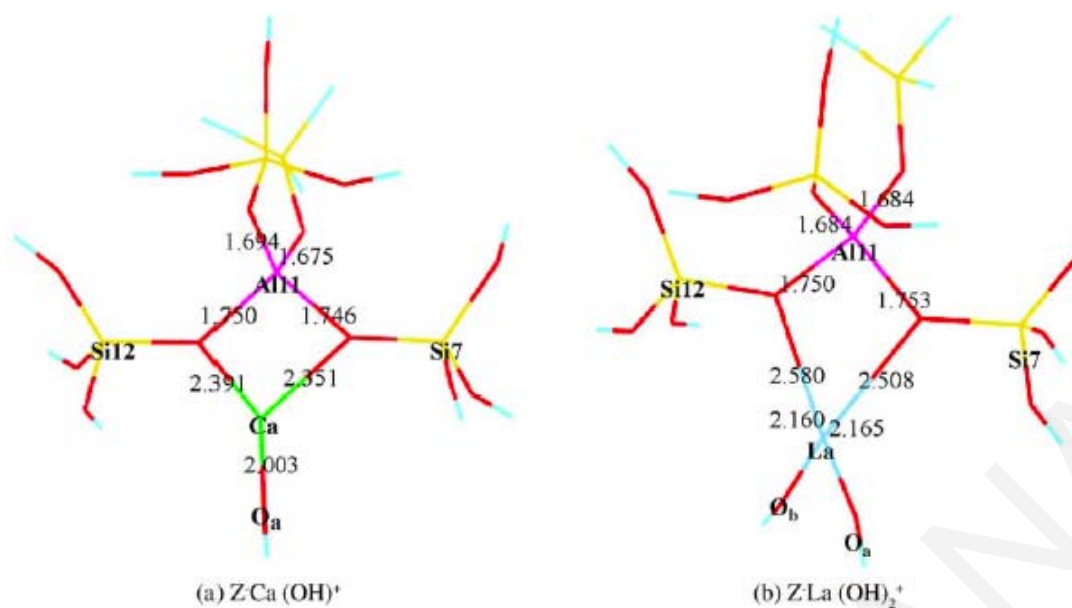
Κατά την προσρόφηση νερού δημιουργείται άμεσος δεσμός μεταξύ των μεταλλοκατιόντων και των ατόμων O_w , έστω κι αν ο λόγος H_2O/M πλησιάζει το τρία (το w σημαίνει ότι τα άτομα O προέρχονται από τα προσροφημένα μόρια νερού). Εντούτοις, η ανταλλαγή του ιόντος La^{3+} αποτελεί εξαίρεση αφού η απόσταση μεταξύ του La και του O_{w2} (από το δεύτερο μόριο H_2O) υπερβαίνει την απόσταση ενός άμεσου δεσμού. Τα ιόντα La^{3+} μετά την ανταλλαγή έχουν δύο υδροξυλομάδες, που εμποδίζουν τα μόρια του νερού

να πλησιάσουν το κατιόν του La^{3+} αν και οι υδροξυλομάδες έχουν μετακινηθεί για να μπορέσει να γίνει η προσρόφηση των μορίων νερού. Αυτή η μετακίνηση μπορεί να φανεί από τις αλλαγές στις γωνίες του δεσμού Al-M-O μετά την προσθήκη των μορίων νερού. Στην περίπτωση της ανταλλαγής ιόντων Ca^{2+} η μια υδροξυλομάδα μπορεί να κινηθεί πιο εύκολα κατά την είσοδο των προσροφημένων μορίων νερού.

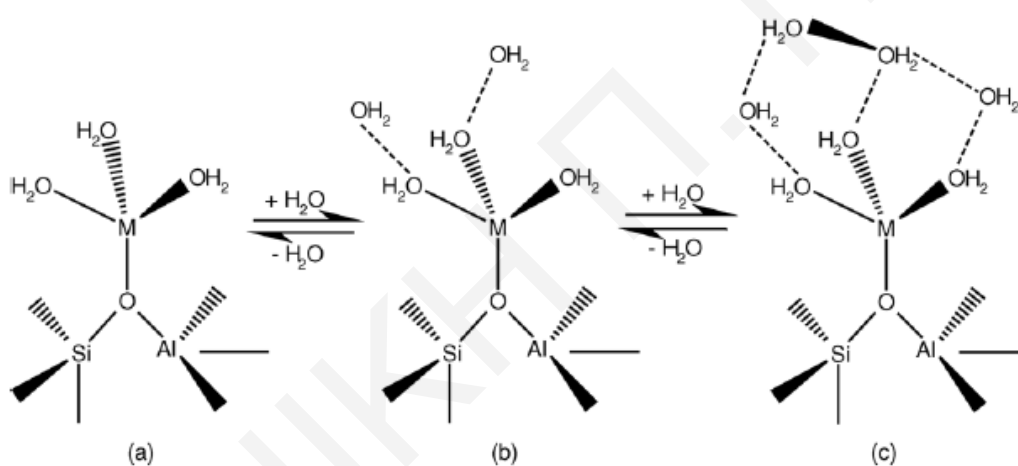
Στην περίπτωση των συμπλεγμάτων $\text{ZM}^{m+}(\text{OH})_{m-1}(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ca}$ ή La), τα άτομα O_w στα τρία μόρια H_2O έχουν ξεχωριστές αποστάσεις κάτι που δηλώνει ότι τα 2 πρώτα μόρια νερού σχεδόν δεν έχουν άμεση αλληλεπίδραση. Το μοντέλο με την προσρόφηση του νερού σε ζεόλιθους M-ZSM-5 φαίνεται στο **σχήμα 1.3.6**. Σε χαμηλές ποσότητες H_2O , όλα τα μόρια H_2O προσροφούνται ενωμένα απευθείας στα μεταλλοκατιόντα διαμέσου των ατόμων O_w (μοντέλο (a)). Καθώς η ποσότητα μορίων H_2O αυξάνεται, το μεταλλοκατιόν σταδιακά κρύβεται από τα μόρια H_2O (μοντέλο (b)). Με περαιτέρω αύξηση της ποσότητας μορίων H_2O , τα τελικά μόρια H_2O φτιάχνουν δεσμούς υδρογόνου με τα εσωτερικά αντί να φτιάχνουν άμεσους δεσμούς με τα μεταλλοκατιόντα με αποτέλεσμα να φτιάχνουν μια μεγάλη σφαίρα ενυδάτωσης (μοντέλο (c))²⁵³.



Σχήμα 1.3.4: Σύμπλεγμα Na-ZSM-5 με 0, 1, 2, ή 3 μόρια H_2O .



Σχήμα 1.3.5: Σύμπλεγμα ZSM-5 μετά από ανταλλαγή με ιόντα Ca ή La.



Σχήμα 1.3.6: Το μοντέλο για την προσρόφηση νερού στους ζεόλιθους M-ZSM-5.

Μετά το 1970, έγιναν πολλές προσπάθειες για μετατροπές μεθανίου κι άλλων παραγώγων του σε άλλους υδρογονάνθρακες πιο πολύτιμους. Οι D. Jaumain, B.-L. Su, ασχολήθηκαν με την έρευνα αυτή χρησιμοποιώντας ζεόλιθους ZSM-5 μετά από ιονανταλλαγή με κατιόντα αλκαλίων (Li, Na, K και Cs).

Από τα αποτελέσματα της καταλυτικής μελέτης διαπιστώθηκε ότι κάτω από τους 200 °C παρατηρείται χαμηλή δραστηριότητα. Στους 200 °C η μετατροπή κατατάσσεται σε σειρά ως εξής: Li-ZSM-5>Na-ZSM-5>K-ZSM-5≈Cs-ZSM-5. Σε ψηλότερες θερμοκρασίες η μετατροπή αυξάνεται κατά πολύ για τους Li-ZSM-5 και Na-ZSM-5, ελαφρά για τον K-ZSM-5 και σχεδόν μένει σταθερή για τον Cs-ZSM-5. Οι Li-ZSM-5 και Na-ZSM-5 εμφανίζουν πολύ καλό ρυθμό μετατροπής ενώ οι K-ZSM-5 και Cs-ZSM-5 παρουσιάζουν

μειωμένη δραστηριότητα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μεγάλο μέγεθος των ιόντων, άρα τα ασθενέστερα οξέα Lewis αλληλεπιδρούν λιγότερο ισχυρά με το άτομο του Cl στους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες κατά τη μετατροπή²⁵⁴.

Σε μελέτη των A. Itadani et al., έγινε έρευνα για διευκρίνιση της επίδρασης του υποκαταστάτη του άλατος [π.χ. προπιονικά (P) ($C_2H_5COO^-$), οξικά (A) (CH_3COO^-), φορμικά (F) ($HCOO^-$), χλωριούχα (C) (Cl^-), και νιτρικά (N) (NO_3^-) ιόντα], που χρησιμοποιείται για την ανταλλαγή των ιόντων χαλκού στον ζεόλιθο ZSM-5^{255,256}. Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση των δειγμάτων Cu-ZSM-5(P) και Cu-ZSM-5(A) τα ιόντα Cu^{2+} φτιάχνουν ενώσεις με τον προπιονικό κι οξικό υποκαταστάτη ενώ στα δείγματα Cu-ZSM-5(F), Cu-ZSM-5(C) και Cu-ZSM-5(N) ανταλλάσσονται φτιάχνοντας υδατοσύμπλοκα²⁵⁵.

Για ταυτοποίηση της οξειδωτικής κατάστασης των ειδών του χαλκού (Cu^+ , Cu^{2+}) χρησιμοποιήθηκαν μόρια CO τα οποία προσροφούνται εκλεκτικά στα κέντρα Cu^+ ²⁵⁷. Από τα αποτελέσματα αυτά και από μελέτη της προσρόφησης N_2 , παρατηρήθηκε ότι το δείγμα Cu-ZSM-5(P) είναι το πιο αποτελεσματικό υλικό για την προσρόφηση. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ο βαθμός της αναγωγής του χαλκού στο δείγμα Cu-ZSM-5(P) είναι μεγαλύτερος λόγω της ύπαρξης των οργανικών υποκαταστατών τα οποία ίσως δρουν σαν αναγωγικά αντιδραστήρια. Αυτό συμβαίνει γιατί τα προπιονικά ιόντα φτιάχνουν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα χαλκού όπως αναμένεται από την ασθενή οξύτητα του προπιονικού οξέος.

Η αποτελεσματικότητα του CuZSM-5(P) μπορεί επίσης να εξηγηθεί κι από το γεγονός ότι τα ιόντα χαλκού ανταλλάχθηκαν εκλεκτικά στα κέντρα που ευνοούσαν την προσρόφηση N_2 λόγω στερικών παρεμποδίσεων. Ο ζεόλιθος ZSM-5 έχει δύο κέντρα για ιονταλλαγή, τα κέντρα στα ευθύγραμμα και τα κέντρα στα σιγμοειδή κανάλια. Λαμβάνοντας υπόψη την ακτίνα Van der Waals του προπιονικού (5\AA) ιόντος, θεωρούμε ότι τα είδη Cu^+ με τον προπιονικό υποκαταστάτη ανταλλάχθηκαν στα κέντρα των ευθύγραμμων καναλιών με μεγαλύτερο μέγεθος²⁵⁵.

Η παρασκευή του Cu-ZSM-5 στον οποίο όλα τα κέντρα με ανταλλάξιμο φορτίο καταλαμβάνονται από ιόντα Cu δεν επιτυγχάνεται με τη συμβατική μέθοδο ιονταλλαγής. Χαρακτηρισμός ζεόλιθου Cu-ZSM-5 που παρασκευάστηκε με συμβατική υδατική ιονταλλαγή Na-ZSM-5 με διαλύματα Cu^{2+} ($CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, ή $Cu(CH_3COO)_2$), έχει δείξει ότι το μέγιστο επίπεδο ανταλλαγής είναι $Cu/Al \approx 0,5$ κι ότι τα ιόντα Cu^{2+} μπορεί να υπάρχουν απομονωμένα ή ως συμπλέγματα $[Cu(OH)]^+$ (copper-oxo clusters)^{257,258}. Έγιναν προσπάθειες για υδατική ανταλλαγή χρησιμοποιώντας διάλυμα με ιόντα Cu^+ , όμως τα επίπεδα ανταλλαγής δεν υπερβαίνουν το 0,5 (Cu/Al).

Υψηλότερα επίπεδα ανταλλαγής με ιόντα Cu^+ επιτεύχθηκαν με ιονανταλλαγή στερεάς φάσης. Ο Zecchina κι οι συνεργάτες του έχουν δημοσιεύσει ότι τα πρωτόνια στον H-ZSM-5 ανταλλάσσονται ποσοτικά από τα ιόντα Cu^+ όταν ο ζεόλιθος έρθει σε επαφή με ατμούς CuCl . Για τη σύνθεση του καταλύτη έγινε ανταλλαγή ιόντων NH_4^+ στο ζεόλιθο Na-ZSM-5 και μετά πύρωση του λήφθηκε ο ζεόλιθος H-ZSM-5 ο οποίος μπήκε σε ξηραντήρα με CuCl . Η ολική ανταλλαγή των όξινων πρωτονίων Brønsted στον H-ZSM-5 από τα κατιόντα Cu^+ με ιονανταλλαγή στερεής κατάστασης χρησιμοποιώντας CuCl , απαιτεί ολική αφυδάτωση του ζεόλιθου, χρήση άνυδρου CuCl και ιονανταλλαγή στερεής κατάστασης στους 1023K^{259,260}. Με την ολική ανταλλαγή των πρωτονίων με Cu^+ βελτιώνονται οι καταλυτικές ιδιότητες των ζεολίθων²⁶¹.

Σε μελέτες των ζεολιθικών καταλυτών Ag-ZSM-5 παρατηρήθηκε ότι παρόλο που είναι ενεργοί σε ένα εύρος θερμοκρασιών (500-650°C), δεν είναι σταθεροί και χάνουν 20-30% της ενεργότητάς τους μετά από αντίδραση στους 700°C²⁶². Επίσης, οι καταλύτες αυτοί χάνουν την ενεργότητα και τη σταθερότητά τους υπό την παρουσία H_2O και SO_2 στην τροφοδοσία²⁶³. Μετά από έρευνες, διαπιστώθηκε μια συνεργιστική δράση ανάμεσα στο Ce και τον Ag στον καταλύτη Ag-ZSM-5 ενισχυμένο με Ce. Η ενσωμάτωση του Ce στον καταλύτη αύξησε την ενεργότητα και την εκλεκτικότητά του για την επιλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x με μεθάνιο. Ο Ag διασπείρεται καλύτερα υπό την παρουσία του Ce λόγω του ότι η αλληλεπίδραση Ce και Ag παρεμποδίζει τον σχηματισμό μεγάλων μεταλλικών σωματιδίων $\text{Ag}^{264,265}$. Ο καταλύτης Ce/Ag-ZSM-5 είναι πολύ ενεργός σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών 400-650°C²⁶⁶, και δεν παρουσιάζει μόνιμη μείωση της ενεργότητάς του υπό την παρουσία SO_2 στην τροφοδοσία, αλλά ούτε και τροποποίηση της δομής του²⁶⁷.

Οι Solache-Rios et al., μελέτησαν την επίδραση της παρουσίας αιθυλενοδιαμίνης κατά την ανταλλαγή ιόντων Co^{2+} σε δείγματα ζεολίθων ZSM-5. Η ανταλλαγή των ιόντων Co^{2+} έγινε με προσθήκη του ζεόλιθου σε διάλυμα CoCl_2 . Στη συνέχεια, προστέθηκε στο μίγμα και αιθυλενοδιαμίνη για ορισμένο χρονικό διάστημα με αφαίρεση της περίσσειάς της. Σε μια από τις σειρές των πειραμάτων που έγιναν, η περίσσεια της αιθυλενοδιαμίνης δεν αφαιρέθηκε από τα μίγματα.

Από την έρευνα διαπιστώθηκε ότι η αντικατάσταση των ιόντων Co^{2+} μειώνεται με την προσθήκη της αιθυλενοδιαμίνης. Από τα αποτελέσματα της σειράς που δεν αφαιρέθηκε η αιθυλενοδιαμίνη η συγκέντρωση του Co εμφανίζεται πάντα χαμηλή κάτι που δείχνει ότι η παρουσία της αιθυλενοδιαμίνης ξεπλένει το Co από το πλέγμα του ζεολίθου²⁶⁸.

Σε έρευνα των A. Akah et al., γίνεται περιγραφή της δραστηριότητας του καταλύτη Fe-ZSM-5 στην εκλεκτική καταλυτική οξείδωση της NH_3 σε N_2 . Κατά τη μελέτη αυτή οι καταλύτες Fe-ZSM-5 συντέθηκαν με τρεις τρόπους. Ο ένας τρόπος ήταν με εμποτισμό των ατόμων Fe με ανάμιξη διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ελάχιστος όγκος H_2O για τη διάλυση του άλατος) με NH_4 -ZSM-5 κι ανάδευση τους μέχρι να γίνει πολτός. Ο άλλος τρόπος ήταν με την τυπική ιονανταλλαγή όπου έγινε προσθήκη ζεόλιθου NH_4 -ZSM-5 σε διάλυμα FeCl_2 . Ο τελευταίος τρόπος ήταν με ενσωμάτωση ατόμων Fe κατά την υδροθερμική σύνθεση. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι κι οι τρεις μέθοδοι ένταξης του Fe ευνοούν την εκλεκτική καταλυτική οξείδωση της NH_3 σε σύγκριση με την πρωτονιομένη μορφή του ζεόλιθου H-ZSM-5. Τη μεγαλύτερη δραστηριότητα, εμφανίζει ο καταλύτης Fe-ZSM-5 με φόρτιση Fe 0,5%, με τους καταλύτες μετά από ιονανταλλαγή κι εμποτισμό να είναι πολύ εκλεκτικοί στο N_2 ²³⁸.

Βιβλιογραφία

1. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Handbook of Porous Solids, *I*, Weinheim **2002**.
2. J.D. Sherman, PNAS **1999**, *96*, 3471.
3. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olsen, W.M. Meier, Nature **1978**, *272*, 437.
4. E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kircher, J.V. Smith, Nature **1978**, *271*, 512.
5. J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, J. Am. Chem. Society **2007**, *129*, 355.
6. Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, J. Phys. Chem. B **2005**, *109*, 194.
7. M. Richter, H. Berndt, R. Eckelt, M. Schneider, R. Fricke, Catal. Today **1999**, *54*, 531.
8. S. Ghose, B. Mattiasson, Biotechnol. Appl. Biochem. **1993**, *18*, 311.
9. N.Y. Chen, T.F. Degnan, Chem. Eng. Prog. **1988**, *84*, 32.
10. Z. Yang, Y.S. Lin, Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, *39*, 4944.
11. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, H. Nishino, A. Yachi, Journal of the Ceramic Society of Japan **2006**, *114*, 421.
12. G. Zhu, F.-S. Xiao, S. Qiu, P.-C. Hun, R. Xu, S. Ma, O. Terasaki, Micropor. Mater. **1997**, *11*, 269.
13. P. Demontis, J.G. Gonzalez, G.B. Suffritti, A. Tilocca, C. de las Pozas, Micropor. and Mesopor. Mater. **2001**, *42*, 103.
14. M.H. Zahedi-Niaki, G. Xu, H. Meyer, C.A. Fyfe, S. Kaliaguine. Micropor. and Mesopor. Mater. **1999**, *32*, 241.
15. O. Kitao, E. Demiralp, T. Cagin, S. Dasgupta, M. Mikami, K. Tanabe, W.A. Goddard III. Computational Mater. Sci. **1999**, *14*, 135.
16. M.H. Zahedi-Niaki, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine. Micropor. and Mesopor. Mater. **1999**, *32*, 251.
17. A. Frache, B. Palella, M. Cadoni, R. Pirone, P. Ciambelli, H.O. Pastore, L. Marchese. Catalysis Today **2002**, *75*, 359.
18. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Bartuil, J.S. Beck, Nature **1992**, *359*, 710.
19. Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C. Hyun Ko, H.J. Shin, R. Tyoo, Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, *39*, 3107.
20. C.E. Salmas, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, H. Rahiala, J.B. Rosenholm, G.P. Androutsopoulos, Applied Catalysis A **2001**, *216*, 23.

21. B. Pauwels, G. Van Tendeloo, C. Thoelen, W. Van Rhijn, P.A. Jacobs, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1317.
22. J.W. Ward, *J. Catal.* **1967**, *9*, 225.
23. T. Ejaz, A.G. Jones, P. Graham, *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 574.
24. W.O. Haag, R.M. Lago, P.B. Weisz, *Nature* **1984**, *309*, 589.
25. W.M. Meier, D.H. Olsen, C. Baerlocher, *Zeolites* **1996**, *17*, 1.
26. C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cardoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
27. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cardoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
28. R.J. Argauer, G.R. Landolt, *US Patent 3* **1972**, *702*, 886.
29. H. Kalipcilar, A. Culfaz, *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35*, 933.
30. M.E. Eleftheriou, C.R. Theocharis, *Characterisation of Porous Solids IV*, Royal Society of Chemistry, London **1997**, 475.
31. D.H. Olson, W.O. Haag, R.M. Lago, *J. Catalysis* **1980**, *61*, 390.
32. H. van Koningsveld, J.C. Janssen, H. van Bekkum, *Zeolites* **1990**, *10*, 235.
33. M.A. Ali, B. Brisdon, W.J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, 149.
34. L.D. Rollman, E.W. Valyocisk, *Inorganic Syntheses* **1981**, *22*, 61.
35. D. Zhao, S. Qiu, W. Pang, *Chem. J. Chin. Univ.* **1992**, *13*, 1030.
36. Q. Wang, G. Cai, Z. Zhou, G. Chen., *Chin. J. Catal.* **1982**, *3*, 284.
37. C. Yue, L. Runhua, L. Jiansheng, W. Lianjun, S. Xiuyun, *Rare Metals* **2006**, *25*, 384.
38. C. Falamaki, M. Edrissi, M. Sohrabi, *Zeolite* **1997**, *19*, 2.
39. N. Kumar, V. Nieminen, K. Demirkan, T. Salmi, D.Y. Murzin, E. Laine, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *235*, 113.
40. F. Di Renzo, F. Fajula, F. Figueras, S. Nicolas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49*, 119.
41. D.W. Breck, *J. Chem. Ed.* **1964**, *41*, 678.
42. P.B. Venuto, P.S. Landis, *Adv. Catal.* **1968**, *18*, 259.
43. Y. Cheng, J-S. Li, L-J. Wang, X-Y. Sun, X-D. Liu, *Separation and Purification Technology* **2006**, *51*, 210.
44. C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, L. Nalbanian and N.P. Evmiridis, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *47*, 369.
45. R. Lai, G.R. Gavalas, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *38*, 239.
46. J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *52*, 179.
47. G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *62*, 211.

48. M. Lassinantti, F. Jareman, J. Hedlund, *Catal. Today* **2001**, *67*, 109.
49. G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *60*, 225.
50. H. Kalipcilar, A. Culfaz, *Cryst. Res. Technol.* **2001**, *36*, 1197.
51. R.W. Grose, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4 **1981**, 257, 885.
52. K.J. Chao, *Proc. Nat. Sci.* **1979**, *3*, 233.
53. P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *33*, 134.
54. R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Pelligrino, *Zeolites* **1987**, *7*, 549.
55. N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 299.
56. T. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous Mater.* **1999**, *32*, 159.
57. I. Schmidt, C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2279.
58. C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, T.V.W. Janssens, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *39*, 393.
59. C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7116.
60. O.D. Velev, E.W. Kaler, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 531.
61. O.D. Velev, A.M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56.
62. O.D. Velev, A.M. Lenhoff, E.W. Kaler, *Science* **1997**, *389*, 447.
63. O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3597.
64. B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538.
65. B.T. Holland, C.F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795.
66. F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, *282*, 1111.
67. F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3309.
68. K.H. Rhodes, S.A. Davis, F. Carouso, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2832.
69. M.A. Uguina, D.P. Serrano, G. Ovejero, R. Van Grieken, M. Camacho, *Appl. Catal.* **1995**, *124*, 391.
70. D.P. Serrano, M.A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken, M. Camacho, *Micropor. Mater.* **1996**, *7*, 309.
71. D.P. Serrano, M.A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken, M. Camacho, J.A. Melero, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2899.
72. S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420.
73. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1452.
74. H.X. Li, S.H. Xiang, D.M. Wu, Y.T. Liu, *Chem. J. Chinese Univ.* **1981**, *2*, 517.
75. P. Wang, B. Shen, D. Shen, J. Gao, *Catalysis Today* **2007**, *125*, 155.

76. J.F. Charnell, *J. Crystal Growth* **1971**, *8*, 291.
77. A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J. Garces, M.M. Olken, *Nature* **1993**, *365*, 239.
78. W.G. Klemperer, T.A. Marquart, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *346*, 819.
79. S. Qiu, J. Yu, G. Zhu, O. Tarasaki, Y. Nozue, W. Pang, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 245.
80. S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 920.
81. S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1453.
82. S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *8*, 305.
83. R.F. Lobo, S.I. Jones, M.E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn.* **1995**, *21*, 47.
84. G. Qin, C. Wu, J. Zhou, *Petrol. Process* **1978**, *2*, 18.
85. Y. Dai, S. Zhu, *Petrochem. Technol.* **1985**, *14*, 641.
86. S. Xiang, D. Wu, Z. Tang, *Petrochem. Technol.* **1979**, *8*, 669.
87. F. Wang, W. Cheng, S. Zhang, *Chin. J. Catal.* **1981**, *2*, 282.
88. G. Zhao, J. Teng, Y. Zhang, Z. Xie, Y. Yue, Q. Chen, Y. Tang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *299*, 167.
89. V.P. Shiralkar, A. Clearfield, *Zeolite* **1989**, *19*, 363.
90. S. Narayanan, A. Sultana, Q.T. Le, A. Auroux, *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *168*, 373.
91. P.N. Joshi, A.A. Shaikh, V.R. Chumbhale, B.S. Rao, V.P. Shiralkar, *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.* **1992**, *13*, 171.
92. T. Song, R. Xu, *Acta Petrolei Sinica* **1985**, *1*, 27.
93. L. Xu, G. Wang, Y. Wei, Y. Qi, *Petrochem. Technol.* **2000**, *29*, 248.
94. M.A. Uguina, A. de Lucas, F. Ruiz, D.P. Serrano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 451.
95. F.J. Van Der Gaag, J.C. Jansen, H.V. Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1985**, *24*, 81.
96. J.G. Post, J.H.C. van Hooff, *Zeolite* **1984**, *4*, 9.
97. J.M. Francisco, M.L. Carmen, A.C. Maria, C. Urbina, *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *181*, 29.
98. T. Masuda, Y. Fujikata, S. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal.* **1998**, *172*, 73.
99. A. Ashton, S. Batmanian, D. Clark, J. Dwyer, F. Fitch, A. Hinchcliffe, F.J. Machado, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1985**, *20*, 101.
100. M.E. Eleftheriou, C.R. Theocharis, *Characterisation of Porous Solids IV*, Royal Society of Chemistry, London **1997**, 475.
101. R.W. Grose, E.M. Flanigen, *US Patent 4* **1985**, *885*, 257.
102. E.G. Derouane, Z. Gabeica, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 296.
103. G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöker, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **2001**, *89*, 439.

104. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2789.
105. S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2003**, *45*, 297.
106. Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 194.
107. S. van Donk, A. Broersma, O.L.J. Gijzeman, J.A. van Bokhoven, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *J. Catal.* **2001**, *204*, 272.
108. C. Herrmann, J. Haas, F. Fetting, *Appl. Catal.* **1987**, *35*, 299.
109. J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, J.C.Groen, A. Domenech, G. Mul, J.A. Moulijn, *J. Catal.* **2003**, *214*, 33.
110. J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121.
111. M.E. Davis, *Nature* **1993**, *364*, 391.
112. A. Sayari, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840.
113. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J. Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1.
114. M. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5880.
115. S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Catal. Rev.* **2003**, *45*, 297.
116. Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 896.
117. P. Prokesova, S. Mintova, J. Èejka, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *64*, 165.
118. S. Wang, T. Dou, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan, *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 97.
119. A. Corma, M.J. Díaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514.
120. C.H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C.H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13370.
121. T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4 **1982**, *310*, 440.
122. J.R. Anderson, W.R. Jackson, D. Hay, C.P. Yang, E.M. Campi, *Zeolites* **1996**, *16*, 15.
123. S.T. Wilson, E.M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.* **1989**, *398*, 329.
124. A. Merruche, J. Patarin, H. Kessler, M. Soulard, L. Delmotze, J. Goth, J.F. Jolly, *Zeolites* **1992**, *12*, 226.
125. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 727.
126. C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Housvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7116.

127. I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4416.
128. I. Schmidt, C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2279.
129. C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, T.V.W. Janssens, H.J. Jakobsen, J. Skobsted, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *39*, 393.
130. M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, F. Fujimoto, *Zeolites* **1994**, *14*, 643.
131. S. Mintova, T. Bein, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1880.
132. S.S. Kim, H. Shah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1664.
133. Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6044.
134. A. Dong, Y. Wang, T. Tang, Y. Zhang, N. Ren, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1506.
135. B.T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4308.
136. C. Zhang, Q. Liu, Z. Xu, K. Wan, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *62*, 157.
137. Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10974.
138. Y. Tao, H. Kanoh, Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 75.
139. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
140. S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712.
141. P.B. Weisz, *Chemtech* **1973**, *3*, 498.
142. W. Qu, Q. Zhou, Y. Wang, J. Zhang, W. Lan, Y. Wu, J. Yang, D. Wang, *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 2389.
143. G. Manos, A.A. Garforth, J. Dwyer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 1198.
144. P.L. Llewellyn, J.P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, H. Lauter, H. Reichert, H. Rouquerol, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9*, 1846.
145. N. Kumar, O.V. Masloboischikova, L.M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultrasonic Sonochemistry* **2007**, *14*, 122.
146. M. Trung, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *170*, 49.
147. R. Byggningsbacka, N. Kumar, L.-E. Lindfors, *J. Catal.* **1998**, *178*, 611.
148. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *J. Catal.* **1998**, *138*, 315.
149. W.F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A.T. Liebens, *Catal. Today* **1997**, *37*, 353.
150. R. Burch, S. Scire, *Appl. Catal. B Envir.* **1994**, *3*, 295.
151. N. Kumar, F. Klingstedt, L.-E. Lindfors, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 2981.
152. B. Smit, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5597.

153. J. C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Chem. Eur. J. **2005**, *11*, 4983.
154. J. Weitkamp, Solid State Ion. **2001**, *131*, 175.
155. M.E. Davis, Ind. Eng. Chem. Res. **1991**, *30*, 1675.
156. E.A. Havenga, Y. Huang, Langmuir **2002**, *18*, 6907.
157. D.B. Shah, D.T. Hayhurst, G. Evanina, C.J. Guo, AIChE Journal **1988**, *34*, 1713.
158. E.L. Wu, S.L. Lawton, D.H. Olson, A.C. Rohrman, G.T. Kokotailo, J. Phys. Chem. **1979**, *83*, 2777.
159. Y. Huang, P. Qiu, Langmuir **1999**, *15*, 1591.
160. C.A. Fyfe, H. Strobl, G.T. Kokotailo, G.J. Kennedy, G.E. Barlow, J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 3373.
161. A. Dubbe, R. Moos, Electrochem. Solid-State Lett. **2006**, *9*, H31.
162. A. Dubbe, G. Hagen, R. Moos, Solid State Ionics **2006**, *177*, 2321.
163. X. Zhang, H. Liu, K.L. Yeung, J. Phys. Chem. Solids **2005**, *66*, 1034.
164. M.E. Davis, Nature **2002**, *417*, 813.
165. F. Schüth, W. Schmidt, Adv. Mater. **2002**, *14*, 629.
166. A. Tavaloro, E. Drioli, Adv. Mater. **1999**, *11*, 975.
167. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schäfer, Micropor. Mesopor. Mater. **2000**, *38*, 3.
168. C.S.T. Chiang, K. Chao, J. Phys. Chem. Solids **2001**, *62*, 1899.
169. W.L. Rauch, M. Liu, J. Mater. Sci. **2003**, *38*, 4307.
170. Y. Wang, Y. Tang, A. Dong, X. Wang, N. Ren, W. Shan, Z. Gao, Adv. Mater. **1997**, *14*, 994.
171. K. Ha, Y.J. Lee, Y.S. Chun, Y.S. Park, G.S. Lee, K.B. Yoon, Adv. Mater. **2001**, *13*, 594.
172. S.P. Zhdanov, ACS Advances in Chem. Ser. **1971**, *101*, 20.
173. R.M. Dessau, G.T. Kerr, Zeolites **1984**, *4*, 315.
174. J. Xi, S. Miao, X. Tang, Macromolecules **2004**, *37*, 8592.
175. J.M. Tarascon, M. Armand, Nature **2001**, *414*, 359.
176. B. Scrosati, F. Croce, S. Panero, J. Power Sources **2001**, *100*, 93.
177. K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihisa, Electrochim. Acta **2000**, *45*, 1501.
178. B. Scrosati, Chem. Rec. **2001**, *1*, 173.
179. F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nature **1998**, *394*, 456.
180. M.M.E. Jacob, E. Hackett, E.P. Giannelis, J. Mater. Chem. **2003**, *13*, 1.
181. D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Polymer **1973**, *14*, 589.
182. P.V. Wright, Br. Polymer J. **1975**, *7*, 319.

183. F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10632.
184. F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, M.A. Hendrickson, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2457.
185. B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1718.
186. F. Croce, L. Persi, Ronci, B. Scrosati, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 47.
187. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 53.
188. A.E.W Beers, T.A. Nijhuis, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 279.
189. M.A. den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *223*, 85.
190. F. Collignon, G. Poncelet, *J. Catal.* **2001**, *202*, 68.
191. J. Pérez-Ramírez, F. Kaptejn, G. Mul, J.A. Moulijn, *J. Catal.* **2002**, *208*, 211.
192. J. Lomratsiri, M. Probst, J. Limtrakul, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2006**, *25*, 219.
193. N.O. Gonzales, A.T.Bell, A.K. Chakraborty, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 10058.
194. H. Knozinger, S. Huber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2047.
195. M. Sierka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1603.
196. J. Limtrakul, *Chem. Phys.* **1995**, *193*, 79.
197. C.R. Marcilly, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 357.
198. C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, L. Nalbanian and N.P. Evmiridis, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *47*, 369.
199. N.Y. Chen, W.E. Garwood, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1986**, *28*, 185.
200. U. Lohse, F.E. Alsdorf, H.Z. Stach, *Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *477*, 64.
201. G.L. Zhao, J.W. Teng, Z.K. Xie, Q.L. Chen, *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 3.
202. J.W. Teng, G.L. Zhao, Z.K. Xie, Q.L. Chen, *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 602.
203. B. Wang, Q. Gao, D. Ji, X.L. Wang, J.S. Suo, *Appl. Catal. A* **2004**, *274*, 167.
204. W. Rudzinski, J. Narkiewicz-Michalek, P. Szabelski, *Langmuir* **1997**, *13*, 1095.
205. C.D. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, *25*, 1.
206. N.Y. Chen, W.E. Garwood, P.H. Heck, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1987**, *26*, 707.
207. D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meler, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2238.
208. S.J. Miller, C.R. Hsieh, *ACS Symp. Ser.* **1991**, *452*, 45.

209. D.H. Olson, W.O. Haag, ACS Symp. Ser. **1984**, 248, 275.
210. P. Ratnasamy, G.P. Babu, A.J. Ghandwadkar, S.B. Kulkarmi, Zeolites **1986**, 6, 98.
211. N.Y. Chen, W.W. Kaeding, F.G. Dwyer, J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 6783.
212. W.W. Kaeding, C. Chu, L.B. Young, S.A. Butter, J. Catal. **1981**, 69, 392.
213. J.R. Anderson, K. Foger, T. Mole, R.A. Rajadyaksha, J.V. Shaders, J. Catal. **1979**, 58, 114.
214. O. Talu, C.J. Guo, D.T. Hayhurst, J. Phys. Chem. **1989**, 93, 7294.
215. C.G. Pope, J. Phys. Chem. **1986**, 90, 835.
216. H. Thamm, Zeolites **1987**, 7, 341.
217. T. Kugita, S. Hirose, S. Namba, Catalysis Today **2006**, 111, 275.
218. A. de Angelis, P. Ingallina, C. Perego, Ind. Eng. Chem. Res. **2004**, 43, 1169.
219. E. Wegener, M. Brandt, L. Duda, J. Hofmann, B. Kleczewski, D. Koch, R.-J. Kumpf, H. Orzesek, H.-G. Pirkl, C. Six, C. Steinlein, M. Weisbeck, Appl. Catal. A. **2001**, 221, 303.
220. R.S. Drago, S.C. Dias, M. Torrealba, L. de Lima, J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 4444.
221. S.K. Jana, T. Kugita, S. Namba, Catal. Lett. **2003**, 90, 143.
222. S.K. Jana, T. Kugita, S. Namba, Appl. Catal. A: Gen. **2004**, 266, 245.
223. S.K. Jana, T. Okamoto, T. Kugita, S. Namba, Appl. Catal. A: Gen. **2005**, 288, 80.
224. P.K. Tandon, S.B. Singh, M. Srivastava, Appl. Oganometal. Chem. **2007**, 21, 264.
225. S. van Donk, A. Broersma, O.L.J. Gijzeman, J.A. van Bokhoven, J.H. Bitter, K.P. de Jong, J. Catal. **2001**, 204, 272.
226. C. Herrmann, H. Haas, F. Fetting, Appl. Catal. **1987**, 35, 299.
227. A.J. Dandy, M.S. Nadiye-Tabbiruka, Clays and Clay Minerals **1975**, 23, 428.
228. M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Appl. Catal. A. **2001**, 219, 33.
229. A. Corma, A. Martinez, V. Matrinez-Soria, J. Catal. **2001**, 200, 259.
230. X. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, Ind. Eng. Chem. Res. **1996**, 35, 2075.
231. S.T. Wilson, E.M. Flanigen, ACS Symp. Ser. **1989**, 398, 329.
232. V. Calsavara, M.L. Baesso, N.R.C. Fernandes-Machado, Fuel **2007**, 1, 1.
233. C.I. Round, C.D. Williams, K. Latham, C.V.A. Duke, Chem. Mater. **2001**, 13, 468.
234. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 10423.
235. S. Li, V.A. Tuan, R.D. Noble, J.L. Falconer, Ind. Eng. Chem. Res. **2001**, 40, 6165.
236. J. Jia, K.S. Pillai, W.M.H. Sachtler, J. Catal. **2004**, 221, 119.

237. J. Pérez-Ramírez, M.S. Kumar, A. Brückner, *J. Catal.* **2004**, *223*, 13.
238. A. Akah, C. Cundy, A. Garforth, *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *59*, 221.
239. A.V. Vosmerikov, L.L. Korobitsyna, N.V. Arbuzova, *Kinet. Catal.* **2002**, *43*, 275.
240. N.R.C. Fernandes-Machado, V. Calsavara, N.G.C. Astrath, C.K. Matsuda, A.Jr. Paesano, M.L. Baesso, *Fuel* **2005**, *84*, 2064.
241. P. Wang, B. Shen, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1161.
242. K. Rajagopalan, A.W. Peters, G.C. Edwards, *Appl. Catal.* **1986**, *23*, 69.
243. W.F. Hölderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *68*, 257.
244. M. Tromp, J.A. van Bokhoven, M.T. Ostenbrink Garriga, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *J. Catal.* **2000**, *190*, 209.
245. Y. Song, S. Liu, Q. Wang, L. Xu, Y. Zhai, *Fuel Processing Technology* **2006**, *87*, 297.
246. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
247. W.O. Haag, R.M. Lago, P.B. Weisz, *Nature* **1984**, *309*, 589.
248. P. Marturano, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Catal.* **2000**, *190*, 460.
249. C.-C. Lee, R.J. Gorte, W.E. Farneth, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3811.
250. M. Katoh, T. Yamazaki, S. Ozawa, T. Tomida, *Foundamentals of Adsorption 7*, International Adsorption Society, Japan 2001, p640.
251. R. Pirone, P. Ciambelli, G. Moretti, G. Russo, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, *8*, 197.
252. M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* **2000**, *194*, 278.
253. G. Yang, Y. Wang, D. Zhou, X. Liu, X. Han, X. Bao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *237*, 36.
254. D. Jaumain, B.-L. Su, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *197*, 263.
255. A. Itadani, Y. Kuroda, M. Nagao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *70*, 119.
256. A. Itadani, R. Kumashiro, Y. Kuroda, M. Nagao, *Thermochimica Acta* **2004**, *416*, 99.
257. Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6497.
258. S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11533.
259. S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11533.
260. S.A. Anderson, T.W. Root, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *220*, 247.
261. Y. Zhang, D.N. Briggs, E. de Smit, A.T. Bell, *J. Catal.* **2007**, *0*, 1.

262. A. Keshavaraja, X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **2000**, *27*, L1
263. A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *Appl. Catal. B* **2000**, *28*, 29.
264. Z. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A* **1997**, *165*, 15.
265. Z. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **1999**, *182*, 313.
266. T. Miyadera, *Appl. Catal. B* **1997**, *13*, 157.
267. T.N. Angelidis, N. Kruse, *Appl. Catal. B* **2001**, *34*, 201.
268. M. Solache-Rios, I. Garcia, F. De M. Ramirez, P. Bosch, and S. Bulbulian, *Langmuir* **1998**, *14*, 6539.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Γενικά

Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 1, η δομή των ζεολίθων αποτελείται κυρίως από τετράεδρα SiO_4^{4-} , τα οποία ενώνονται μέσω των ατόμων οξυγόνου. Σε ένα ζεόλιθο που όλα τα τετράεδρα του αποτελούνται μόνο από Si η δομή του θα έχει φορτίο μηδέν. Με αντικατάσταση ενός Si από ένα Al, το πλέγμα αποκτά αρνητικό φορτίο λόγω του ότι τα οξείδια του αργιλίου μπορούν να θεωρηθούν ως μορφές AlO_2^{-1-3} . Η δομή του ζεόλιθου δηλαδή, αποτελεί συνολικά ένα ομοιοπολικό κρύσταλλο. Για τη σταθερότητα του πλέγματος, το αρνητικό φορτίο εξουδετερώνεται από κατιόντα που βρίσκονται μέσα στα κενά σε συγκεκριμένες περιοχές των ζεολιθικών οπών⁴⁻⁷.

Σημαντικοί ζεόλιθοι είναι οι ZSM-5 οι οποίοι έχουν τον ίδιο γενικό τύπο αλλά διαφορετική αναλογία της περιεκτικότητας Si/Al. Με διαφοροποίηση της περιεκτικότητας Si/Al, δημιουργείται μια σειρά υλικών με τον ίδιο βασικό σκελετό αλλά με διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες^{1,2}.

2.2 Σημασία της αναλογίας Si/Al στη χημεία των ζεόλιθων

Ένας σημαντικός παράγοντας στη δομή των ζεόλιθων είναι η αναλογία Si/Al. Ζεόλιθοι με διαφορετικές αναλογίες Si/Al μπορούν να ληφθούν αλλάζοντας την περιεκτικότητα αργιλίου των πρόδρομων ενώσεων κατά τη σύνθεσή τους^{1,2}. Αλλαγή της αναλογίας Si/Al μπορεί να επιτευχθεί και με κατεργασία του ζεόλιθου μετά τη σύνθεσή του (όξινη ή αλκαλική κατεργασία, βλ. § 2.4.1, § 2.4.2), η οποία επηρεάζει τις όξινες ιδιότητες του και δημιουργεί επιπλέον πορώδες (extra-porosity)⁹⁻¹¹. Με αύξηση της περιεκτικότητας του ζεόλιθου σε πυρίτιο, αυξάνεται ο υδρόφοβος χαρακτήρας του με αποτέλεσμα να μειώνεται η οξύτητά του^{1,2}. Ιδανικότερη αναλογία Si/Al για τα μεσοπορώδη έχει προσδιοριστεί η περιοχή τιμών 25-50. Με αυτή την αναλογία λαμβάνεται μεσοπορώδες γύρω στα 10nm και εμβαδόν επιφάνειας μέχρι $235 \text{ m}^2/\text{g}$ ^{9,12}.

Η αναλογία Si/Al καθορίζει τον αριθμό και τη δύναμη των όξινων ομάδων (οξύτητα ζεόλιθου), τον αριθμό των αρνητικών φορτίων και τον αριθμό των ανταλλάξιμων ιόντων που εξουδετερώνουν το αρνητικό φορτίο σταθεροποιώντας τη δομή της ένωσης. Πληθώρα κατιόντων μπορεί να αντισταθμίσει το αρνητικό φορτίο του πλέγματος αλλά ο πιο ενεργός καταλύτης είναι συνήθως αυτός στον οποίο το αντισταθμιστικό ιόν είναι το υδρογόνο¹³⁻¹⁵.

Οι υδροξυλομάδες Brønsted, είναι πολύ σημαντικές στις προσροφητικές ιδιότητες του ζεολίθου και έχουν συμβάλει σε αρκετές σημαντικές εφαρμογές του¹⁶⁻¹⁹. Η πρωτονιομένη μορφή του ZSM-5, συχνά λαμβάνεται με κατεργασία του Na-ZSM-5 μετά τη σύνθεσή του²⁰⁻²³. Η τιμή που μπορεί να πάρει ο λόγος Si/Al είναι ίση ή μεγαλύτερη της μονάδας λόγω του ότι οι δεσμοί Al-O-Si και Si-O-Si μπορούν να υπάρξουν, ενώ ο δεσμός Al-O-Al δεν μπορεί γιατί είναι πολωμένος και καταστρέφεται.

Στη δομή των ζεολίθων είναι δυνατό να αντικατασταθούν Si^{4+} με Al^{3+} . Η μέγιστη ποσότητα αργιλίου που μπορεί να υπάρξει είναι 50% (δεν μπορούν να υπάρχουν περισσότερα άτομα αργιλίου από άτομα πυριτίου στη δομή των κλουβιών).

Όπως έχει αναφερθεί με αντικατάσταση ενός Si^{4+} με ένα Al^{3+} σε ένα ζεόλιθο, δημιουργείται ένα αρνητικό φορτίο στο πλέγμα (ισομορφική αντικατάσταση), το οποίο αντισταθμίζεται με κατιόντα που υπάρχουν στο ζεόλιθο. Η εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου σταθεροποιεί την κρυσταλλική δομή. Τα κατιόντα βρίσκονται ένυδρα μέσα στους πόρους και είναι ανταλλάξιμα²⁴. Εισχωρούν σε συγκεκριμένες θέσεις οι οποίες εξαρτώνται από την ακτίνα των πόρων και λαμβάνουν τέτοιες θέσεις, ώστε η ενέργεια πλέγματος να είναι όσο πιο ελάχιστη γίνεται και οι αλληλεπιδράσεις με τα υδροξύλια οι καλύτερες δυνατές. Έτσι, με τον υπολογισμό της αναλογίας Si/Al μπορεί να καθοριστεί όχι μόνο ο αριθμός και η θέση των ανταλλάξιμων ιόντων, αλλά και η ακτίνα των πόρων μέσα στους οποίους βρίσκονται τα ιόντα.

Από έρευνες που έγιναν για εξέταση της επίδρασης της αναλογίας Si/Al κατά την προσρόφηση, διαπιστώθηκε ότι σε κρυσταλλικές θερμοκρασίες, η χαμηλή αναλογία Si/Al αποτρέπει το σχηματισμό βήματος στην ισόθερμο προσρόφησης. Αυτό δικαιολογείται με το γεγονός ότι μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργίλιο οδηγεί σε αύξηση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων²⁴⁻²⁷.

2.3 Οξύτητα των ζεολίθων

Η καταλυτική ενεργότητα ενός ζεολίθου οφείλεται στην παρουσία όξινων κέντρων στο ζεολιθικό πλέγμα. Τα όξινα κέντρα είναι συνέπεια της παρουσίας Al στη διάταξη των τετραέδρων στο πλέγμα, τα οποία δημιουργούν διαφορά φορτίου μεταξύ των ατόμων Si^{4+} και Al^{3+} ⁹. Με αύξηση της ποσότητας του Al^{3+} , αυξάνονται και οι όξινες ομάδες, η δύναμη τους όμως μειώνεται μέχρι κάποια οριακή τιμή. Η αναλογία Si/Al πρέπει να είναι τέτοια ώστε να υπάρχει η βέλτιστη ποσότητα όξινων ομάδων και στη δύναμη που είναι επιθυμητή. Η ομάδα καθίσταται πιο όξινη όσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός Al-O (ιονίζεται ευκολότερα το υδροξύλιο), δηλαδή όσο πιο απομακρυσμένα είναι τα άτομα Al,

αφού η πόλωση του δεσμού Al-O εξαρτάται από την απόσταση Al-Al. Οι όξινες ομάδες ενεργούν ως όξινοι καταλύτες και όσο πιο πολλές όξινες ομάδες υπάρχουν τόσο πιο πολλά ενεργά κέντρα διατίθενται για κατάλυση. Με μείωση της ποσότητας Al^{3+} μειώνεται ο υδρόφιλος χαρακτήρας του ζεόλιθου και αυτή η αύξηση στον υδρόφοβο χαρακτήρα ευνοεί την κατάλυση αντιδράσεων οργανικών μορίων.

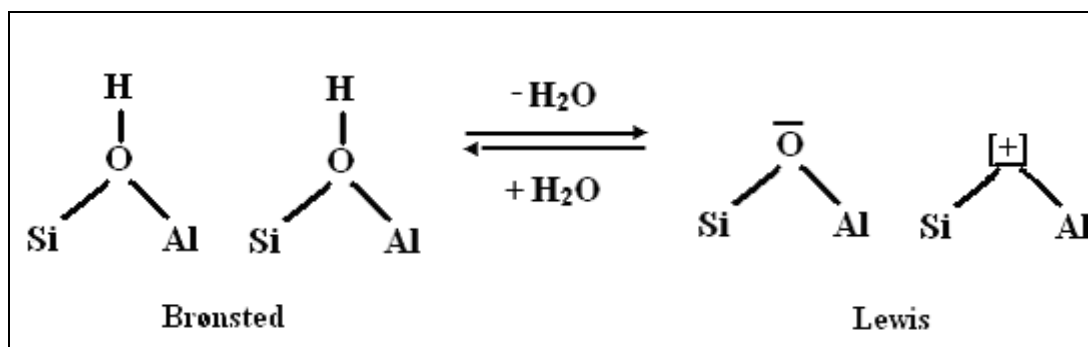
Η ισοστάθμιση φορτίου μεταξύ των ιόντων αργιλίου και πυριτίου στη δομή του ζεόλιθου, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση όξινων περιοχών μέσα στους πόρους. Αυτές οι όξινες περιοχές προσδιορίζουν την καταλυτική δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων ZSM-5^{9,28}.

Στο πλέγμα του ζεόλιθου, κάθε τρισθενές αργίλιο έχει τετραεδρική γεωμετρία και δημιουργεί μια πιθανή ενεργή περιοχή λόγω του αρνητικού φορτίου που προκύπτει. Το αρνητικό αυτό φορτίο ισοσταθμίζεται από ένυδρα ανταλλάξιμα κατιόντα τα οποία εάν είναι πολυσθενή, δημιουργείται ένα ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο μέσα στο δίκτυο λόγω της διαφοράς φορτίου, με αποτέλεσμα να πολώνονται οι υδροξυλικές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια. Έτσι αυτές οι ομάδες παρουσιάζουν μια αυξημένη οξύτητα.

Τα όξινα κέντρα Brønsted όπως και τα Lewis, μπορεί να σχετίζονται με τα τετράεδρα αργιλίου στους ζεόλιθους. Εντούτοις, παρά τις πολλές μελέτες, η ακριβής φύση των όξινων κέντρων που είναι υπεύθυνα για τις αντιδράσεις δεν είναι τελείως κατανοητή. Οι όξινες περιοχές Brønsted, δημιουργούνται όταν τα κατιόντα τα οποία αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από την ενσωμάτωση των Al^{3+} είναι πρωτόνια. Οι όξινες ομάδες Lewis, αποτελούνται από τριγωνικώς συμπλοκοποιημένα άτομα αργιλίου, τα οποία είναι ελλειπή σε ηλεκτρόνια και είναι αποδέκτες ηλεκτρονίων^{9,29}.

Η οξύτητα των ζεόλιθων, πηγάζει κυρίως από την παρουσία περιοχών Brønsted αλλά και από όξινες περιοχές Lewis που παρουσιάζονται ταυτόχρονα μετά από αύξηση της θερμοκρασίας. Το είδος των όξινων περιοχών που προκύπτει, επηρεάζεται από τις συνθήκες πύρωσης και το είδος και το βαθμό της ιονανταλλαγής.

Με αφυδάτωση της αργιλοπυριτικής ένωσης, τα πρωτόνια των υδροξυλικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια παρουσιάζουν οξύτητα και θεωρούνται ως όξινες περιοχές Brønsted. Με έκθεση του ζεόλιθου σε ψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες από 500°C), οι περιοχές Brønsted μετατρέπονται σε όξινες περιοχές Lewis και ταυτόχρονα αφαιρούνται υδροξύλια από τη δομή και άτομα αργιλίου βγαίνουν στην επιφάνεια. Με θέρμανση των δειγμάτων στους 600°C (steam-treated) όμως, ανάλογα με το λόγο Si/Al, η ολική οξύτητα των δειγμάτων μειώνεται σημαντικά κάτι που υποδεικνύει πιθανόν συσσωμάτωση των ειδών αργιλίου που βρίσκονται στο εξωτερικό του πλέγματος. Στο **σχήμα 2.3.1** φαίνεται η σχέση των όξινων περιοχών.



Σχήμα 2.3.1: Ισορροπία όξινων περιοχών Brønsted και Lewis.

Έχει επιβεβαιωθεί ότι η ελεγχόμενη αλκαλική κατεργασία ζεολίθων η οποία οδηγεί σε αποπυρίτωσή τους, διατηρεί την οξύτητά τους. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι μέρος των ατόμων Al που βρίσκονται στο εξωτερικό πλέγμα, αποσπάται κατά την αλκαλική κατεργασία και στη συνέχεια ξαναεντάσσεται. (re-alumination: επαναργιλίωση). Τα νεοδημιουργηθέντα αυτά κέντρα Al συνεισφέρουν στην οξύτητα των ζεολίθων. Για εξάλειψη των ειδών αργιλίου που βρίσκονται στο εξωτερικό του πλέγματος, πριν την αλκαλική κατεργασία το δείγμα κατεργάζεται με οξαλικό οξύ για αφαίρεση αυτών των ειδών αργιλίου^{3,30,31}.

Η ισχύς των όξινων κέντρων αυξάνεται ανάλογα με την αναλογία Si/Al, δηλαδή με μείωση της περιεκτικότητας του αργιλίου³². Διάφορες μελέτες έδειξαν ότι το είδος, η θέση των ανταλλάξιμων κατιόντων και η διαρρύθμιση των ιόντων πυριτίου και αργιλίου στο σκελετό, είναι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την οξύτητα. Από αρκετές πειραματικές μελέτες βγήκε το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται η αναλογία Si/Al τόσο μειώνεται η οξύτητα Brønsted. Από μελέτες όμως των J. G. Post και J.H.C van Hooff, διαπιστώνεται ότι υπάρχουν κι άλλοι παράγοντες εκτός από την αναλογία Si/Al που επηρεάζουν την οξύτητα, όπως η μήτρα που θα χρησιμοποιηθεί κατά τη σύνθεση του ζεολίθου^{33,34}.

Από πειράματα των N. Kumar et al., έχει αποδειχθεί επίσης ότι την παρουσία όξινων κέντρων Brønsted και Lewis επηρεάζει και ο χρόνος σύνθεσης του ζεολίθου. Οι ζεολίθοι που συντέθηκαν σε μικρό χρονικό διάστημα (3 ή 6 ώρες), δεν παρουσιάζουν όξινα κέντρα Brønsted και Lewis σε αντίθεση με τους ζεολίθους που συντέθηκαν σε μεγαλύτερο χρόνο (12, 24 ή 72 ώρες). Η απουσία των όξινων κέντρων, οφείλεται στην απουσία πλέγματος Al λόγω του πολύ μικρού χρόνου σύνθεσης².

Η ισχύς της οξύτητας των ζεολίθων μπορεί να προσδιοριστεί με μελέτη της προσρόφησης βασικών μορίων όπως είναι η αμμωνία και η πυριδίνη. Με προσρόφηση των μορίων αυτών μπορεί επίσης να επιτευχθεί διαφοροποίηση των όξινων κέντρων Brønsted και Lewis. Η αμμωνία είναι αρκετά μικρό μόριο σε σχέση με την πυριδίνη έτσι εισχωρεί

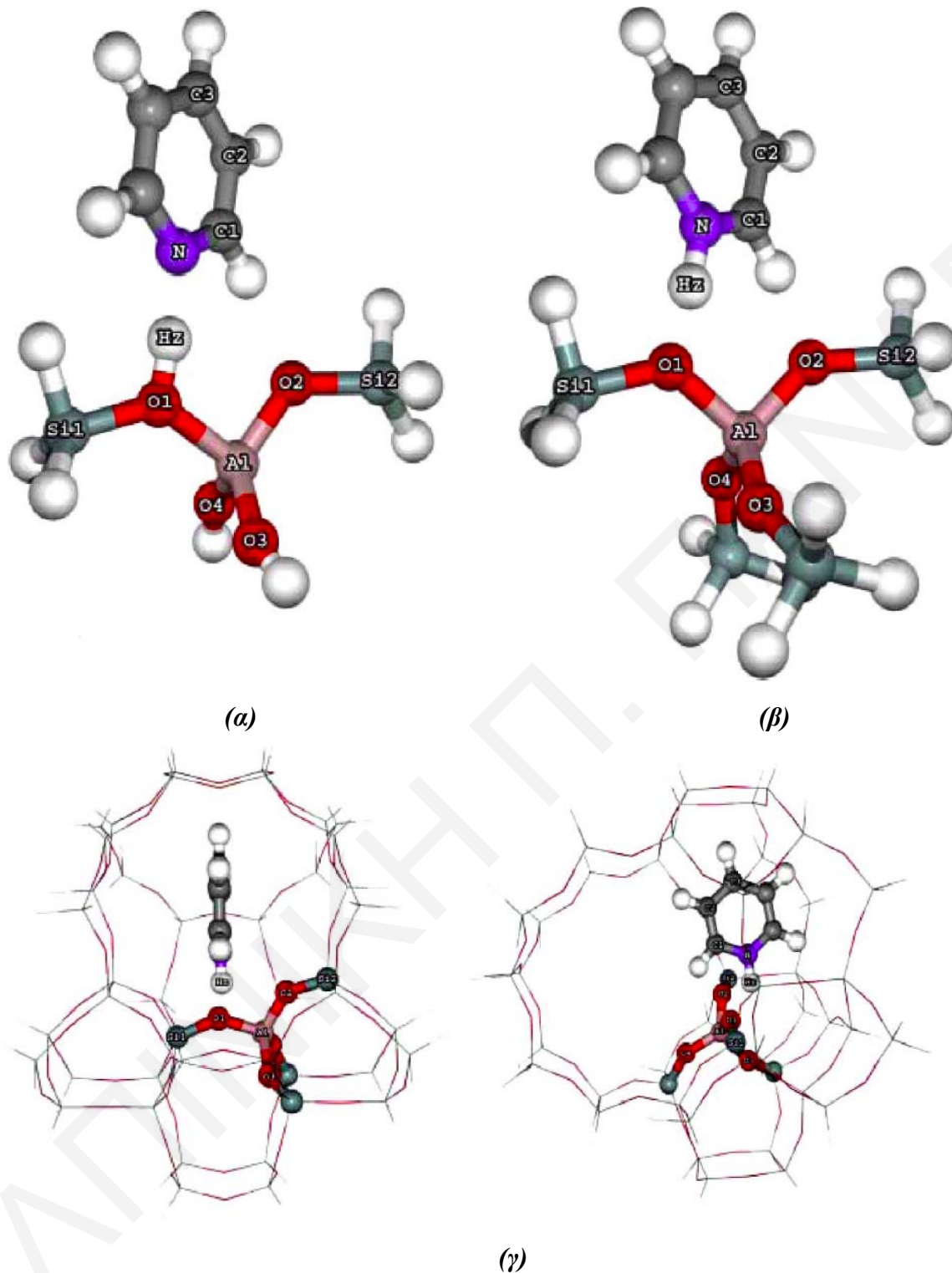
πιο εύκολα στους πόρους του ζεολίθου. Και η αμμωνία όπως επίσης και η πυριδίνη μπορούν να αντιδράσουν τόσο με τα όξινα κέντρα Brønsted όσο και με τα Lewis^{33,35}.

Πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι η στοιχειομετρία προσρόφησης αμινών όπως είναι η αμμωνία και η πυριδίνη, στον ζεολίθο H-ZSM-5 είναι 1:1. Σε έρευνα τους οι J. Lomratsiri et al., έχουν μελετήσει την αλληλεπίδραση μεταξύ της πυριδίνης και διαφορετικών μοντέλων H-ZSM-5, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης στο ζεολιθικό πλέγμα. Το μοντέλο που έχουν χρησιμοποιήσει περιέχει το εσωτερικό στρώμα, την ενεργή περιοχή για τις αλληλεπιδράσεις των προσροφούμενων με τα όξινα κέντρα Brønsted του ζεολίθου και ένα μεγάλο εξωτερικό στρώμα του ζεολιθικού πλέγματος.

Στο *σχήμα 2.3.2α-γ* φαίνονται τα τρία διαφορετικά μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί. Τα δύο μικρά συμπλέγματα 3T και 5T (*σχήμα 2.3.2α,β*), λήφθηκαν από την κρυσταλλική δομή του πλέγματος του ZSM-5 και το μεγαλύτερο μοντέλο (*σχήμα 2.3.2 γ*) έγινε για να αντιπροσωπεύσει τον H-ZSM-5 με το σύμπλεγμα 46T.

Οι γεωμετρίες των ενεργών κέντρων είναι για τα 3T: $[≡SiO(H)Al(O-)_2OSi≡]$, και για τα 5T και 46T: $[≡SiO(H)Al(OSi-)_2OSi≡]$. Μετά από την αλληλεπίδραση του 3T, η πυριδίνη προσροφάται στα όξινα κέντρα Brønsted, σχηματίζοντας ένα ισχυρό δεσμό υδρογόνου μεταξύ του ατόμου του αζώτου της πυριδίνης (N) και του όξινου πρωτονίου του ζεολίθου (Hz), $N \cdots HzO1$. Στα μεγαλύτερα συμπλέγματα 5T και 46T, σχηματίζεται το ιόν πυριδινίου¹⁶.

Τα όξινα κέντρα Brønsted και Lewis, μπορούν να προσδιοριστούν από τις κορυφές του χημειοροφημένου ιόντος πυριδινίου στους 1545 cm^{-1} και η συντονισμένη πυριδίνη στους 1455 cm^{-1} . Η κορυφή στους 1490 cm^{-1} , συνήθως οφείλεται στην προσροφημένη πυριδίνη και στα όξινα κέντρα Brønsted αλλά και στα Lewis^{2,36-38}.



Σχήμα 2.3.2: Αλληλεπίδραση πυριδίνης με το σύμπλεγμα (α) 3T και (β) 5T του ζεολίθου H-ZSM-5, (γ) αλληλεπίδραση πυριδίνης με το μοντέλο 46T του ζεολίθου H-ZSM-5, διαμέσου των σιμοειδών (αριστερά) και κάθετων καναλιών του (δεξιά).

2.4 Μετατροπές ζεολίθων προς αύξηση του πορώδους τους

Όπως έχει προαναφερθεί, οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία χρήση σε διαχωρισμούς και στην καταλυτική διαδικασία λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων όπως είναι το ομοιόμορφο μικροπορώδες μέγεθος, η υψηλή υδροθερμική τους ικανότητα, η οξύτητά τους και η μοναδική τους ικανότητα να σταθεροποιούν είδη μετάλλων. Εντούτοις, ο περιορισμός των ενεργών κέντρων στους σχετικά στενούς ζεολιθικούς τους πόρους, συχνά οριοθετεί τις καταλυτικές τους εφαρμογές^{39,40}. Η δημιουργία μεσοπορωδών δομών (π.χ. M41S), ευνοεί τη διάχυση. Παρόλα αυτά, τέτοιες δομές μπορεί να μην έχουν τις εξαιρετικές ιδιότητες των ζεολίθων με αποτέλεσμα οι καταλυτικές εφαρμογές των μεσοπορωδών υλικών να περιορίζονται λόγω της χαμηλής τους θερμικής σταθερότητας. Συμπερασματικά, βελτίωση της μεταφοράς αερίων σε μικροπορώδες ζεολίθους επιτυγχάνεται με σύνθεση μικρών κρυσταλλιτών, ή πιο αποτελεσματικά, με δημιουργία επιπλέον πορώδους⁴¹⁻⁴⁴.

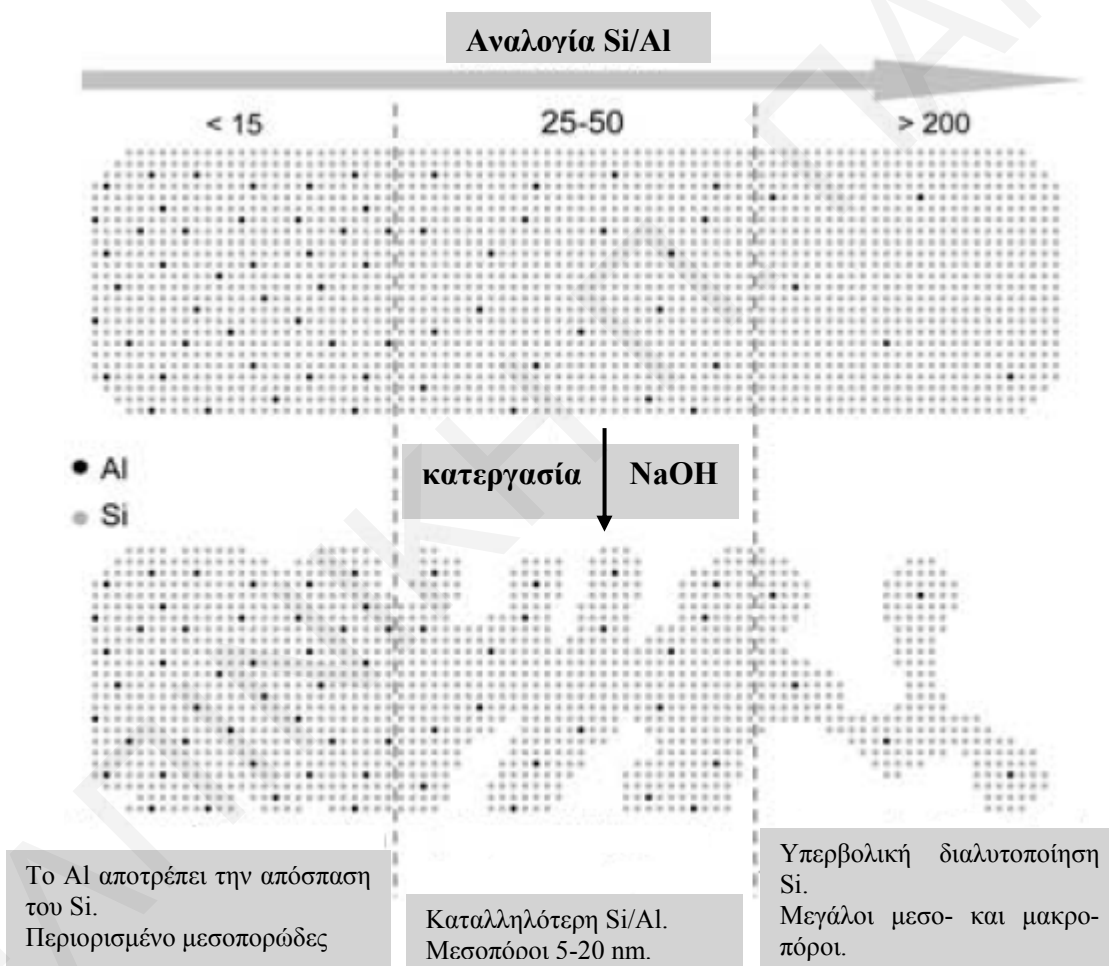
Το επιπλέον πορώδες μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μετά-κατεργασίες (post-treatments) οι οποίες οδηγούν σε εκτόπιση ατόμων Al (απαργιλίωση)⁴⁵ ή Si (αποπυρίτωση)⁴⁶⁻⁴⁸. Αρχικά, η κατεργασία του ζεόλιθου σε αλκαλικό διάλυμα, εφαρμόστηκε σε δομές ZSM-5 για έλεγχο των χημικών αλλαγών, όπως η επιλεκτική διαλυτοποίηση των ειδών Al και Si³⁹.

2.4.1 Αποπυρίτωση (Desilication) Ζεολίθων

Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 2.4, η αύξηση του πορώδους των μικροπορωδών υλικών είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για τη μείωση των περιορισμών στη διαδικασία της διάχυσης. Μια ελκυστική μέθοδος για τη δημιουργία μεσοπόρων είναι η ενσωμάτωση ανθράκων κατά τη σύνθεση των ζεολίθων (carbon templating). Έστω κι αν με αυτή τη μέθοδο μπορεί να ληφθεί το μεσοπορώδες μεταβάλλοντας την ποσότητα και τη φύση των ανθράκων, εντούτοις η κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα. Η δημιουργία μεσοπορώδους με μετά-κατεργασίες (post-treatments), εφαρμόζεται σε ζεόλιθους μετά τη σύνθεσή τους κι έτσι δεν απαιτεί αλλαγές στη διαδικασία της σύνθεσης⁹.

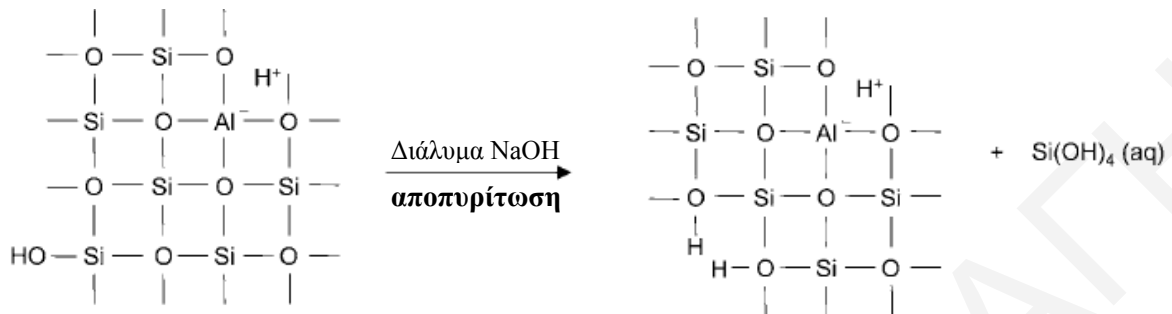
Πρόσφατες μελέτες έχουν αποδείξει ότι η αποπυρίτωση με αλκαλική κατεργασία, είναι η πιο κατάλληλη μέθοδος για λήψη μεσοπορωδών ζεολίθων ZSM-5¹². Ο χρόνος και η θερμοκρασία της αλκαλικής διαδικασίας επηρεάζει τον σχηματισμό του μεσοπορώδους. Από μελέτες που έχουν γίνει, βρέθηκε η καταλληλότερη τιμή της θερμοκρασίας και του χρόνου κατεργασίας για ανάπτυξη του μεσοπορώδους δείγματος ZSM-5 (338K και 30

λεπτά αντίστοιχα)^{39,42}. Οι J. C. Groen και J. Perez-Ramirez et al., έχουν μελετήσει το ρόλο της περιεκτικότητας και της φύσης του αργιλίου στη δημιουργία πορώδους με αποπυρίτωση σε αλκαλικό περιβάλλον. Όπως έχει αναφερθεί και στην παράγραφο 2.2, από τις μελέτες που έχουν γίνει, έχει διαπιστωθεί ότι η καταλληλότερη αναλογία Si/Al είναι στην περιοχή 25-50. Σε πλέγματα με μικρότερες αναλογίες Si/Al, η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα Al εμποδίζει την αποπυρίτωση κι έτσι οι μεσοπόροι δημιουργούνται πιο δύσκολα. Στους ζεόλιθους με υψηλότερη περιεκτικότητα σε Si, η μη επιλεκτική αποπυρίτωση οδηγεί σε δημιουργία μακροπόρων. Η παρουσία τετραεδρικά διατεταγμένων ατόμων αργιλίου διευθετεί τη διαδικασία απόσπασης ατόμων Si και το μηχανισμό της δημιουργίας μεσοπόρων σύμφωνα με το *σχήμα 2.4.1*.



Σχήμα 2.4.1: Η επίδραση της αναλογίας Si/Al στην κατεργασία αποπυρίτωσης ζεολίθων MFI με διάλυμα NaOH, και ο σχετικός μηχανισμός του σχηματισμού των πόρων.

Κατά την ανάπτυξη του πορώδους φαίνεται να επικρατεί η επιλεκτική απόσπαση ατόμων Si του πλέγματος μετά από υδρόλυση στην παρουσία ιόντων OH⁻ (σχήμα 2.4.2).



Σχήμα 2.4.2: Κατεργασία μετά τη σύνθεση για δημιουργία μεσοπορώδους: αποπυρίτωση μετά από κατεργασία με αλκαλικό διάλυμα.

Οι μελέτες αυτές είναι σχετικά πρόσφατες, έτσι δεν έχει βρεθεί λεπτομερής μηχανισμός για κατανόηση της διαδικασίας αποπυρίτωσης σε αλκαλικό περιβάλλον⁹.

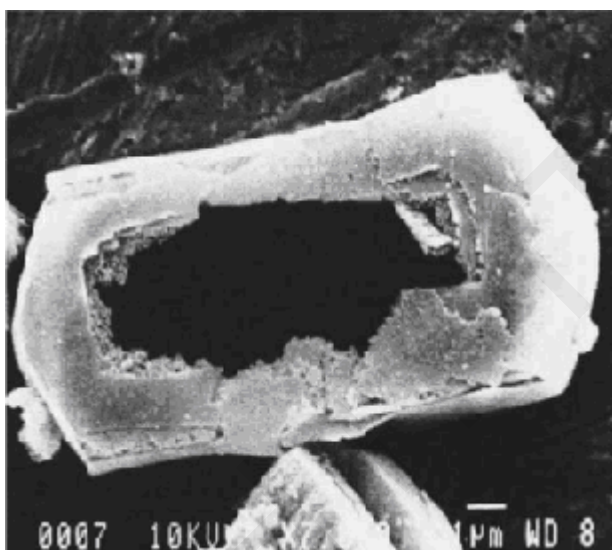
Λόγω των αρνητικά φορτισμένων τετραέδρων AlO₄⁻, η υδρόλυση του δεσμού Si-O-Al παρουσία OH⁻ εμποδίζεται, σε αντίθεση με την εύκολη διάσπαση του δεσμού Si-O-Si απουσία γειτονικών ατόμων Al^{49,50}. Υλικά με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα αργιλίων στο πλέγμα (χαμηλή αναλογία Si/Al), είναι σχεδόν αδρανή στην απόσπαση Si, αφού τα περισσότερα άτομα Si σταθεροποιούνται από τα γειτονικά τετραέδρα AlO₄⁻. Αποτέλεσμα αυτού είναι σε αυτά τα υλικά να παρουσιάζεται χαμηλή διαλυτοποίηση Si και περιορισμένος σχηματισμός μεσοπορώδους. Αντίθετα, η υψηλή πυκνότητα Si σε ζεολίθους με μεγάλη αναλογία Si/Al, οδηγεί σε υπερβολική απόσπαση ατόμων Si και ανάπτυξη μεγάλων πόρων κάτι που δεν είναι επιθυμητό. Από αυτές τις έρευνες φαίνεται και πάλι ότι η καταλληλότερη αναλογία Si/Al είναι στην περιοχή 25-50⁹.

Στην περίπτωση που η περιεκτικότητα του αργιλίου είναι αυξημένη και παρεμποδίζει την απόσπαση ατόμων Si, τα άτομα αργιλίου που βρίσκονται στο εξωτερικό πλέγμα μπορούν να εξαλειφθούν πριν την αλκαλική διαδικασία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη του ζεολιθικού δείγματος σε οξαλικό οξύ ώστε τα εξωτερικά άτομα αργιλίου να αφαιρεθούν χωρίς σημαντική επίδραση του πλέγματος αργιλίου⁴⁵.

Πρόσφατα, έχει τονιστεί η επίδραση του πλέγματος αργιλίου στην ανάπτυξη μεσοπορώδους σε βιομηχανικούς ζεολίθους με αποπυρίτωση. Σε έρευνες τους οι J. C. Groen και J. Perez-Ramirez et al., έχουν επεξεργαστεί το ρόλο του αργιλίου σαν μέσο κατεύθυνσης του πορώδους (pore-directing agent), στην αποπυρίτωση ζεολίθων MFI μετά από αλκαλική κατεργασία. Παρά τη μεγάλη απόσπαση ατόμων Si στα δείγματα των ζεολίθων μετά την αλκαλική κατεργασία, η κρυσταλλικότητα τους διατηρείται. Η

επιλεκτική απόσπαση ατόμων Si, με την αλκαλική κατεργασία διατηρεί επίσης και την οξύτητα των ζεολίθων⁹.

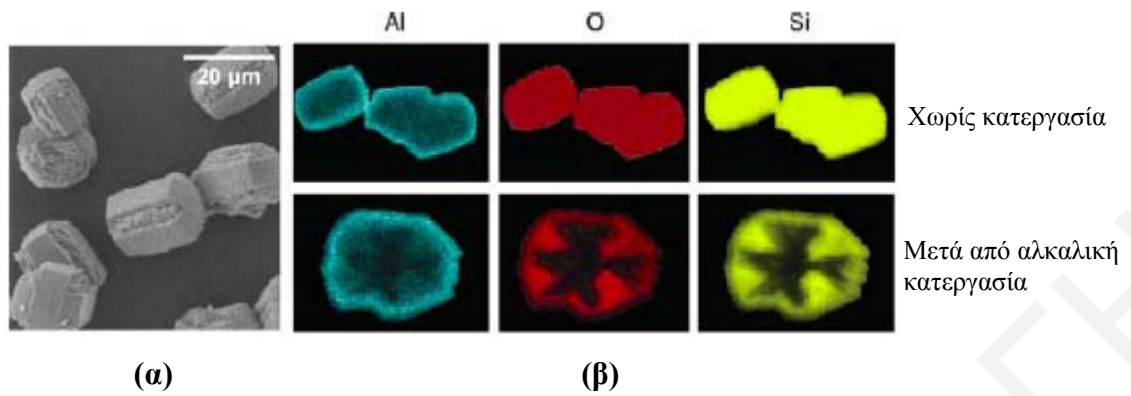
Ο J. C. Groen και οι συνεργάτες του με πειράματα τους στόχευσαν στην έρευνα της ελεγχόμενης απόσπασης ατόμων Si από το πλέγμα η οποία συνοδεύεται με σχηματισμό μεσοπόρων διατηρώντας τις κρυσταλλικές ιδιότητες του ζεολίθου. Στην περίπτωση του ζεολίθου ZSM-5, παρατηρείται μια διαφορετική συμπεριφορά κατά την αλκαλική κατεργασία. Το **σχήμα 2.4.3** παρουσιάζει την καταστροφική επίδραση της αλκαλικής διαδικασίας στον ζεολίθο (με Na₂CO₃), όπου παρατηρείται υπερβολική και ανεξέλεγκτη διαλυτοποίηση του κρυσταλλικού ζεολίθου.



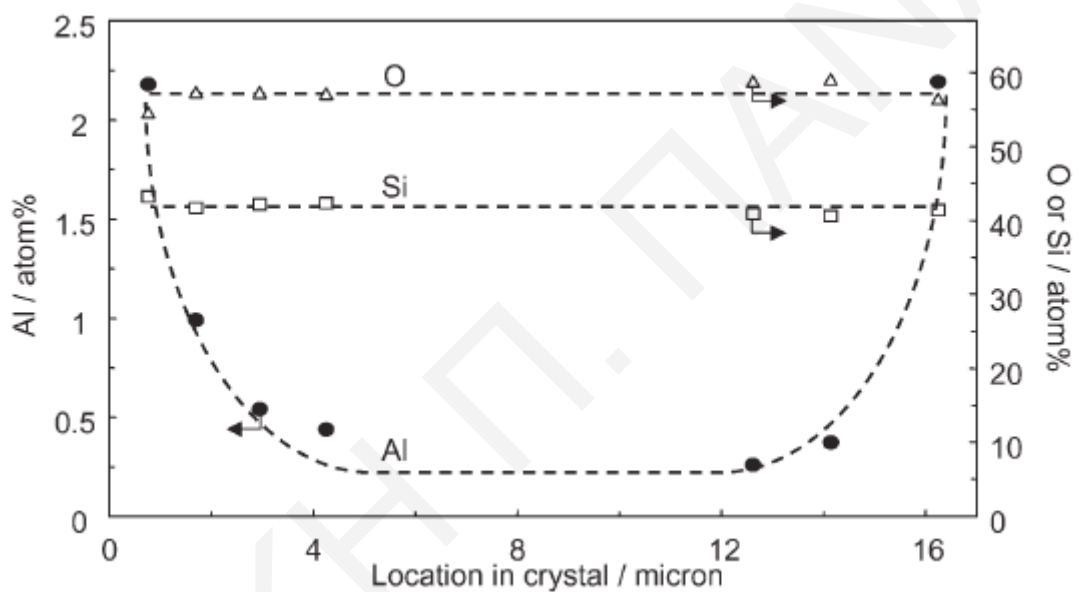
Σχήμα 2.4.3: Μικρογραφία SEM που απεικονίζει την υπερβολική διάλυση του ZSM-5 μετά από αλκαλική διαδικασία με Na₂CO₃.

Για αποφυγή αυτών των αποτελεσμάτων χρειάζονται περαιτέρω μελέτες ώστε η αφαίρεση ατόμων Si και κατά συνέπεια ο σχηματισμός μεσοπόρων στους ζεολίθους να ελέγχονται. Αυτή η διαλυτοποίηση του εσωτερικού των κρυστάλλων του ζεολίθου που παρουσιάζεται στο **σχήμα 2.4.3**, έχει αποδοθεί στη μη-ομοιόμορφη κατανομή του πλέγματος του αργιλίου στους κρυστάλλους του ζεολίθου.

Από περαιτέρω μελέτες που φαίνονται στα **σχήματα 2.4.4** και **2.4.5**, έχει φανεί ότι η συγκέντρωση του αργιλίου στην εξωτερική επιφάνεια είναι 30 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το εσωτερικό του κρυστάλλου, έτσι το εσωτερικό διαλύεται υπερβολικά μετά την αλκαλική διαδικασία^{12,51}.

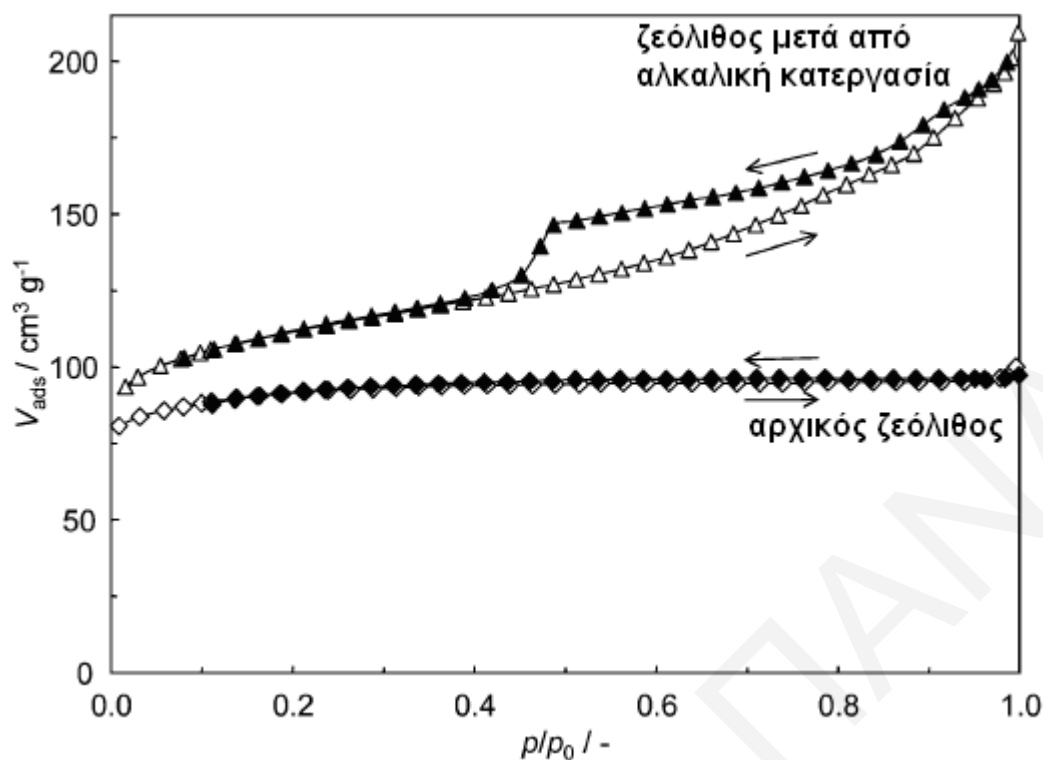


Σχήμα 2.4.4: (α) Μικρογραφία SEM των κρυστάλλων του ZSM-5 και (β) Μικρογραφίες SEM-EDX του ZSM-5 χωρίς κατεργασία και μετά από αλκαλική κατεργασία.



Σχήμα 2.4.5: Ανάλυση σημείου EDX στον κρύσταλλο του ZSM-5 17μm μετά από αλκαλική κατεργασία όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4.4.

Ο σχηματισμός μεσοπορώδους μετά την αλκαλική κατεργασία φαίνεται στο **σχήμα 2.4.6**. Η ισόθερμος προσρόφησης του αρχικού ζεολίθου παρουσιάζει πλατώ σε υψηλές σχετικές πιέσεις χωρίς διακριτό βρόχο υστέρησης, χαρακτηριστική των μικροπορωδών υλικών. Η αλκαλική κατεργασία του δείγματος ZSM-5, οδηγεί σε ισόθερμο προσρόφησης με τύπο ένα συνδιασμό I και IV, με μια σημαντική αύξηση των σχετικών πιέσεων κάτι που υποδηλώνει την παρουσία μικρο- και μεσοπόρων. Ο σχηματισμός των μεσοπόρων, διαπιστώνεται κι από το εμβαδόν της μεσοπορώδους επιφάνειας το οποίο εμφανίζει σημαντική αύξηση (από 5 m²/g σε 120 m²/g). Μετά την αλκαλική κατεργασία, η κρυσταλλική δομή του ζεολίθου παραμένει άθικτη όπως διαπιστώνεται από την περίθλαση ακτίνων-X^{39,52}.



Σχήμα 2.4.6: Προσρόφηση κι εκρόφηση N₂ ισοθέρμων στους 77 K του αρχικού ZSM-5 (□, ■) και του ZSM-5 μετά από αλκαλική κατεργασία (△, ▲).

2.4.2 Απαργιλίωση (Dealumination) Ζεολίθων

Κατά την απαργιλίωση, γίνεται αφαίρεση αργιλίου από το ζεολιθικό πλέγμα και είναι μια κατεργασία μετά τη σύνθεση των ζεολίθων η οποία αυξάνει τη θερμική τους σταθερότητα, το μέγεθος των πόρων, την υδροφοβικότητα, δημιουργεί οξύτητα κατά Lewis και μειώνει την οξύτητα κατά Brønsted⁴⁰.

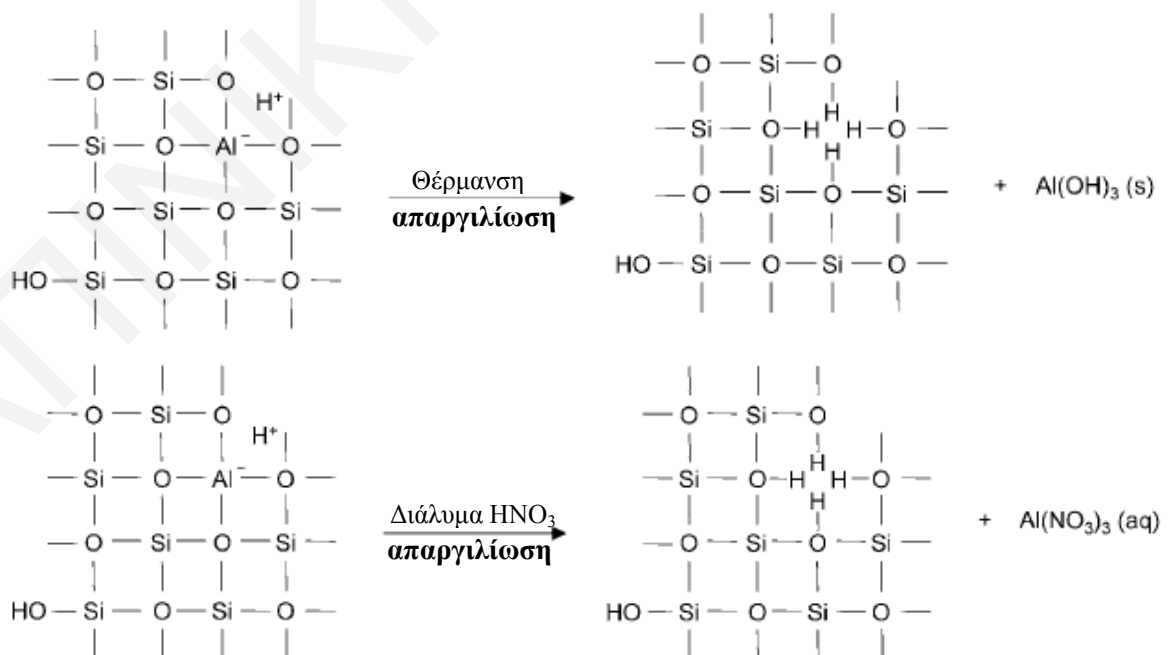
Στην περίπτωση ζεολίθων με χαμηλές συγκεντρώσεις Si, η δομή δεν είναι θερμικά πολύ σταθερή και για να αποκτήσει σταθερότητα ο ζεόλιθος σε ψηλές θερμοκρασίες, πρέπει να αφαιρεθεί σημαντική ποσότητα αργιλίου. Επίσης, με αφαίρεση αργιλίου από τους πόρους ζεολίθων με χαμηλή αναλογία Si/Al (ψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου), δημιουργούνται μεγαλύτεροι πόροι με αποτέλεσμα την πιο εύκολη πρόσβαση μεγάλων μορίων σε αυτούς.

Η υδροφοβικότητα και η υδροφιλικότητα ενός στερεού αναφέρονται στη συγγένεια της επιφάνειας του στερεού με το νερό ή το διαλύτη. Αλληλεπιδράσεις των προσροφούμενων μορίων με την επιφάνεια του στερεού, συχνά προέρχονται από συγκεκριμένα κέντρα της επιφάνειας τα οποία μπορεί να δρουν σαν Brønsted ή Lewis οξέα ή βάσεις. Είναι φανερό ότι τέτοια κέντρα της επιφάνειας θα επιδρούν ισχυρά στη

συγγένεια της επιφάνειας με το νερό σαν μόριο το οποίο δρα από μόνο του σαν Brønsted ή Lewis οξύ ή βάση. Συζητήθηκε επίσης αρκετά το γεγονός ότι οι υδρόφοβες και υδρόφιλες ιδιότητες της επιφάνειας ενός στερεού επηρεάζονται σημαντικά από την ικανότητα της επιφάνειας να συμμετέχει σε αλληλεπιδράσεις οξέων ή βάσεων Lewis με το νερό.

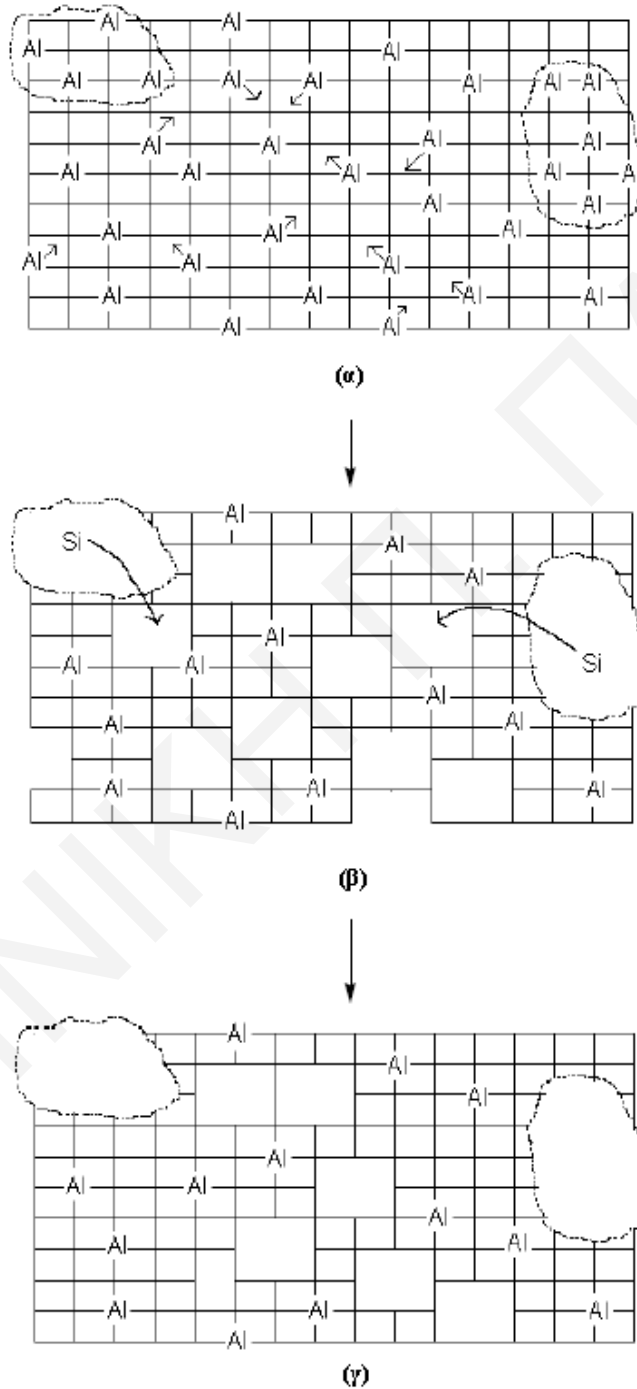
Στην περίπτωση της υδροφοβικότητας, όσο περισσότερα είναι τα άτομα του αργιλίου και τα όξινα κέντρα Brønsted, τόσο πιο υδρόφιλος είναι ο ζεόλιθος. Αυξημένη υδροφοβικότητα ευνοεί την προσρόφηση των οργανικών αντιδρώντων στο εσωτερικό των πόρων και τη μείωση της ισχύς των όξινων κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη. Με ενδιαφέρον παρατηρήθηκε επίσης ότι ο υδρόφιλος χαρακτήρας του ζεόλιθου Y δεν παρουσίαζε καταλυτική ικανότητα. Στις αντιδράσεις που απαιτούν υδρόφιλο χαρακτήρα στον ζεόλιθο ή μειωμένη εξωτερική οξύτητα (Brønsted), συνεισφέρει η απαργιλίωση^{12,41}.

Η απόσπαση ατόμων αργιλίου, οδηγεί σε δημιουργία σφαλμάτων στη δομή κατά το σχηματισμό του μεσοπορώδους. Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι αρκετά ανθεκτικός στην απαργιλίωση και για να επιτευχθεί χρειάζονται πολύ ισχυρές διαδικασίες. Αρκετά διαδεδομένη μέθοδος είναι η υδροθερμική απαργιλίωση (συντά συνδυασμένη με κατεργασία HCl). Η απαργιλίωση μπορεί να επιτευχθεί με θέρμανση (steaming) σε σχετικά ψηλές θερμοκρασίες (500-600°C) ή υπό ατμό SiCl₄, με κατεργασία με χρήση εξαφθοροπυριτικού αμμωνίου (AHFS), οξέων, χηλικών αντιδραστηρίων κ.ά.^{53,54}. Ο μηχανισμός της απαργιλίωσης με θέρμανση και με κατεργασία με οξέα απεικονίζεται στο **σχήμα 2.4.7**^{9,34}.



Σχήμα 2.4.7: Κατεργασία μετά τη σύνθεση για δημιουργία μεσοπορώδους: απαργιλίωση υπό θερμότητα ή με κατεργασία με οξύ.

Με αυτές τις μεθόδους απαργιλίωσης, η ζεολιθική δομή καταρρέει όταν η αφαίρεση του Al είναι πολύ πιο γρήγορη από τη μετατόπιση του Si στο πλέγμα. Κατά την κατεργασία της θέρμανσης, λαμβάνει χώρα υδρόλυση των δεσμών Al-O-Si. Το αργίλιο βγαίνει από το πλέγμα προκαλώντας κενά (πιθανόν για -OH) ή μερική αμορφία του πλέγματος. Το άμορφο υλικό είναι πηγή κινητών ειδών πυριτίου τα οποία γεμίζουν μερικά κενά και τα υπόλοιπα δημιουργούν τους μεσοπόρους όπως φαίνεται στο **σχήμα 2.4.8**.



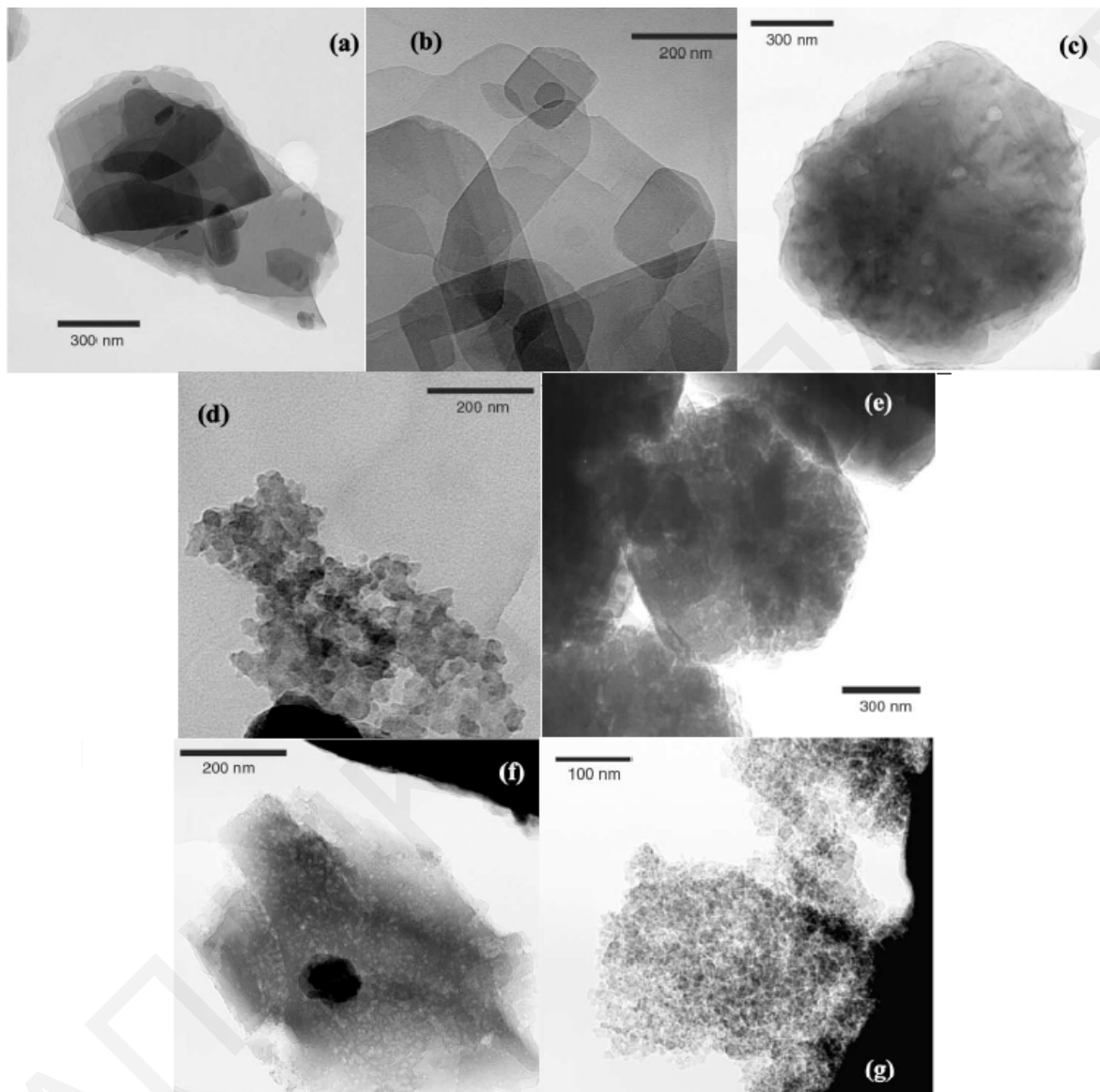
Σχήμα 2.4.8: Δημιουργία μεσοπόρων: (α) αφαίρεση Al, (β) μετατόπιση Si, (γ) ζεόλιθος με σταθερούς μεσοπόρους. Οι γωνίες των τετραγώνων δηλώνουν τα άτομα Si του πλέγματος και οι πλευρές τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του πλέγματος (Si και Al).

Όπως είναι γνωστό, οι μοναδικές καταλυτικές ιδιότητες των ζεολιθών οφείλονται κυρίως στη δομή των πόρων τους. Όταν αφαιρούνται είδη του πλέγματος, υπάρχει πάντα η ανησυχία ότι η κρυσταλλικότητα και κατά συνέπεια η καταλυτική τους ενεργότητα μπορεί να επηρεαστεί. Από τις διάφορες μεθόδους απαργιλίωσης, απασχολεί επίσης τους ερευνητές και η κατάσταση του αργιλίου μετά την αφαίρεση του από το πλέγμα. Στις απλές μεθόδους απαργιλίωσης, το αργίλιο παραμένει στο σύστημα των πόρων ως αργίλιο εξωτερικού πλέγματος (EFAI) (extra-framework Al oxyhydroxide). Έστω κι αν ο σχηματισμός αργιλίου εξωτερικού πλέγματος και η οξύτητα κατά Lewis που τον συνοδεύει μπορεί να αποτελεί πλεονέκτημα σε κάποιες αντιδράσεις, εντούτοις γίνονται προσπάθειες για αφαίρεση τους από τον κρύσταλλο.

Από τις έρευνες του C.S. Triantafillidi και τους συνεργάτες του, διαπιστώθηκε ότι ο βαθμός της απαργιλίωσης του ζεολιθικού πλέγματος και η ποσότητα/ο τύπος των φάσεων που σχηματίζονται στο εξωτερικό πλέγμα (EFAI) κατά την απαργιλίωση, εξαρτώνται σημαντικά από τη μέθοδο της απαργιλίωσης και την ισχύ της κατεργασίας. Έστω κι αν οι μέθοδοι απαργιλίωσης με θέρμανση ή με θέρμανση/HCl είναι πολύ αποτελεσματικές, εντούτοις η κατεργασία με AHFS μπορεί να εφαρμοστεί για απαργιλίωση (35%) δειγμάτων H-ZSM-5 με το πλεονέκτημα του μη σχηματισμού EFAI. Το χαρακτηριστικό αυτό της απαργιλίωσης με AHFS αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα γιατί με απουσία των φάσεων στο εξωτερικό πλέγμα, αποφεύγεται η κάλυψη όξινων κέντρων από το εξωτερικό πλέγμα τα οποία μπορεί να τοποθετηθούν είτε στην εξωτερική επιφάνεια των κρυστάλλων ή μέσα στα στενά κανάλια των ζεολιθών ZSM-5.

Από αποτελέσματα που λήφθηκαν με την τεχνική TEM φαίνεται η διαφορετική επίδραση του βαθμού και του τρόπου απαργιλίωσης στην κατάρρευση των κρυστάλλων και στο σχηματισμό φάσεων στο εξωτερικό πλέγμα ή άμορφων φάσεων. Οι κρύσταλλοι/σωματίδια στην περίπτωση της απαργιλίωσης με AHFS, αλλοιώθηκαν σε πολύ λιγότερο βαθμό σε σχέση με την κατεργασία με θέρμανση όπως φαίνεται στις εικόνες TEM του *σχήματος 2.4.9*. Στο αρχικό δείγμα παρατηρούνται κρύσταλλοι με τετραγωνικό σχήμα διαστάσεων 100-800 nm (*σχήμα 2.4.9a,b*). Στο *σχήμα 2.4.9c*, όπου απεικονίζεται η μορφολογία του δείγματος μετά την κατεργασία με AHFS, παρατηρείται ο σχηματισμός σχετικά μεγάλων κενών (20-50 nm) στους κρυστάλλους και οι γωνίες τους δεν είναι τόσο αιχμηρές όσο του αρχικού δείγματος. Επιπρόσθετα, στο δείγμα μετά την κατεργασία με AHFS, όπως φαίνεται στο *σχήμα 2.4.9d*, έχουν παρατηρηθεί συσσωματώματα πολύ μικρών σωματιδίων (20-40 nm) με ακανόνιστο σχήμα. Τα κενά που σχηματίστηκαν μεταξύ αυτών των σωματιδίων είναι στην περιοχή των 5-10 nm. Οι εικόνες του δείγματος μετά από πιο ισχυρή διαδικασία απαργιλίωσης όπως είναι η

θέρμανση, φαίνονται στα *σχήματα 2.4.9e-g*. Τα σωματίδια στο *σχήμα 2.4.9e* είναι πιο αλλοιωμένα (σπογγώδης δομή) σε σχέση με αυτά στο *σχήμα 2.4.9c*, ενώ είναι ευδιάκριτες αρκετές οπές των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται στην περιοχή των 5-20 nm (*σχήμα 2.4.9f*). Επιπλέον, οι φάσεις που φαίνονται στο *σχήμα 2.4.9g* είναι σχεδόν άμορφες (wormhole-like structure) με μέγεθος πόρων στην περιοχή των 2-5 nm³⁴.



Σχήμα 2.4.9: Μικρογραφίες TEM αρχικών ζεολιθών (a,b), δείγμα μετά από απαργιλίωση με AHFS (c,d), και δείγμα μετά από θέρμανση (e-g).

Από αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X διαπιστώνεται ότι η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων μετά την απαργιλίωση διατηρείται σε αρκετά μεγάλο βαθμό.

Η αφαίρεση του αργιλίου από το πλέγμα, μεταβάλλει αναπόφευκτα τις ιδιότητες ιονανταλλαγής και τις όξινες ιδιότητες του απαργιλιωμένου ζεολίθου αφού αυτές

προσδιορίζονται από το πλέγμα αργιλίου και το αντισταθμιστικό κατιόν (H^+). Στην περίπτωση της κατεργασίας με θέρμανση δημιουργούνται είδη αργιλίου στο εξωτερικό πλέγμα τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό των όξινων κέντρων Lewis τα οποία μπορούν να συνεισφέρουν σε καταλυτικές εφαρμογές^{9,55,56}. Η αφαίρεση αργιλίου προσκρούει στις όξινες ιδιότητες Brønsted των ζεολίθων. Στην περίπτωση των ζεολίθων MFI με υψηλή περιεκτικότητα πυριτίου, η σχετικά χαμηλή συγκέντρωση αργιλίου δύσκολα προκαλεί σχηματισμό μεσοπορώδους, αφού θα δημιουργηθούν πολύ λίγα σφάλματα στη δομή. Έρευνες όμως έχουν δείξει, ότι απαργιλίωση και σε ζεόλιθους με υψηλή περιεκτικότητα αργιλίου, δεν έχει αυξήσει σημαντικά την ενδοκρυσταλλική διάχυση. Αυτό έχει αποδοθεί στο γεγονός ότι οι μεσοπόροι είναι απομονωμένοι και δεν μπορούν να σχηματίσουν διασταυρωμένο δίκτυο πόρων¹².

Ο σχηματισμός μεσοπορώδους μετά από απαργιλίωση είναι πιο αποτελεσματικός στους ζεόλιθους με ψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου στο πλέγμα τους^{9,57,58}. Εντούτοις, έχει αποδειχτεί ότι γενικά στα πορώδη υλικά, η αποπυρίτωση μετά από αλκαλική κατεργασία είναι πιο υποσχόμενη μέθοδος δημιουργίας μεσοπορώδους^{9,59}.

2.5 Φυσική Προσρόφηση αερίων

Η φυσική προσρόφηση αερίων χρησιμοποιείται ευρέως στο χαρακτηρισμό των μικρο- και μεσοπορώδων υλικών και είναι συνήθως η πρώτη τεχνική για τη μελέτη των χαρακτηριστικών των πόρων των υλικών και τις μετατροπές που υφίστανται με κατεργασίες μετά τη σύνθεση. Η τεχνική αυτή επακριβώς, προσδιορίζει την ποσότητα του αερίου που προσροφάται σε ένα στερεό υλικό, η οποία αποτελεί ένα άμεσο τρόπο μέτρησης των ιδιοτήτων και της δομής των πορώδων υλικών. Η ισόθερμος προσρόφησης που λαμβάνεται από τις μετρήσεις προσρόφησης, παρέχει πληροφορίες για το εμβαδόν επιφάνειας, τον όγκο και το μέγεθος των πόρων⁴¹.

Οι μηχανισμοί της φυσιορόφησης των αερίων από μικροπόρους, είναι δύσκολο να κατανοηθούν. Αυτό οφείλεται στην πολύπλοκη φύση των διαδικασιών που γίνονται, και στις πολύ χαμηλές σχετικές πιέσεις στις οποίες λαμβάνουν χώρα. Η καταλληλότητα ενός προσροφητή για μια συγκεκριμένη εφαρμογή εξαρτάται από τις ιδιότητές του όπως είναι η επιφανειακή πολικότητα (surface polarity), η κατανομή του μεγέθους των πόρων (pore size distribution), της χωρητικότητας του πόρου (pore capacity), της γεωμετρίας του πόρου (pore geometry) και του μεγέθους των σωματιδίων (particle size).

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται σαν προσροφούμενη ουσία επιλέγονται ανάλογα με την πολωσιμότητά τους, τη μοριακή διάμετρο και την εξειδίκευσή τους (specificity). Η προσρόφηση καθορίστηκε ως ο εμπλουτισμός ενός ή περισσότερων συστατικών σε

επίπεδο στρώμα (διεπιφάνεια) μεταξύ δύο φάσεων, στην περίπτωση αυτή ενός αερίου κι ενός στερεού. Ο όρος προσρόφηση, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της διαδικασίας κατά την οποία τα προσροφούμενα μόρια μεταφέρονται και συσσωματώνονται σε ένα ενδιάμεσο στρώμα. Η αντίθετη διαδικασία είναι η εκρόφηση στην οποία η ποσότητα του προσροφούμενου μειώνεται.

Οι δυνάμεις που λαμβάνουν χώρα στην προσρόφηση μπορεί να είναι φυσικές (φυσιορόφηση) ή χημικές (χημειορόφηση). Στη χημειορόφηση μοιράζονται οι δύο φάσεις τα ηλεκτρόνια δηλαδή σχηματίζεται ομοιοπολικός δεσμός. Αντίθετα, στη φυσιορόφηση αναπτύσσονται ελκτικές και απωθητικές ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ των δύο φάσεων.

Το άζωτο είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφούμενο μόριο για έρευνες πορωδών και μη πορωδών στερεών. Είναι ένα γραμμικό μόριο με κινητική διάμετρο 0,30 – 0,36nm. Το άζωτο δεν έχει προσδιορισμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης όπως επίσης έχει άνιση κατανομή φορτίου μεταξύ των μορίων του, ως αποτέλεσμα τη μικρή τετραπολική του ροπή. Αυτό, δίνει στο άζωτο την προσδιορισμένη κατανομή στην αλληλεπίδραση προσροφούμενης ουσίας και προσροφητή και μια δυνατή αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Λόγω αυτής της δυνατής αλληλεπίδρασης, η προσρόφηση N₂ έχει μια μικρή εξάρτηση στη φύση της επιφάνειας του προσροφητή⁶⁰.

2.5.1 Ισόθερμες Προσρόφησης

Για σύστημα αερίου-στερεού σε σταθερή και κάτω από την κρίσιμη του αερίου θερμοκρασία, η ποσότητα που προσροφάται σε n_{ads} εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αερίου η οποία εκφράζεται σαν σχετική πίεση (P/P_0), όπου P_0 είναι η πίεση εξάτμισης κορεσμού (saturation vapour pressure) του προσροφούμενου. Το σχήμα της ισοθέρμου αντανακλά τις διαφορές όχι μόνο στις αλληλεπιδράσεις προσροφούμενου –προσροφητή αλλά και στο πορώδες του προσροφητή.

Η προσρόφηση αερίων έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας. Για τον υπολογισμό του, προσδιορίζεται η χωρητικότητα του μονοστρώματος (n_m , cm³g⁻¹ σε STP) και πολλαπλασιάζεται με το εμβαδόν που καταλαμβάνει κάθε μόριο. Η ολοκλήρωση του μονοστρώματος προσδιορίστηκε από τη θέση του σημείου B (σχήμα 2.5.2α). Η εξίσωση BET δεν εφαρμόζεται σε ισόθερμες τύπου I γιατί ο μηχανισμός προσρόφησης για τα μικροπορώδη στερεά είναι πολύ διαφορετικός από αυτόν που έχουν υποθέσει για το μοντέλο BET. Για τις ισόθερμες τύπου I, η γραμμική περιοχή της γραμμής BET συνήθως εμφανίζεται να είναι μικρότερη και στις χαμηλότερες P/P_0 από ότι στις ισόθερμες τύπου II και IV. Τα εμβαδά επιφανειών BET για τα μικροπορώδη πρέπει να λαμβάνονται σαν ποιοτικά δεδομένα ταυτοποίησης⁶⁰.

2.5.1.1 Υστέρηση ισοθέρμου

Το φαινόμενο κατά το οποίο η εκρόφιση της ισοθέρμου ακολουθεί διαφορετική πορεία από την προσρόφιση ονομάζεται υστέρηση. Η υστέρηση σε χαμηλές σχετικές πιέσεις κατά την προσρόφιση, έχει παρατηρηθεί από αρκετούς προσροφητές όπως τα ανθρακικά υποστρώματα, οι άργιλλοι, οι ζεόλιθοι. Την υστέρηση αυτή, μπορεί να προκαλούν πολλά φαινόμενα κατά τον Christensen και τους συνεργάτες του, όπως είναι η διάχυση του προσροφούμενου μέσα στους στενούς πόρους, η ανελαστική παραμόρφωση του προσροφητή όπως η διόγκωση των σωματιδίων του κατά την αύξηση της πίεσης του προσροφούμενου ή οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ του προσροφούμενου και της επιφάνειας του προσροφητή για παράδειγμα στην χημική προσρόφιση⁶¹. Η υστέρηση φαίνεται να επηρεάζεται από τη φύση του προσροφητή και του προσροφούμενου αλλά και από τη θερμοκρασία απαέρωσης των δειγμάτων πριν τη λήψη της ισοθέρμου⁶².

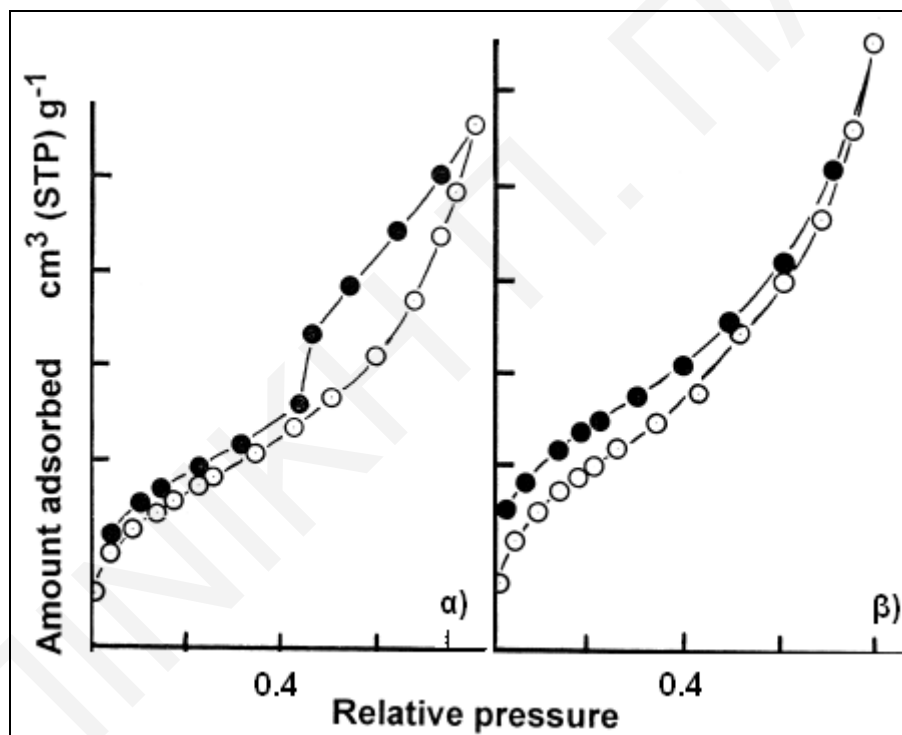
Η υστέρηση της ισοθέρμου προσρόφισης αζώτου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις έχει παρατηρηθεί σε αρκετά υλικά, εντούτοις η μελέτη της εμφανίζεται αρκετά υποτιμημένη. Από μελέτες που έγιναν, έχουν βρεθεί διάφορες κατηγορίες υστέρησης της ισοθέρμου προσρόφισης αζώτου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Ένα είδος ισοθέρμου με υστέρηση είναι όταν ο βρόχος υστέρησης πλαταίνει σε σχετικές πιέσεις $>0,4$ (η υστέρηση αυτή θα αναφέρεται στην § 2.5.1.1 ως **A**) (σχήμα 2.5.1.α), κι ένα άλλο είδος, όταν βρόχος πλαταίνει προς τις χαμηλότερες σχετικές πιέσεις (η υστέρηση αυτή θα αναφέρεται ως **B**) (σχήμα 2.5.1.β)^{61,63}.

Στην ισόθερμό **A**, υπάρχει διακριτή μετάβαση ($P/P_0: \sim 0,4$) μεταξύ της κλασικής υστέρησης σε ψηλές σχετικές πιέσεις και αυτής στις χαμηλές. Σε σχετικές πιέσεις πάνω από 0,4, εμφανίζεται η τυπική υστέρηση για την ισόθερμο τύπου IV (βλ. §2.5.1.2). Στην ισόθερμο **B**, ο βρόχος υστέρησης είναι διαφορετικός. Δεν υπάρχει διακριτή μετάβαση μεταξύ των βρόχων υστέρησης σε χαμηλές και ψηλές σχετικές πιέσεις, και ο βρόχος πλαταίνει προς τις χαμηλότερες σχετικές πιέσεις. Ένα άλλο είδος υστέρησης το οποίο θα αναφέρεται ως **Γ**, είναι αυτό όπου υπάρχει μετάβαση στις σχετικές πιέσεις $\sim 0,4$, από τις χαμηλές σχετικές πιέσεις στην κλασική υστέρηση της ισοθέρμου τύπου IV στις ψηλές πιέσεις. Σε σύγκριση όμως με την ισόθερμο **A** η υστέρηση **Γ** είναι πολύ πιο πλατιά. Άλλη μια ισόθερμος η οποία θα αναφέρεται ως **Δ**, είναι αυτή που σε ψηλές σχετικές πιέσεις εμφανίζεται όπως την ισόθερμο **B** όμως σε χαμηλές όπως την **A**. Στην ισόθερμο αυτή απουσιάζει η διακριτή υστέρηση σε ψηλές σχετικές πιέσεις.

Η υστέρηση σε χαμηλές σχετικές πιέσεις που εμφανίζεται στην ισόθερμο **A** δηλώνει ανελαστική παραμόρφωση της πορώδους δομής κατά την προσρόφιση, και η πλάτυνση

του βρόχου σε ψηλότερες πιέσεις δηλώνει ιδιαίτερη ακαμψία στη δομή. Αυτή η ακαμψία φαίνεται και στο πόρους της υστέρησης **Γ**. Η υστέρηση στις χαμηλές πιέσεις όμως απέχει κατά πολύ από αυτήν της **A**, λόγω της αυστηρής διάχυσης του προσροφούμενου αερίου στους στενούς μικροπόρους. Η ισόθερμος **B** με τον βρόχο υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις να πλαταίνει, δηλώνει πιο ευέλικτη πορώδη δομή. Η ισόθερμος **Δ** λόγω της απουσίας διακριτής υστέρησης σε ψηλές σχετικές πιέσεις δηλώνει μεγαλύτερη ευελιξία από τις **A** και **Γ**.

Οι διαφορές στη φύση των ισοθερμών προσρόφησης αζώτου, πιθανόν να σχετίζονται σε διαφορές στη διασπορά. Από τις διάφορες μελέτες έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ισόθερμος **A** αντιστοιχεί σε πιο άκαμπτα υλικά από την ισόθερμο **B**. Η ισόθερμος **Γ** πιθανόν να αντιστοιχεί σε στερεά που περιέχουν μίγμα άκαμπτων και πιο ευέλικτων πόρων και η **Δ** σε πορώδη υλικά με ενδιάμεση ακαμψία⁶¹.



Σχήμα 2.5.1: Είδη υστέρησης ισοθερμών προσρόφησης N_2 σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.

Από άλλες μελέτες με δείγματα ζεολίθων που συντέθηκαν χωρίς την παρουσία οργανικής μήτρας, παρατηρήθηκε επίσης υστέρηση στην ισόθερμο των δειγμάτων. Η υστέρηση αυτή αποδόθηκε στην αναδιοργάνωση των μορίων νερού στα ζεολιθικά κενά και την ταυτόχρονη δημιουργία σφαλμάτων. Με αύξηση της θερμοκρασίας της απαέρωσης πριν τη διαδικασία της προσρόφησης, τα μόρια του νερού αφαιρούνται από

τους πόρους με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερου χώρου για προσρόφηση του αζώτου. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε κλείσιμο της υστέρησης της ισοθέρμου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις⁶⁴.

2.5.1.2 Τριχοειδής Συμπύκνωση

Όπως είναι γνωστό, στην ισόθερμο τύπου IV (*σχήμα 2.5.2a*) τα μεσοπορώδη υλικά, σε ψηλές σχετικές πιέσεις, μετά από ένα σημείο δεν υφίστανται περαιτέρω προσρόφηση αερίου με αύξηση της πίεσης και η εκρόφηση ακολουθεί διαφορετική πορεία από την προσρόφηση άρα η ισόθερμος παρουσιάζει υστέρηση.

Σύμφωνα με τη θεωρία BET, καθώς η σχετική πίεση αυξάνεται από το 0, λαμβάνει χώρα προσρόφηση μέχρι τη δημιουργία του μονοστρώματος. Το σημείο αυτό όπου σχηματίζεται το μονόστρωμα αντιστοιχεί στην πρώτη αλλαγή της κλίσης της ισοθέρμου (σημείο B) ενώ πέραν του σημείου αυτού λαμβάνει χώρα πολυστρωματική προσρόφηση (*σχήμα 2.5.2a,β*)^{60,65}.

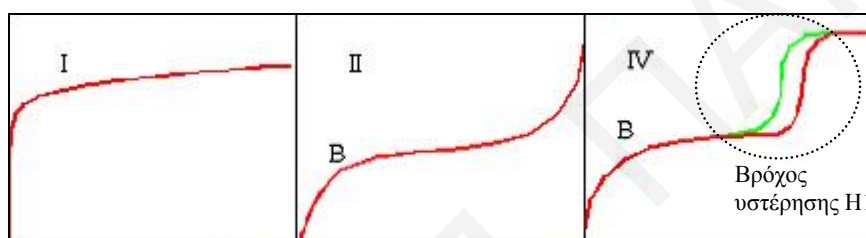
Οι καμπύλες 3 και 4 του *σχήματος 2.5.2β*, αντιστοιχούν σε στερεά που έχουν το ίδιο εμβαδόν επιφάνειας με αυτό της καμπύλης 2 γεγονός που συμπεραίνεται από το ότι έχουν ίδιο σημείο B (σημείο σχηματισμού μονοστρώματος). Παρόλα αυτά οι ισόθερμες παρουσιάζουν δύο διαφορές. Η μια διαφορά είναι ότι ξεκινώντας από τη σχετική πίεση 0,4, το πορώδες υλικό (ισόθερμος 3 και 4) έχει προσροφήσει περισσότερο από το μη πορώδες (ισόθερμος 2) και η άλλη, ότι το πορώδες υλικό εμφανίζει βρόχο υστέρησης ο οποίος τελειώνει στη σχετική πίεση 0,4. Και τα δύο αυτά φαινόμενα οφείλονται στην τριχοειδή συμπύκνωση στην επιφάνεια της πολυστρωματικής προσρόφησης⁶⁵

Οι ισόθερμες τύπου II χαρακτηρίζουν τα μη πορώδη και τα μακροπορώδη στερεά. Η υστέρηση που παρατηρείται στις ισοθέρμους τύπου IV, δημιουργείται μετά από σχηματισμό ενός αριθμού στρωμάτων προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια και οφείλεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης⁶⁰. Η μετάβαση του προσροφούμενου αερίου από την προσρόφηση στη συμπύκνωση εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ των αλληλεπιδράσεων των προσροφούμενων μορίων και των τοιχωμάτων της επιφάνειας. Όταν το προσροφημένο στρώμα φτάσει σε ένα κρίσιμο πάχος, τότε η εξωτερική επιφάνεια, πέραν του στερεού υποστρώματος υιοθετεί μια υγροποιημένη δομή και εμφανίζει επιφανειακή τάση. Σε αυτό το στάδιο συμβαίνει η τριχοειδής συμπύκνωση⁶².

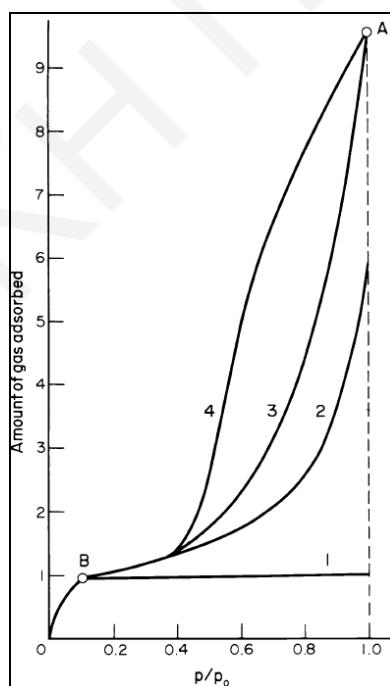
Η τριχοειδής συμπύκνωση προκαλείται λόγω του ότι η διεπιφάνεια στην ισορροπία αερίου-υγρού δεν είναι επίπεδη αλλά σχηματίζει μηνίσκο λόγω της επαφής με τα τοιχώματα των στενών πόρων του υλικού⁶⁶. Δηλαδή, σε πόρους διαμέτρου 2 με 50 nm

(μεσοπόρους), επειδή τα τοιχώματα τους είναι αρκετά κοντινά, όταν η πίεση αυξηθεί μέχρι μια ορισμένη τιμή και η προσρόφηση έχει προχωρήσει, λαμβάνει χώρα συμπίκνωση του προσροφούμενου υγρού και δημιουργία μιας μετασταθερής υγροποιημένης κατάστασης (κυλινδρικός μηνίσκος). Η τριχοειδής εξάτμιση κατά την εκρόφιση, λαμβάνει χώρα από τον ημισφαιρικό μηνίσκο διαχωρίζοντας τον ατμό από την τριχοειδή συμπυκνωμένη φάση. Αυτό οδηγεί σε υστέρηση αφού πόροι ενός συγκεκριμένου μεγέθους γεμίζουν σε υψηλότερες πιέσεις και γεμίζουν σε χαμηλότερες⁴¹.

Το μέγεθος των πόρων και το σχήμα τους παίζει σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπίκνωσης. Εάν οι πόροι είναι πολύ μικροί, τότε όλα τα προσροφημένα μόρια παραμένουν υπό την επίδραση των επιφανειακών δυνάμεων και πολύ λίγα οδηγούνται σε τριχοειδή συμπίκνωση λόγω των ενδομοριακών δυνάμεων μεταξύ τους⁶².



(α)



(β)

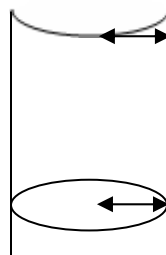
Σχήμα 2.5.2: (α) Ισόθερμες προσρόφησης N_2 τύπου I, II και IV, (β) Ισόθερμες προσρόφησης N_2 : (1) Ισόθερμος τύπου I, (2) Ισόθερμος τύπου II μη πορώδους προσροφητή, (3,4) Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφισης ενός πορώδους προσροφητή.

Η πλήρωση των μεσοπόρων φαίνεται στο **σχήμα 2.5.3**. Αρχικά, δημιουργείται το μονόστρωμα, που αντιστοιχεί στο σημείο B της ισοθέρμου. Στη συνέχεια ξεκινά η πολυστρωματική προσρόφηση. Σε κάποιο σημείο, το άνοιγμα είναι τέτοιο ώστε σχηματίζεται σταθερός μηνίσκος. Στην πίεση όπου το προσροφούμενο αέριο υγροποιείται (τριχοειδή συμπίκνωση), ο μηνίσκος είναι σταθερός. Ταυτόχρονα, η πολυστρωματική προσρόφηση συνεχίζεται στον πόρο. Εάν δεν υπάρχει πλέον επιφάνεια για προσρόφηση σημαίνει πως έχει επέλθει πλήρωση των πόρων και εμφανίζεται πλατο στην ισόθερμο. Όπως φαίνεται κι από το **σχήμα 2.5.3**, το υγρό συμπυκνώνεται γύρω-γύρω στα τοιχώματα του πόρου άρα ο μηνίσκος που σχηματίζεται είναι κυλινδρικός.



Σχήμα 2.5.3: Πλήρωση των Μεσοπόρων.

Σε ένα πόρο, ανοιχτό και στα δύο άκρα, ο μηνίσκος κατά τη συμπύκνωση είναι κυλινδρικός (σφαιρικός), αλλά γίνεται ημισφαιρικός όταν ο πόρος γεμίσει (**σχήμα 2.5.4**). Η εκρόφηση ξεκινά από τον ημισφαιρικό μηνίσκο ο οποίος έχει διαφορετική ακτίνα από τον κυλινδρικό που σχηματίζεται κατά τη συμπύκνωση. Δηλαδή η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα σε διαφορετικές σχετικές πιέσεις από την εξάτμιση γι' αυτό και παρατηρείται υστέρηση⁶⁰.

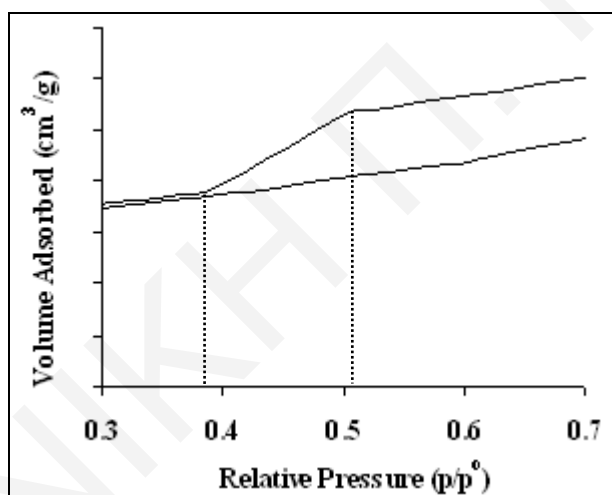


Σχήμα 2.5.4: Κυλινδρικός πόρος με άνοιγμα και στα δύο άκρα.

Τα υλικά τα οποία περιέχουν μόνο μεσοπόρους ($d > \sim 4$ nm), παρουσιάζουν ισόθερμο προσρόφησης N_2 τύπου IV με βρόχο υστέρησης H1 (**σχήμα 2.5.2α**)⁶⁷. Σε μια πιο τυχαία κατανομή πόρων όμως, ο βρόχος υστέρησης θα είναι τύπου H2 και H3. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια διαφορετική συμπεριφορά της ισόθερμου προσρόφησης και εκρόφησης

γύρω στις P/P_0 : 0,45 (για το N_2 στους 77K) και οδηγεί σε ένα πολύ απότομο κλείσιμο του βρόχου υστέρησης (σχήμα 2.5.5). Το απότομο αυτό κλείσιμο του βρόχου υστέρησης φαίνεται να οφείλεται σε μια ξαφνική πτώση του προσροφούμενου όγκου κατά την εκρόφιση στην περιοχή P/P_0 : ~ 0,4-0,5 και συχνά αναφέρεται ως επίδραση αντοχής τάνυσης (tensile strength effect, TSE)^{41,68,69}. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε αστάθεια του ημισφαιρικού μηνίσκου κατά την εκρόφιση σε πόρους με διάμετρο 4nm. Αυτή η αστάθεια του μηνίσκου, οφείλεται στο αυξημένο χημικό δυναμικό των τοιχωμάτων του πόρου και επομένως παρατηρείται αυξημένη αντοχής τάνυσης στην προσροφημένη φάση καθώς μειώνεται το μέγεθος των πόρων.

Ένα υλικό με ευρεία κατανομή πόρων, θα εμφανίζει υστέρηση σε ψηλές σχετικές πιέσεις, λόγω τριχοειδούς συμπίκνωσης. Με μείωση της πίεσης, το συμπυκνωμένο υγρό που βρίσκεται σε πόρους με διάμετρο 4nm θα προκαλέσει απότομο κλείσιμο του βρόχου υστέρησης και στη συνέχεια η εκρόφιση από τους μικρότερους πόρους θα γίνει αντιστρεπτά χωρίς υστέρηση⁴¹.



Σχήμα 2.5.5: Μεγέθυνση ισοθέρμου προσρόφησης N_2 , στην περιοχή P/P_0 : 0,3-0,7, με έμφαση το φαινόμενο TSE.

2.5.1.3 Μικροπορώδη Υλικά

Οι ισόθερμες τύπου I, γενικά συνδέονται με τα μικροπορώδη υλικά (σχήμα 2.5.2α). Παρουσιάζουν οριακή τιμή (πλατό-plateau) (η πρόσληψη αερίου δεν αυξάνεται συνεχώς όπως στην ισόθερμο τύπου II) και μπορεί να κόβουν τον άξονα απότομα σε $P/P_0=1$ (ισοπέδωση), λόγω του ότι έχει ολοκληρωθεί η δυνατή προσρόφιση. Η ισόθερμος μπορεί επίσης να εμφανίζει «ουρά» λόγω του ότι το υλικό έχει εξωτερική επιφάνεια η οποία ίσως έχει ενεργά κέντρα που μπορούν να προσροφήσουν. Το όριο αυτό υπάρχει γιατί οι πόροι

είναι πολύ στενοί ώστε να μην μπορούν να προσαρμόσουν περισσότερο από ένα μοριακό στρώμα στα τοιχώματά τους. Άρα το πλατό αντιστοιχεί στην ολοκλήρωση του μονοστρώματος.

Οι προσροφητές αυτοί, συνήθως έχουν μεγάλα εμβαδά επιφάνειας τα οποία οφείλονται στη μεγάλη εσωτερική και μικρότερη εξωτερική επιφάνεια. Η φυσιορόφηση μορίων αερίου σε πολύ στενούς πόρους λαμβάνει χώρα σε χαμηλές P/P_0 . Επιπλέον, το γέμισμα του μικροπόρου δεν εξαρτάται από το σχηματισμό του μηνίσκου και συνεπώς διαφέρει από την τριχοειδή συμύκνωση η οποία εμφανίζεται σε ψηλότερες P/P_0 σε πλατύτερους πόρους. Από την ισόθερμο τύπου I, φαίνεται πως το γέμισμα του μικροπόρου λαμβάνει χώρα σε πολύ χαμηλές P/P_0 κάτι που κάνει τη μελέτη της προσρόφησης στους μικροπόρους δύσκολη με συμβατικές τεχνικές.

Έγινε μια πρόοδος για την κατανόηση της πλήρωσης των μικροπόρων και ο Sing και οι συνεργάτες του έχουν προτείνει ότι ο μηχανισμός περιλαμβάνει δύο στάδια:

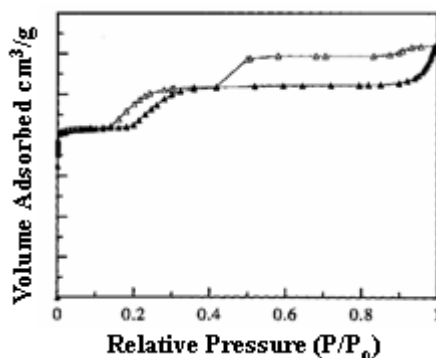
- i) την κύρια διαδικασία που περιλαμβάνει αυξημένες αλληλεπιδράσεις προσροφητή – προσροφημένων μορίων σε πολύ στενούς πόρους (πρωτοταγείς μικροπόροι) μέχρι $P/P_0 = 0,01$ και
- ii) μια δευτερεύουσα ή συνεργηστική διαδικασία στους πλατύτερους πόρους (δευτεροταγής μικροπόροι).

Στην ισόθερμο τύπου I εμφανίζεται βρόχος υστέρησης H_4 ο οποίος σχετίζεται με πόρους σχισμής. Η υστέρηση συμβαίνει, γιατί η εκρόφηση συμπυκνωμένου αερίου από τους στενούς πόρους δεν γίνεται τόσο εύκολα όσο η συμπύκνωσή του. Το μόριο που εκροφάται από ένα κυρτό μηνίσκο έχει μεγαλύτερη πιθανότητα για επανασυμπύκνωση από άλλο μόριο που εκροφάται από μια επίπεδη επιφάνεια. Έτσι, για δεδομένη πίεση η προσρόφηση και η εκρόφηση συμβαίνουν σε διαφορετικές σχετικές πιέσεις επειδή η ακτίνα των πόρων δεν είναι ίδια και στις δυο περιπτώσεις. Η υστέρηση έχει να κάνει επίσης και με προσρόφηση μεταξύ κρυσταλλιτών και αντιστοιχεί σε μικροπορώδες υλικό το οποίο έχει και μεσοπόρους⁶⁰.

2.5.1.4 Ανώμαλη προσρόφηση N_2 , σε δείγματα MFI Ζεολίθων

Έρευνες στους μικροπορώδεις ζεόλιθους ZSM-5 και στον Σιλικαλίτη-1, έδειξαν ότι τα δείγματα αυτά εμφάνιζαν ισόθερμες προσρόφησης αλειφατικών και αρωματικών υδρογονανθράκων και άλλων αερίων τύπου I, όπως και ήταν αναμενόμενο. Επίσης, μετά από έρευνες του Rouquerol και Unger παρατηρήθηκε ότι οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου και αργού στους καλά-διατεταγμένους (well-defined) κρυστάλλους του Σιλικαλίτη-1 εμφανίζουν υπό-βήματα (sub-steps) κατά την πλήρωση των μικροπόρων.

Περισσότερο αξιοσημείωτη όμως είναι η παρουσία βρόχου υστέρησης στην περιοχή πριν την εμφάνιση της τριχοειδούς συμπύκνωσης στην περίπτωση της ισοθέριου προσρόφησης αζώτου δειγμάτων ZSM-5 (σχήμα 2.5.6)⁷⁰. Η ισόθεριος προσρόφησης του αργού στα δείγματα είναι μια τυπική ισόθεριος τύπου I, ενώ αυτή του αζώτου εμφανίζει βρόχο υστέρησης στην περιοχή σχετικών πιέσεων 0,12-0,15, ο οποίος είναι αρκετά σταθερός και επαναλήψιμος.



Σχήμα 2.5.6: Ισόθεριος προσρόφησης N₂ του δείγματος H-ZSM-5.

Οι Muller και Unger έδειξαν ότι κατά την προσρόφηση, η πολύ χαμηλή κλίση στην περιοχή του πολυστρώματος παρέχει αναμφίβολη επιβεβαίωση ότι η εξωτερική επιφάνεια είναι πολύ μικρή, και επομένως η μεγαλύτερη ποσότητα αερίου προσροφήθηκε από τους μικροπόρους.

Η συνολική προσρόφηση σε ψηλές σχετικές πιέσεις ελέγχεται από τρεις μηχανισμούς: (1) την ενδοκρυσταλλική πλήρωση σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, (2) την πολυστρωματική προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια και (3) την τριχοειδή συμπύκνωση στη δευτερογενή πορώδη δομή. Οι διαδικασίες (2) και (3) εκδηλώνονται από τη δημιουργία μιας πεπερασμένης πολυστρωματικής κλίσης και από ένα βρόχο υστέρησης στην περιοχή της τριχοειδούς συμπύκνωσης.

Ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις δεν πρέπει να συγχύζεται με την κοινή υστέρηση σε χαμηλές πιέσεις. Επίσης, ο βρόχος σε αυτή την περιοχή πιέσεων της ισοθέριου προσρόφησης αζώτου δεν σχετίζεται ούτε με την τριχοειδή συμπύκνωση η οποία στους 77K μπορεί να εμφανιστεί μόνο σε σχετικές πιέσεις > 0,4. Η παρουσία βρόχου υστέρησης λόγω τριχοειδούς συμπύκνωσης στα μικροπορώδη υλικά δηλώνει προσρόφηση σε δευτερογενείς πόρους ή σε δομή με σφάλματα και όχι στα κανάλια του ζεόλιθου^{70,71}.

Όπως έχει αναφερθεί, η θεωρητική προσομοίωση της προσρόφησης αργού στο Σιλικαλίτη-1 απέτυχε να επαληθεύσει τις πειραματικές παρατηρήσεις, παρόλο που απέδειξε ότι η προσρόφηση στους μικροπόρους συμβαίνει σε δύο στάδια. Στο πρώτο

στάδιο η προσρόφιση είναι εντοπισμένη σε δυνατά κέντρα και στο δεύτερο γίνεται προσθήκη πρόσθετων προσροφημένων μορίων γύρω από τα πρώτα.

Η παρουσία του βρόχου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις αποδόθηκε από τον Sing σε αλλαγές της δομής του προσροφητικού μέσου ή σε φασική μετάπτωση της προσροφούμενης φάσης στο πορώδες σύστημα του πλέγματος MFI⁷⁰. Παρόλα αυτά, η εμφάνιση του συγκεκριμένου βρόχου οφείλεται και σε άλλους παράγοντες. Η παρουσία υδροξυλίων στη δομή του ζεολίθου τα οποία δεν οφείλονται στο νερό, υποδεικνύει την ύπαρξη σφαλμάτων. Προτάθηκε λοιπόν, ότι ο βρόχος σε χαμηλές σχετικές πιέσεις οφείλεται σε αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται, ο οποίος με τη σειρά του επηρεάζεται από την ύπαρξη ενεργών κέντρων προσρόφισης, τα οποία σχετίζονται μεταξύ άλλων, με την παρουσία σφαλμάτων που υπάρχουν σε μεγαλύτερη πυκνότητα σε μικροκρυσταλλικά δείγματα παρά σε μεγάλους κρυστάλλους⁷².

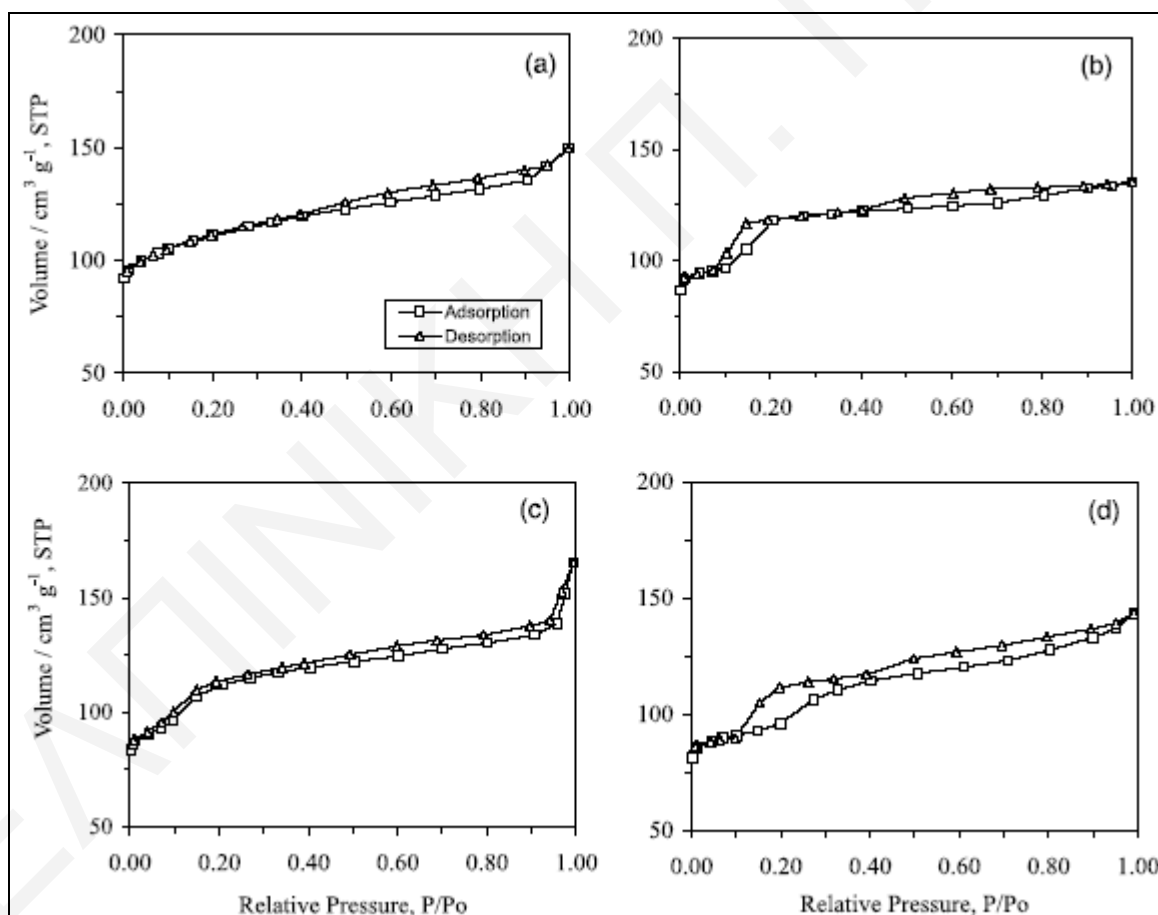
Από έρευνες των Muller και Unger (1988) διαπιστώθηκε ότι ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές πιέσεις γίνεται πιο έντονος με την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων του H-ZSM-5 και τη μείωση της περιεκτικότητας του ζεολίθου σε αργίλιο. Κατ' ακρίβεια, ο πιο εμφανής βρόχος εμφανίζεται από τους ομοιόμορφους κρυστάλλους (150 μm) του καθαρού σιλικαλίτη⁷¹.

Σε έρευνες των C.S. Trantafillidis et al. μελετήθηκαν δείγματα ζεολίθων H-ZSM-5, και σε ισόθερμες τους παρουσιάστηκε βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Στο **σχήμα 2.5.7** παρουσιάζονται οι ισόθερμες δειγμάτων H-ZSM-5: πλούσιο σε άτομα Al (**σχήμα 2.5.7a**), χωρίς άτομα Al (**σχήμα 2.5.7b**), δείγμα μετά από απαργιλίωση με AHFS (βλ. κεφ. 2.4.2) (**σχήμα 2.5.7c**), και δείγμα μετά από θερμική κατεργασία (**σχήμα 2.5.7d**). Παρατηρείται ότι η ισόθερμος του **σχήματος 2.5.7a**, είναι τυπική για υλικό πλούσιο σε αργίλιο, κρυσταλλικό, μικροπορώδες με σχετικά μικρά σφαιρικά σωματίδια (~ 0,5-2 μm) τα οποία περιέχουν μικρότερους ξεχωριστούς κρυσταλλίτες όπως φάνηκε από εικόνες TEM (**σχήμα 2.4.9a,b**). Το δείγμα που δεν περιέχει άτομα αργιλίου (Σιλικαλίτης), έχει ψηλή κρυσταλλικότητα με σχετικά μεγάλους κρυστάλλους (~ 5-10 μm) σχήματος ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου.

Ο τύπος της ισόθερμου που παρουσιάζει ο Σιλικαλίτης (**σχήμα 2.5.7b**), με βρόχο υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις είναι αρκετά γνωστός και μελετήθηκε από αρκετούς ερευνητές. Η ισόθερμος του σχήματος παρουσιάζει δύο πλατό (κάτω από P/P₀: 0,1 και πάνω από P/P₀: 0,2), τα οποία αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές καταστάσεις του προσροφημένου αζώτου, μια υγροποιημένη και μια στερεοποιημένη φάση αντίστοιχα.

Έχει δοθεί επίσης η εξήγηση του κλειστού πακεταρίσματος (close packing) των μορίων του αζώτου στις διασταυρώσεις των καναλιών^{34,73,74}.

Από τις ισόθερμες του **σχήματος 2.5.7** παρατηρείται ότι, κρύσταλλοι μεγάλου μεγέθους και χαμηλότερης περιεκτικότητας σε αργίλιο, παρουσίασαν αύξηση της προσρόφησης και διακριτό βρόχο υστέρησης σε σχετικές πιέσεις χαμηλότερες του 0,2 (**σχήματα 2.5.7b,d**). Στην περίπτωση που έγινε απαργιλίωση με AHFS, εμφανίζεται ένα πολύ μικρό βήμα στην ισόθερμο προσρόφησης σχηματίζοντας σχεδόν αμελητέο βρόχο υστέρησης σε σχετικές πιέσεις χαμηλότερες του 0,2 (**σχήμα 2.5.7c**). Το δείγμα του **σχήματος 2.5.7d**, το οποίο υπέστη θερμική κατεργασία και περιέχει την ίδια ποσότητα αργιλίου με τον Σιλικαλίτη, εμφανίζει πολύ ευρύ βρόχο υστέρησης μεταξύ των σχετικών πιέσεων 0,1-0,4. Διαπιστώνεται έτσι ότι το σχήμα και η θέση του βρόχου, εξαρτάται από το μέγεθος των κρυστάλλων του ZSM-5 και την περιεκτικότητα του πλέγματος σε αργίλιο³⁴.

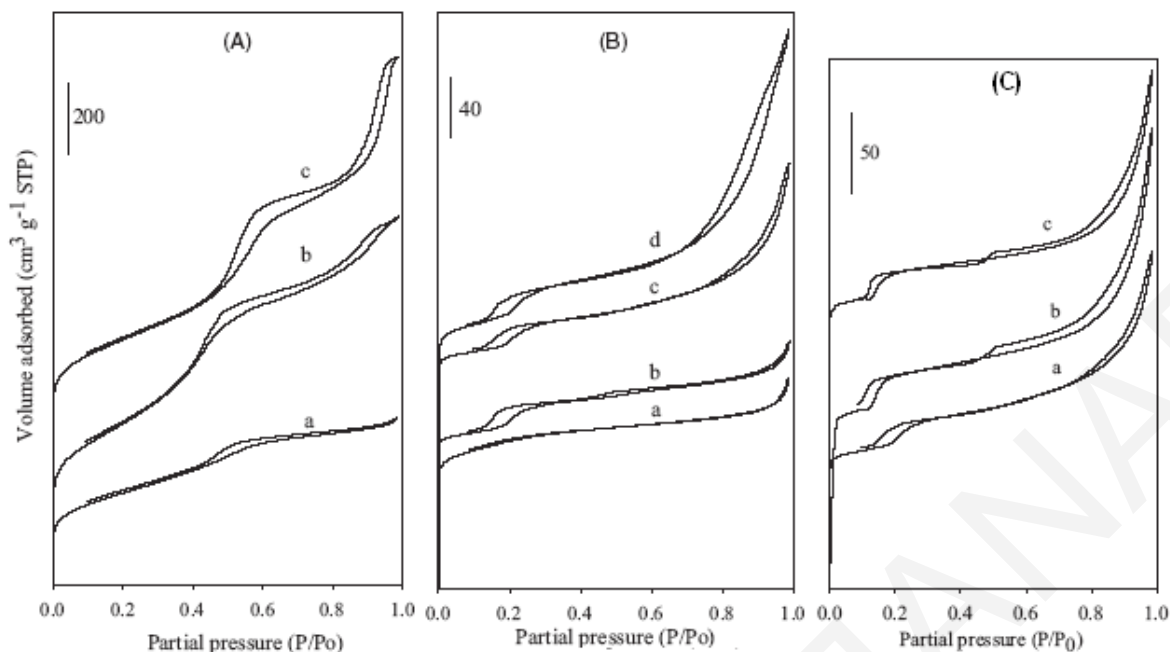


Σχήμα 2.5.7: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ δειγμάτων H-ZSM-5: **(a)** πλούσιο σε άτομα Al, **(b)** χωρίς άτομα Al, **(c)** δείγμα μετά από απαργιλίωση με AHFS και **(d)** δείγμα μετά από θερμική κατεργασία.

Όπως έχει προαναφερθεί, οι ζεόλιθοι λόγω των στενών τους πόρων έχουν περιορισμούς κατά τη διάχυση. Ο Z. Yang και οι συνεργάτες του, προσπάθησαν να συνθέσουν ζεόλιθους ZSM-5 με μοναδικούς υπερ-μικροπόρους (supermicroporous), χρησιμοποιώντας μεσοπορώδες υλικό ως μήτρα. Παρατηρήθηκε ότι οι δομικές ιδιότητες του ζεολίθου που λήφθηκε (MZSM-5), μεταβάλλονται ανάλογα με τη φύση της μήτρας. Η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε στην προκειμένη περίπτωση ήταν το μεσοπορώδες υλικό SBA-15 το οποίο όμως συντέθηκε υπό διαφορετικές θερμοκρασίες (SBA-15 A, SBA-15 B, SBA-15 Γ)^{75,76}. Από τις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου των SBA-15 A, SBA-15 B, SBA-15 Γ (**σχήμα 2.5.8 (A)**), φαίνεται ότι το συνολικό μεσοπορώδες τους μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία (αντιπροσωπεύεται από το βήμα της ισοθέρμου προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις πάνω από 0,8). Το συνολικό μεσοπορώδες (textural mesoporosity), αποδίδεται στα κενά ανάμεσα στα σωματίδια και στο μεσοπορώδες του πλέγματος το οποίο αντιπροσωπεύεται από την πλήρωση των πόρων σε σχετικές πιέσεις 0,4-0,6.

Οι ισόθερμες προσρόφησης των μεσοπορωδών δειγμάτων MZSM-5A, MZSM-5B, MZSM-5C (**σχήμα 2.5.8 (B)**), διαφέρουν από αυτές των δειγμάτων SBA-15 A, SBA-15 B, SBA-15 Γ που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρα και από τα συνηθισμένα δείγματα ZSM-5. Τα δείγματα MZSM-5, παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης σε σχετικές πιέσεις μεγαλύτερες του 0,8 λόγω της παρουσίας μεγάλων μεσοπόρων ή/και βρόχο υστέρησης σε σχετικές πιέσεις ~ 0,2 ο οποίος αποδίδεται στην πλήρωση των υπερ-μικροπόρων ή στους μικρούς μεσοπόρους. Άρα, τα δείγματα MZSM-5 έχουν αποκτήσει πόρους διαμέτρου ~ 2 nm, δηλαδή στην περιοχή των υπερ-μικροπόρων. Συγκρίνοντας τα **σχήματα 2.5.8 A,B**, φαίνεται ότι το συνολικό μεσοπορώδες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρα, μεταφέρεται και στα δείγματα MZSM-5.

Για έλεγχο της υδροθερμικής σταθερότητας των υπερ-μικροπόρων που σχηματίστηκαν, τα δείγματα MZSM-5 εκτέθηκαν σε νερό υψηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες reflux, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Διαπιστώθηκε ότι, η ισόθερμος προσρόφησης σχεδόν δεν αλλάζει μετά τη διαδικασία αυτή (**σχήμα 2.5.8 (C)**). Ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις εξακολουθεί να υπάρχει αλλά γίνεται πιο αιχμηρός και μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερες σχετικές πιέσεις. Οι υπερ-μικροπόροι που σχηματίστηκαν είναι υδροθερμικά σταθεροί.



Σχήμα 2.5.8: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 : **(A)** a) SBA-15 A, b) SBA-15 B, c) SBA-15 Γ, **(B)** ζεόλιθοι ZSM-5: a) συνήθης ZSM-5, b) MZSM-5A, c) MZSM-5B, d) MZSM-5C και **(C)** δείγματα MZSM-5B: a) πριν την υδροθερμική διαδικασία, μετά την υδροθερμική διαδικασία b) για 24h και c) για 48h.

Ο βρόχος σε χαμηλές σχετικές πιέσεις έχει αποδοθεί από τον Z. Yang και τους συνεργάτες του, στην ύπαρξη πραγματικών πόρων, παρά στη μετάβαση από την υγρή στην κρυσταλλική φάση. Αυτό υποστηρίζεται αρχικά από το ότι ο βρόχος που οφείλεται στη μετάβαση από την υγρή στην κρυσταλλική φάση εμφανίζεται σε P/P_0 : 0,4 κάτι που δεν συμβαίνει στα δείγματα MZSM-5. Τη δημιουργία νέων πόρων επαληθεύουν επίσης οι ιδιότητες των δειγμάτων. Οι ισόθερμοι των δειγμάτων MZSM-5A και ZSM-5 είναι παρόμοιοι σε P/P_0 : 0,8, κάτι που υποδηλώνει παρόμοιο επίπεδο μεσοπορώδους στο εσωτερικό των σωματιδίων (interparticle mesoporosity). Το δείγμα MZSM-5A έχει επίσης αυξημένη κατανομή όγκου των πόρων και μειωμένη κατανομή όγκου μικροπόρων (35%) σε σύγκριση με τον ZSM-5 (60%). Ο επιπλέον όγκος στα δείγματα MZSM-5, και η μείωση του μικροπορώδους χαρακτήρα οδηγεί στη δημιουργία νέων πόρων (μεγαλύτερων από του μικροπόρους). Επίσης, με την υδροθερμική διαδικασία, ο βρόχος γίνεται πιο αιχμηρός και πιο έντονος κάτι που δεν θα συνέβαινε αν οφειλόταν στη μετάβαση από την υγρή στην κρυσταλλική φάση του προσροφημένου αζώτου^{77,78}.

2.5.2 Γραφικές σύγκρισης t-plots

Στις μελέτες των ισόθερμων γίνονται συγκρίσεις του σχήματος της ισόθερμου του υπό ανάλυση δείγματος με μια πρότυπη ισόθερμο. Οι δύο ισόθερμες όμως μπορεί να συμπίπτουν κατά τύχη ρυθμίζοντας ανάλογα τις συντεταγμένες. Ένας πιο πλεονεκτικός τρόπος αυτής της εξέτασης, δίνεται με τη μέθοδο t-plot των Lippens και Boer (σχήμα 2.5.9)⁶⁰. Η γραφική t-plot των Lippens και Boer (1966) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του εμβαδού επιφάνειας και επεκτάθηκε από τον Mikhail και τους συνεργάτες του (1968) στον προσδιορισμό ξεχωριστά της εξωτερικής και της εσωτερικής επιφάνειας μικροποροδών υλικών⁷⁹.

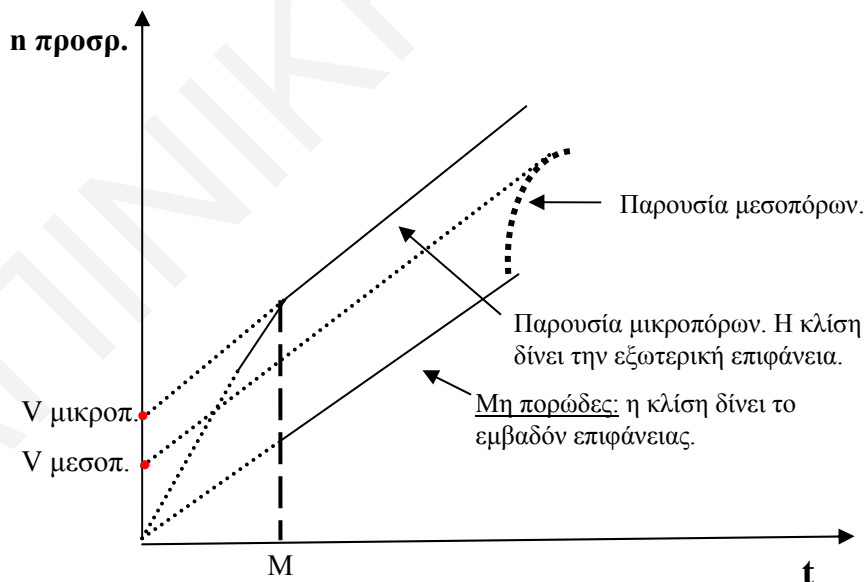
Η μέθοδος t-plot, βασίζεται στην καμπύλη-t, η οποία είναι μια γραφική της πρότυπης ισόθερμου με εξαρτημένη μεταβλητή το t που είναι το πάχος του στρώματος σε κάποια σχετική πίεση αντί το n/n_m . Η συνάρτηση t χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του πορώδους κατά την προσρόφηση N_2 . Οι γραφικές t-plot ονομάζονται και γραφικές σύγκρισης γιατί λαμβάνονται τα δεδομένα των αξόνων από δύο διαφορετικές παραστάσεις. Από τις τιμές n της ισόθερμου του υπό εξέταση υλικού και τις τιμές t από την πρότυπη ισόθερμο ενός μη πορώδους υλικού με το ίδιο εμβαδόν επιφάνειας και ίδια τιμή c με το υλικό που μας ενδιαφέρει. Το c είναι το πάχος του μονοστρώματος και το r^k υπολογίζεται από την ισόθερμο που μαζί με το πάχος του μονοστρώματος δίνουν την ακτίνα του πόρου r^p . Η μετατροπή από το n/n_m στο t επιτυγχάνεται παίρνοντας το λόγο n/n_m να είναι ίσος με τον αριθμό των μονοστρωμάτων και πολλαπλασιάζοντας με το πάχος σ του μονοστρώματος έχουμε $t = (n/n_m) \cdot \sigma$ (το t αντιπροσωπεύει τη μέση πυκνότητα : η ακριβής πυκνότητα ποικίλει από σημείο σε σημείο). Για το N_2 στους 77 K, ο Lippens, ο Linsen και ο Boer θεώρησαν $\sigma = 3,54 \text{ \AA}$, υποθέτοντας ότι τα μόρια στο μονόστρωμα είναι διευθετημένα σε κλειστή εξαγωνική συσκευασία. Έτσι, η υπό μελέτη ισόθερμος μετατρέπεται σε t-plot η οποία είναι μια καμπύλη με την ποσότητα που προσροφήθηκε σε συνάρτηση με το t παρά με τη σχετική πίεση (P/P_0). Η μετατροπή από την ανεξάρτητη μεταβλητή P/P_0 στο t έγινε με αναφορά στην πρότυπη καμπύλη-t. Εάν η υπό μελέτη ισόθερμος ταυτίζεται με την πρότυπη, η καμπύλη t πρέπει να είναι ευθεία γραμμή που περνά από την αρχή των αξόνων με την κλίση να ισούται με n_m/σ , αφού ο αριθμός των μοριακών επιπέδων είναι ίσος με τους λόγους t/σ και n/n_m ⁶⁰.

Σε ένα μη πορώδες υλικό, η γραφική t-plot είναι γραμμική και περνά από την αρχή των αξόνων εάν δεν συμβαίνει τριχοειδής συμπύκνωση. Το εμβαδόν επιφάνειας μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της γραμμής. Εάν το υπό μελέτη υλικό περιέχει μεσοπόρους, τότε σε κάποια σχετική πίεση στους πόρους του θα εμφανιστεί τριχοειδής συμπύκνωση.

Κατά την τριχοειδή συμπίκνωση, η προσρόφηση σε δεδομένη σχετική πίεση θα αυξηθεί από την ποσότητα του προσροφούμενου που συμπυκνώθηκε στους πόρους. Το υλικό αυτό στη γραφική t-plot, θα παρουσιάζει ανοδική παρεκτροπή ξεκινώντας από τη σχετική πίεση στην οποία έχουν γεμίσει οι πόροι.

Στην περίπτωση που το υπό μελέτη υλικό περιέχει μικροπόρους τότε η ισόθερμος προσρόφησης εμφανίζει αυξημένη προσρόφηση. Στις t-plot σε ψηλές πιέσεις, η καμπύλη εξακολουθεί να είναι ευθεία (κάτι που δηλώνει απουσία μεσοπόρων), αλλά δεν περνά από την αρχή των αξόνων. Η καμπύλη όταν επεκταθεί δίνει θετική αποτέμνουσα η οποία ισούται με το μικροπορώδη όγκο και η κλίση της είναι ανάλογη της εξωτερικής επιφάνειας του υλικού. Η κλίση της ευθείας που σχηματίζεται από την αρχή των αξόνων μέχρι το σημείο που σχηματίζεται το μονόστρωμα (M) δίνει την ολική επιφάνεια του μικροπορώδους υλικού^{60,65,79}.

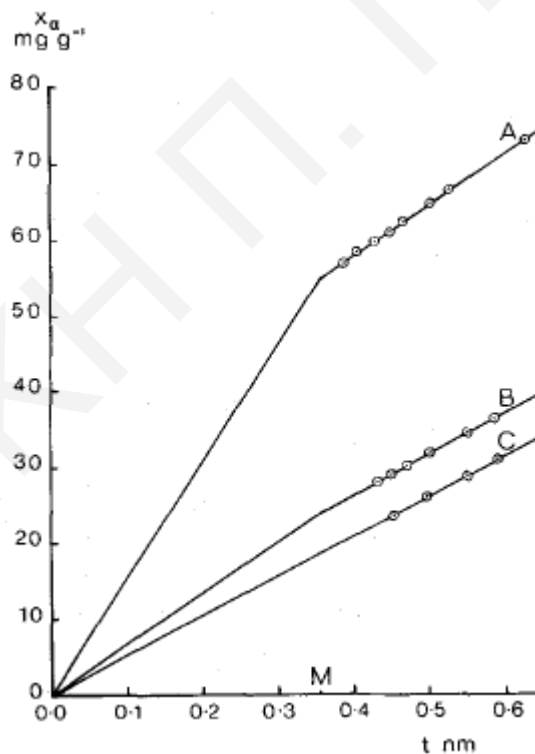
Με την τεχνική t-plot, πρέπει να υπολογιστεί το n_m κάτι το οποίο είναι δύσκολο. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται η μέθοδος α_s που παρέχει τη δυνατότητα αποφυγής του προσδιορισμού n_m αφού $\alpha_s = n/n_{0,4}$ όπου $n_{0,4}$: μόρια που έχουν προσροφηθεί από ένα μη πορώδες υλικό σε P/P_0 : 0,4. Οι γραφικές α_s όπως και οι t, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του μικροπορώδους όγκου. Οι γραφικές παραστάσεις που προκύπτουν είναι παρόμοιες των t-plot. Πλεονέκτημα των γραφικών α_s είναι ότι δεν εφαρμόζεται μόνο στην προσρόφηση N_2 ⁶⁰.



Σχήμα 2.5.9: Γραφικές Σύγκρισης t-plots

Σε έρευνα του A.J. Dandy και των συνεργατών του, έχει χρησιμοποιηθεί η γραφική t-plot κατά Cranston and Inkley (1957)⁸⁰, στην οποία η εξαρτημένη μεταβλητή είναι X_a : mg προσροφούμενου αερίου ανά g προσροφητή και ανεξάρτητη μεταβλητή το t σε nm. Κατά την έρευνα του ο A.J. Dandy έχει μελετήσει την προσρόφιση αερίου στον σεπιολίτη, ένα μικροπορώδες υλικό, σε διαφορετικές θερμοκρασίες απαέρωσης (A: 100°C, B: 154°C, C: 400°C).

Στο **σχήμα 2.5.10** παρουσιάζονται οι γραφικές t-plot για το υλικό στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες απαέρωσης. Παρατηρούμε ότι η ευθεία A και η B δεν περνούν από την αρχή των αξόνων κάτι που δηλώνει την παρουσία μικροπόρων στο υλικό, όμως η απαέρωση σε ψηλότερη θερμοκρασία μειώνει την επιφάνεια του μικροπορώδους. Με απαέρωση σε ακόμα ψηλότερη θερμοκρασία παρατηρείται η γραφική t-plot να περνά από την αρχή των αξόνων, κάτι που δηλώνει την απουσία μικροπόρων στο υλικό. Με τις γραφικές t-plot επομένως, λαμβάνονται ακριβή δεδομένα για το μικροπορώδη χαρακτήρα των υλικών⁷⁹.



Σχήμα 2.5.10: Γραφικές $X_a - t$ προσρόφισης N_2 σε δείγματα σεπιολίτη, μετά από απαέρωση στους A: 100°C, B: 154°C, C: 400°C.

Βιβλιογραφία

1. M.A. Ali, B. Brisdon, W.J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, 149.
2. N. Kumar, V. Nieminem, K. Demirkan, T. Salmi, D.Yu. Murzin, E. Laine, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *235*, 113.
3. E.A. Havenga, Y. Huang, *Langmuir* **2002**, *18*, 6907.
4. T. Ejaz, A.G. Jones, P. Graham, *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 574.
5. K. Alberti, F. Ferrig, *Sens. Actuators B* **1994**, *21*, 39.
6. P. Kurzweil, W. Maunz, C. Plog, *Sens. Actuators B* **1995**, *24*, 653.
7. E.L. Wu, G.R. Landolt, A.W. Chester, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 547.
8. C.H. Christensen, I. Schmidt, C.H. Christensen, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 543.
9. J. C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4983.
10. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, H. Nishino, A. Yachi, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 421.
11. C.H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C.H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13370.
12. J. C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121.
13. I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4416.
14. Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 194.
15. A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 59.
16. J. Lomratsiri, M. Probst, J. Limtrakul, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2006**, *25*, 219.
17. N.O. Gonzales, A.T. Bell, A.K. Chakraborty, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 10058.
18. T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1401.
19. R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, A. Zecchina, G. Bellussi, *Langmuir* **1996**, *12*, 930.
20. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Nature Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
21. Y. Zhang, I.J. Drake, A.T. Bell, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2347.

22. P. Pirone, P. Ciambelli, G. Moretti, G. Russo, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, *8*, 197.
23. P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, G. Minelli, G. Moretti, P. Porta, *Catalysis Today* **1995**, *26*, 33.
24. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, and A. L. Myers, *Langmuir* **1996**, *12*, 5896.
25. P.L. Llewellyn, J.P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, H. Lauter, H. Reichert, H. Rouquerol, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9*, 1846.
26. P.L. Llewellyn, J.P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, H. Lauter, H. Reichert, H. Rouquerol, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9*, 1852.
27. A. Saito, H.C. Foley, *Microporous Mater.* **1995**, *3*, 543.
28. R.S. Drago, S.C. Dias, M. Torrealba, L. Lima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
29. L. Kubelkova, J. Kotrla, J. Florian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10285.
30. J. Florian, L. Kubelkova, J. Kotrla, *J. Mol. Struct.* **1995**, *349*, 435.
31. H. Bludau, H.G. Karge, W. Niessen, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 297.
32. W. Rudzinski, J. Narkiewicz-Michalek, P. Szabelski, *Langmuir* **1997**, *13*, 1095.
33. J. G. Post and J.H.C Van Hooff., *Zeolite* **1984**, *4*, 9.
34. C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, L. Nalbanian and N.P. Evmiridis, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *47*, 369.
35. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1452.
36. C.A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.
37. G. Busca, *Catal. Today* **1998**, *41*, 191.
38. J.A.Z. Pieterse, S.V. Reyes, K. Seshan, L. Domokos, J.A. Lercher, *J. Catal.* **1999**, *187*, 518.
39. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 53.
40. J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, J.C.Groen, A. Domenech, G. Mul, J.A. Moulijn, *J. Catal.* **2003**, *214*, 33.
41. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J. Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1.
42. M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A.* **2001**, *219*, 33.
43. A. Corma, A. Martinez, V. Matrinez-Soria, *J. Catal.* **2001**, *200*, 259.
44. X. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075.
45. M. Muller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34*, 135.
46. R.M. Dessau, E.W. Valyocsik, N.H. Goeke, *Zeolites* **1992**, *12*, 776.

47. R. Le Van Mao, S.T. Le, D. Ohayon, F. Caillibot, L. Gelebart, G. Denes, *Zeolites* **1997**, *19*, 270.
48. T. Suzuki, T. Okuhara, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *43*, 83.
49. A. Cizmek, B. Subotic, I. Smit, A. Tonejc, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, *Microporous Mater.* **1997**, *8*, 159.
50. T. Sano, Y. Nakajima, Z.B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, A. Iwasaki, *Microporous Mater.* **1997**, *12*, 71.
51. J.C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A.M. Paulaime-van-Donk, K.P. de Jong, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Society* **2005**, *127*, 10792.
52. J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Society* **2007**, *129*, 355.
53. A.I. Biaglow, D.J. Parrillo, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, *J. Catal.* **1994**, *148*, 213.
54. C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, N.P. Evmiridis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 307.
55. J.A. van Bokhoven, M. Tromp, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, J.A.Z. Pieterse, J.A. Lercher, B.A. Williams, H.H. Kung, *J. Catal.* **2001**, *202*, 129.
56. E.J.M. Kensen, Q. Zhu, R.A. van Santen, *J. Catal.* **2003**, *220*, 260.
57. A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1136.
58. A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1102.
59. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 29.
60. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Edition, Academic Press, London, **1982**.
61. R.R. Mather, *Characterization of Porous Solids IV*, Royal Society of Chemistry, London **1997**, 314.
62. C.G.V. Burgess, D.H. Everett, S. Nuttall, *Pure and Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1845.
63. R.R. Mather, *Dyes and Pigments* **2000**, *47*, 17.
64. M.E. Eleftheriou, C.R. Theocharis, *Characterisation of Porous Solids IV*, Royal Society of Chemistry, London **1997**, 475.
65. S. Brunauer, *Pure & Appl. Chem.*, **1976**, *48*, 401.
66. M. Miyahara, M. Kato, and M. Okazaki, *AIChE Journal* **1994**, *40*, 1549.
67. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
68. O. Kadlec, M.M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *31*, 479.
69. C.G.V. Burgess, D.H. Everett, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 611.

70. K.S.W. Sing, *Colloids and Surfaces* **1989**, 38, 113.
71. E. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, “Adsorption by Powders & Porous Solids”, Academic Press, **1999**.
72. G. Kyriakou and C.R. Theocharis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science Publishers **2002**, 144, 709.
73. P. Voogd, J.J.F. Scholten, H. Van Bekkum, *Colloids Surf.* **1991**, 55, 163.
74. B. Sulikowski, J. Klinowski, *Appl. Catal. A: Gen.* **1992**, 84, 141.
75. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
76. S. Jun, S.H. Joo, R.Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10712.
77. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 727.
78. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2789.
79. A.J. Dandy, M.S. Nadiye-Tabbiruka, *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 428.
80. R.W. Cranston, F.A. Inkley, *Adv. Catalysis* **1957**, 9, 143.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μελέτη ιδιοτήτων του ζεόλιθου Na-ZSM-5

Πριν από την περαιτέρω μελέτη των ζεολιθικών δειγμάτων έγινε έλεγχος των προσβάσιμων H^+ και OH^- στους ζεόλιθους. Αυτό επιτεύχθηκε με τοποθέτηση δείγματος ζεόλιθου σε μορφή δισκίου με KBr υπό ατμόσφαιρα D_2O σε ξηραντήρα. Το φάσμα FTIR του δισκίου λήφθηκε πριν και μετά την τοποθέτηση του σε ατμόσφαιρα D_2O και με σύγκριση των δύο φασμάτων εξετάστηκε η ανταλλαγή H^+ και OH^- με D^+ και OD^- αντίστοιχα και κατά συνέπεια των προσβάσιμων H^+ και OH^- .

3.1.1 Επίδραση της αναλογίας Si/Al του ζεόλιθου Na-ZSM-5

Η μεταβολή της αναλογίας Si/Al των ζεολίθων Na-ZSM-5 παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή τους. Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά δείγματα ζεολίθων Na-ZSM-5 υψηλής καθαρότητας (*Degussa*) με αναλογίες Si/Al: 80, 120 και >1000 και αρχικό ανταλλάξιμο ιόν στη δομή τους το Na^+ .

3.1.2 Επίδραση της ιονανταλλαγής στα δείγματα ζεόλιθου Na-ZSM-5

Όπως έχει αναφερθεί, το αρχικό ανταλλάξιμο ιόν στη δομή των ζεολίθων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική εργασία είναι το Na^+ . Για τη μελέτη της επίδρασης της διαδικασίας ιονανταλλαγής εξετάστηκαν διαφορετικοί τρόποι ιονανταλλαγής, η φύση του ανταλλάξιμου ιόντος, η συγκέντρωση του διαλύματος ιονανταλλαγής, ο υποκαταστάτης του άλατος από το οποίο προέρχεται το διάλυμα ιονανταλλαγής και ο χρόνος παραμονής του ζεόλιθου στο διάλυμα ιονανταλλαγής.

3.1.2.1 Τρόποι ιονανταλλαγής

Τα ανταλλάξιμα ιόντα εντάσσονται στη δομή του Na-ZSM-5 με αιωρήσεις των ζεολίθων σε κατάλληλα διαλύματα των ανταλλάξιμων ιόντων¹. Συνήθως, γίνεται πύρωση του αρχικού ζεόλιθου που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία ιονανταλλαγής για αφαίρεση των ποσοτήτων μήτρας που περιέχουν, προς καλύτερη ενσωμάτωση των ιόντων¹⁻⁵. Ο ζεόλιθος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) πυρώνεται στους 400°C για 4h ενώ ο ζεόλιθος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) στους 400°C για 8h λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας μήτρας που περιέχει ο τελευταίος. Το διάλυμα ανταλλάξιμου ιόντος προέρχεται από άλας του ιόντος που μας ενδιαφέρει και είναι συγκεκριμένης μοριακότητας. Οι αιωρήσεις

γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου και σε ηρεμία για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, προσθέτοντας ποσότητα πυρωμένου ζεόλιθου (1,5 g) σε 50 mL διαλύματος ιονανταλλαγής. Το μίγμα αναδεύεται για περίπου 5 λεπτά (σχήμα 3.1.1). Μετά την ανάδευση επικαλύπτεται με parafilm και παραμένει σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, το προϊόν φυγοκεντρείται και το υπερκείμενο υγρό αποχύνεται. Το στερεό ξεπλένεται με αρκετό νερό, ξαναφυγοκεντρείται και τέλος ξηραίνεται στους 100°C για 24h⁶⁻¹⁰.

Έχουν επίσης δοκιμαστεί δύο επιπλέον τρόποι αιωρήσεων. Στον ένα, αναμιγνύεται ο ζεόλιθος με διάλυμα ανταλλάξιμου ιόντος αναδεύοντας για 1h, στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντρηση και το στερεό που λαμβάνεται αναμιγνύεται με φρέσκο διάλυμα ιονανταλλαγής αναδεύοντας για ακόμη 1h και τέλος λαμβάνεται το στερεό με φυγοκέντρηση¹⁻⁴. Ο άλλος τρόπος αιώρησης γίνεται με ανάμιξη ζεόλιθου με διάλυμα του ανταλλάξιμου ιόντος αναδεύοντας για 1h στους 90°C, στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντρηση, το στερεό που λαμβάνεται αναμιγνύεται με φρέσκο διάλυμα ιονανταλλαγής αναδεύοντας για ακόμη 1h στους 90°C και τέλος λαμβάνεται το στερεό με φυγοκέντρηση^{6, 11, 12}.



Σχήμα 3.1.1 : Διαδικασία Ιονανταλλαγής.

Επιπλέον, έχει δοκιμαστεί κι ένας διαφορετικός τρόπος ιονανταλλαγής κατά τον οποίο ανταλλάχτηκαν ιόντα NH_4^+ στον Na-ZSM-5 (Si/Al:120), μετά το δείγμα NH_4 -ZSM-5 (Si/Al:120) πυρώθηκε για 3h στους 550°C για να ληφθεί το στερεό H-ZSM-5 (Si/Al:120)¹³⁻²⁵ και στη συνέχεια η ένταξη των επιθυμητών ιόντων έγινε στον ζεόλιθο H-ZSM-5 (Si/Al:120). Στην παρούσα εργασία αυτός ο τρόπος ιονανταλλαγής εξετάστηκε για την ανταλλαγή των ιόντων Cu^{2+} ¹⁵⁻¹⁷.

3.1.2.2 Φύση του ανταλλάξιμου ιόντος

Τα ιόντα που μελετήθηκαν για την επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος και τα αντίστοιχα άλατα από τα οποία προέρχονται είναι τα ακόλουθα: NH_4^+ (NH_4Cl , *Merck*), Cs^+ (CsCl , *Sigma-Aldrich*), K^+ (KCl , *Merck*), Cu^{2+} (CuSO_4 , *Riedel-de Haën*), Ca^{2+} ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Merck*), Mn^{2+} ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Merck*), Cd^{2+} (CdCl_2 , *Sigma*), Ni^{2+} (NiCl_2 , *Merck*), Co^{2+} (CoBr_2 , *Merck*), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Cr^{3+} ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Riedel-de Haën*), Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Sigma*), Ce^{4+} ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, *Merck*), V^{5+} (NH_4VO_3 , *BDH*).

Το διάλυμα ιόντων $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, λήφθηκε προσθέτοντας πυκνή NH_3 (*Merck*) σε διάλυμα ιόντων Cu^{2+} 1M. Αρχικά δημιουργείται ίζημα και προσθέτοντας περίσσεια NH_3 το διάλυμα γίνεται διαυγές μπλε.

Το πρότυπο διάλυμα των ιόντων V^{5+} , λήφθηκε με προσθήκη του άλατος NH_4VO_3 σε διάλυμα καυστικού νατρίου (60ml, 2M, *Merck*) μέχρι πλήρους διάλυσής του, στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη διαλύματος θειϊκού οξέος (200ml, 1M, *Merck*) υπό ανάδευση και τέλος μεταφορά του διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 500ml και συμπλήρωσή της με απεσταγμένο νερό.

Στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων Cr^{3+} , τα ιόντα λήφθηκαν με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος Cr [1] που χρησιμοποιείται και για τα υπόλοιπα ιόντα είναι από βιομηχανικό άλας $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ κι ο άλλος Cr [2] από παρασκευή του διαλύματος $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μετά από ανάμιξη μεταλλικού Cr (*Aldrich*) με HCl 4M (*Merck*). Συγκεκριμένα, για την παρασκευή του διαλύματος $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με το δεύτερο τρόπο, προστέθηκαν 100 mL διαλύματος HCl 4M σε ποτήρι ζέσεως και ακολούθως τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρα. Ακολούθησε προσθήκη ποσότητα μεταλλικού χρωμίου στο ποτήρι και στη συνέχεια αναδεύοντας και με ελαφριά θέρμανση το διάλυμα γίνεται διαυγές σκούρο πράσινο.

3.1.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής

Στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων NH_4^+ , K^+ και Cs^+ έχει εξεταστεί κι η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής.

3.1.2.4 Επίδραση του υποκαταστάτη του άλατος που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής

Για τη μελέτη της ανταλλαγής των ιόντων NH_4^+ εξετάστηκε επίσης κι η επίδραση του υποκαταστάτη του άλατος που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής χρησιμοποιώντας εκτός από το διάλυμα NH_4Cl και διαλύματα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (*Merck*), NH_4NO_3 (*Riedel-de Haën*) και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (*Sigma*) 1M^{6, 10, 15}.

3.1.2.5 Επίδραση του χρόνου παραμονής του ζεολίθου στο διάλυμα ιονανταλλαγής

Κατά τη διαδικασία ιονανταλλαγής εξετάστηκε κι ο χρόνος παραμονής του ζεολίθου με το διάλυμα του ανταλλάξιμου ιόντος. Μελετήθηκε η παραμονή του ζεολίθου με το διάλυμα του ανταλλάξιμου ιόντος για 5, 24 και 48h.

3.1.3 Επίδραση των διαδικασιών πύρωσης

Όπως έχει αναφερθεί, πριν από τη διαδικασία ιονανταλλαγής ο ζεολίθος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) πυρώνεται στους 400°C για 4h ενώ ο ζεολίθος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) στους 400°C για 8h. Για περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των διαδικασιών πύρωσης τα υπό μελέτη δείγματα πυρώθηκαν και μετά την ιονανταλλαγή για 3h στους 550°C.

3.1.4 Επίδραση του pH

Η επίδραση του pH μελετήθηκε σε δείγματα Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) πυρωμένα και μη πυρωμένα και σε δείγματα Σιλικάλιτη-1 (Na-ZSM-5 Si/Al>1000). Προστέθηκε ποσότητα ζεολίθου (2 g) σε 20 mL H₂O με pH από 1 μέχρι 13. Το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου 5 λεπτά. Μετά την ανάδευση τα δείγματα επικαλύφθηκαν με parafilm και παρέμειναν σε ηρεμία για 24h. Στη συνέχεια το προϊόν φυγοκεντρήθηκε, το υπερκείμενο υγρό αποχύθηκε και το στερεό ξηράθηκε στους 100°C για 24h.

Η επίδραση του pH εξετάστηκε και σε δείγματα που έχουν υποστεί ιονανταλλαγή όπως είναι τα NH₄-ZSM-5(Si/Al:120) και Cs-ZSM-5(Si/Al:120) τοποθετώντας τα σε διάλυμα H₂O με pH 1, 10 και 13.

Έγινε επίσης ανταλλαγή ιόντων NH₄⁺ σε pH 1 και 10. Προστέθηκε ποσότητα πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al:120) σε δύο δοχεία που περιείχαν διάλυμα NH₄Cl 1M, ρυθμίστηκαν τα pH στο ένα δοχείο σε pH 1 και στο άλλο σε pH 10, τα αιωρήματα παρέμειναν για 24h και μετά τη φυγοκέντρηση λήφθηκαν τα στερεά.

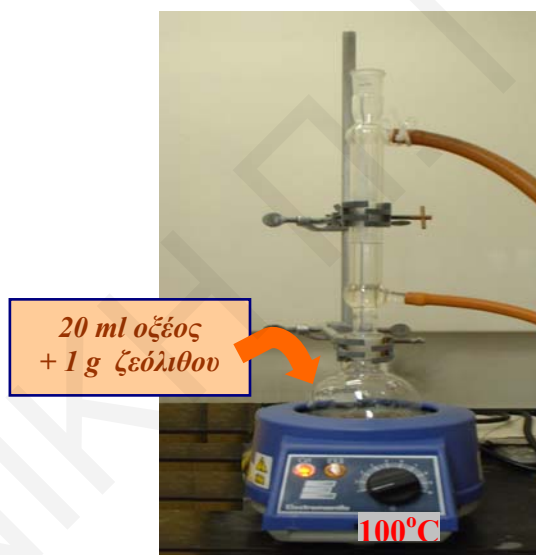
3.1.5 Επίδραση του οξέος στα δείγματα των ζεολίθων

Μελετήθηκε η επίδραση των οξέων HCl, H₂SO₄ και CH₃COOH (Merck) στους πυρωμένους ζεολίθους Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120). Προστέθηκε ποσότητα ζεολίθου (1 g) σε 20 mL οξέος. Το μίγμα αναδεύεται για περίπου 5 λεπτά. Μετά την ανάδευση, τα δείγματα επικαλύπτονται με parafilm και παραμένουν σε ηρεμία. Στη συνέχεια το προϊόν φυγοκεντρείται, το υπερκείμενο υγρό αποχύνεται και το στερεό ξηραίνεται στους 100°C για 24h.

Κατά τη μελέτη των οξέων HCl και H₂SO₄, τα οξέα είχαν συγκεντρώσεις 1 και 2M και το διάλυμα παρέμεινε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για διαφορετικούς χρόνους γήρανσης 1, 24 και 48h.

Στην περίπτωση του CH₃COOH μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις οξέος 10⁻⁵, 10⁻⁴, 0,01, 0,1, 1, 2 και 17,4 M για χρόνους γήρανσης 24h. Οι συγκεντρώσεις οξέος 1 και 2 M μελετήθηκαν επίσης για χρόνο γήρανσης 48h.

Στα πειράματα με CH₃COOH πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη της επίδρασης του οξέος με ανάδευση στους 100°C υπό συνθήκες απόσταξης ολικής επαναροής (reflux, **σχήμα 3.1.2**). Συγκεκριμένα, ποσότητα πυρωμένου ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) (1 g) προστέθηκε σε 20 mL οξέος σε σφαιρική φιάλη. Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία 100 °C για 2, 9 και 24h υπό συνθήκες reflux. Στη συνέχεια, το μίγμα αποχύθηκε από τη φιάλη σε δοχείο φυγοκέντρησης ξεπλένοντας τη φιάλη με νερό. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και το στερεό που λήφθηκε ξηράθηκε στους 100°C για 24h.



Σχήμα 3.1.2 : Διαδικασία επίδρασης οξικού οξέος κάτω υπό συνθήκες reflux.

Η επίδραση του HCl οξέος εξετάστηκε και στον ζεόλιθο Cs-ZSM-5(Si/Al:120). Προστέθηκε ποσότητα ζεόλιθου Cs-ZSM-5(Si/Al:120) (1 g) σε 20 mL HCl οξέος και στη συνέχεια ακολουθήθηκε η διαδικασία όπως στην περίπτωση των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120).

3.1.6 Μελέτη της καταλυτικής ιδιότητας των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120), κατά την αυτοξείδωση της βενζαλδεΐδης και της επίδρασης της αντίδρασης στις ιδιότητες των ζεολίθων

Για τη μελέτη της καταλυτικής ιδιότητας των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) στην αντίδραση παρασκευής βενζοϊκού οξέος, προστέθηκε σε σφαιρική φιάλη ποσότητα (1 g) πυρωμένου ζεολίθου Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) και 20 mL μίγματος βενζαλδεΐδης (*Merck*) / Μεθανόλης (*Merck*) σε διάφορες αναλογίες. Η αναλογίες των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν βενζαλδεΐδη/Μεθανόλη: 0/100, 10/90, 50/50, 90/10 και 100/0. Η φιάλη αναδευόταν υπό συνθήκες απόσταξης ολικής επαναροής (reflux, *σχήμα 3.1.2*) σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 24h (*πίνακας 3.1.1*).

Πίνακας 3.1.1: Αναλογίες μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης κατά την αντίδραση τους με τους ζεολίθους Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Αναλογία	Θερμοκρασία Αντίδρασης (°C)	
	Na-ZSM-5 (Si/Al:80)	Na-ZSM-5 (Si/Al:120)
-		
0/100	-	65
10/90	65	65
50/50	32, 65	32, 65
90/10	65, 80	65, 110
100/0	-	65

Για ταυτοποίηση του προϊόντος που προέκυψε από την αντίδραση, αποχύθηκε το μίγμα από τη σφαιρική φιάλη και λήφθηκε το υγρό της αντίδρασης με φυγοκέντρηση. Το υγρό αυτό (βενζοϊκό οξύ, βενζαλδεΐδη, MeOH) θερμάνθηκε σε θερμοκρασία ~178°C με αποτέλεσμα το σχηματισμό λευκού στερεού. Στη συνέχεια ακολούθησε ανακρυστάλλωση του στερεού και ταυτοποίησή του από το σημείο τήξεως του και το φάσμα FTIR^{26,27}.

3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

3.2.1 Ισοθερμική Προσρόφηση N₂

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας BET (m²/g) και η μελέτη των ροφητικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν μέσω των ισοθέρων προσρόφησης αζώτου στους 77 K. Τα αποτελέσματα λήφθηκαν με το όργανο Micromeritics ASAP 2010. Τα δείγματα πριν από κάθε ανάλυση απαερώνονταν στους 110°C για 24 ώρες υπό κενό για την απομάκρυνση του νερού και άλλων φυσικά προσροφούμενων ειδών.

Για τη μελέτη των ροφητικών ιδιοτήτων των δειγμάτων έγινε έλεγχος της επίδρασης της θερμοκρασίας απαέρωσης των δειγμάτων πριν από την ανάλυση. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) και Cu-ZSM-5 (Si/Al: 120) έγινε απαέρωσή τους πριν από την ισοθερμική προσρόφηση N₂ σε θερμοκρασίες 110, 200, 300 και 400°C. Για τα δείγματα Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και Σιλικάλιτη-1 η απαέρωση μελετήθηκε στους 110 °C και 400°C.

3.2.2 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υπό μελέτη δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X. Για τη λήψη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε το περιθλασόμετρο Shimadzu XRD-6000 Series με πηγή ακτινοβολίας CuKα (λ=1,5418 Å) με τάση ακτινοβολίας 40 kV και ένταση ρεύματος 30 mA. Η μελέτη αυτή έγινε στην περιοχή 2-35 deg 2θ και με ταχύτητα σάρωσης 2 deg / min.

3.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η χρήση της τεχνικής αυτής έγινε με σκοπό την εξαγωγή πληροφοριών για τη χημική σύσταση των υπό μελέτη δειγμάτων. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Shimadzu FT-8900 με διακριτική ικανότητα 8 cm⁻¹. Τα φάσματα λήφθηκαν με ρυθμό 1 scan / s στην περιοχή 400 - 4000 cm⁻¹ και το τελικό φάσμα είναι ο μέσος όρος 40 σαρώσεων. Το δείγμα μετρείται υπό μορφή δισκίου με KBr.

3.2.4 Τεχνικές Θερμικών Αναλύσεων

3.2.4.1 Τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) και Τεχνική Διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (DTG)

Η τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της θερμικής σταθερότητας των υλικών και για τη λήψη πληροφοριών όσον αφορά τις απώλειες βάρους με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (με ρυθμό: 10 και 15°C / min) καθώς επίσης και την ύπαρξη προσροφημένων ειδών σε εύρος θερμοκρασιών 30 – 700°C. Για τη μέτρηση TGA, ζυγίζονται 20 mg δείγματος και τοποθετούνται εντός ενός υποδοχέα από πλατίνα ο οποίος συνδέεται με μια ζυγαριά μεγάλης ευαισθησίας.

Κατά την απώλεια βάρους η μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή αποτελεί μειονέκτημα γιατί δεν φαίνεται η ακριβής θερμοκρασία απώλειας βάρους του δείγματος. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί μερικώς με τη διαφορική θερμοσταθμική ανάλυση. Στην τεχνική αυτή γίνεται το διάγραμμα του λόγου της μεταβολής του βάρους με τη μεταβολή του χρόνου θέρμανσης του δείγματος (με ειδικούς υπολογισμούς μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος. Το αποτέλεσμα είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης TGA (DTG).

3.2.4.2 Τεχνική Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Η τεχνική DSC χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των θερμικών μεταβολών (ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες) που παρουσιάζουν τα δείγματα. Με τη μέθοδο DSC όπως επίσης με τη μέθοδο TGA, μπορεί να μελετηθεί η ύπαρξη προσροφημένων ειδών και η πιθανότητα φασικών μεταπτώσεων στα υπό μελέτη δείγματα όπως επίσης και η θερμική τους σταθερότητα. Τα πειράματα έγιναν με το όργανο TA instrument Universal Analysis 2100 (DSCQ100) με ροή αζώτου 50 mL / min και σε περιοχή θερμοκρασιών 40 – 500°C με ρυθμό θέρμανσης 15°C / min. Τοποθετούνται 5-10 mg σκόνης του δείγματος εντός ενός καψιδίου από αλουμίνιο.

3.2.5 ICP-MS

Η τεχνική ICP-MS, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό μετάλλων που υπάρχουν στο δείγμα του ζεολίθου. Ο ποσοτικός προσδιορισμός επιτεύχθηκε με καμπύλες βαθμονόμησης. Τα πειράματα έγιναν με το όργανο ICP-MS, Agilent 7500ce.

Για διαλύματα, η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με ένα συμβατικό ή υπερηχητικό εκκνεφωτή. Το δείγμα μετά την εκκνέφωσή του, φτάνει στο πλάσμα αργού (~10000K), όπου λαμβάνει χώρα ο ιοντισμός του. Για την ατομοποίηση και τον ιοντισμό,

χρησιμοποιείται πυρσός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP). Μετά την παραγωγή τους τα θετικά φορτισμένα ιόντα, εισάγονται ως δείγματα με τη βοήθεια μιας διαφορικής αντλίας, συνδεδεμένης με ένα τετραπολικό φασματομέτρο μαζών και προχωρούν προς το φασματογράφο μάζας (τετραπολικός) όπου τα ιόντα του αναλύτη, διαχωρίζονται ανάλογα με το λόγο m/z . Η ανίχνευση γίνεται με τη βοήθεια μεταλλικών δυνόδων και πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων ούτως ώστε το σήμα να μετατρέπεται σε ηλεκτρικό.

Με την τεχνική αυτή μετρήθηκαν δείγματα μετά από ανταλλαγή ιόντων καλίου για υπολογισμό της επίδρασης της συγκέντρωσης του διαλύματος ανταλλάξιμων ιόντων και του χρόνου παραμονής κατά την ιονανταλλαγή.

Για τη λήψη των αποτελεσμάτων ICP-MS, ποσότητα ζεολιθικού δείγματος (0,1 g) τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως (50 mL) και διαλύεται σε 5 mL πυκνού HNO_3 (Merck). Το διάλυμα τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα, εξατμίζεται το νιτρικό οξύ και απομένει στην κάψα μόνο στερεή ουσία. Το στερεό μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL και η φιάλη γεμίζεται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό. Για αποφυγή τυχόν σωματιδίων του διαλύματος (διαυγές), γίνεται φυγοκέντρηση και διήθησή του με φίλτρα 0,45 μm . Ποσότητα από το διάλυμα τοποθετείται στη συσκευή ICP-MS.

3.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Φασματοσκοπία Διεσπαρμένης Ενέργειας Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS)

Ο προσδιορισμός της μορφολογίας ζεολιθικών δειγμάτων έγινε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι αναλύσεις SEM-EDS πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου Obducat CamScan 3400LV το οποίο έχει τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές: ανιχνευτή δευτερευόντων ηλεκτρονίων, ανιχνευτή ανακλωμένων ηλεκτρονίων και ανιχνευτή ακτίνων-X (EDS). Το ηλεκτρονικό αυτό μικροσκόπιο σάρωσης, παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: μεγέθυνση από >3000 φορές, εικόνα δευτερογενών (secondary) ηλεκτρονίων (ενέργειας <50eV), εικόνα ανακλώμενων ηλεκτρονίων (ενέργειας 1-30 keV), τάση επιτάχυνσης 5-25 kV, διακριτική ικανότητα <3,5nm. Για να μπορέσουν να αναλυθούν τα συγκεκριμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκε το σύστημα εξάχνωσης-επιμετάλλωσης με χρυσό για επικάλυψη των δειγμάτων, συνοδευμένο από αντλία κενού και φιάλη αερίου αργού.

3.2.7 Ογκομετρική μέθοδος

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για μέτρηση της επιφανειακής οξύτητας των ζεολιθικών δειγμάτων. Ζυγίζονται 0,1 g του υπό μελέτη δείγματος σε 100 mL NaOH 0,1 N (αμπούλες 0,1M, *Merck*). Το διάλυμα αναδεύεται για μερικά λεπτά και στη συνέχεια παραμένει σε ηρεμία για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών το διάλυμα διηθείται και στο διήθημα προστίθενται 100 mL HCl 0,1 N (αμπούλες 0,1M, *Merck*). Ακολούθως, γίνεται ογκομέτρηση του διαλύματος με διάλυμα NaOH 0,1 N χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη σαν δείκτη. Η ογκομέτρηση σταματά όταν το διάλυμα από άχρωμο γίνει ροζ. Από το αποτέλεσμα της ογκομέτρησης υπολογίζεται η συγκέντρωση των επιφανειακών H⁺ σε mol/100g.

Βιβλιογραφία

1. G. Hagen, A. Dubbe, F. Rettig, A. Jerger, Th. Birkhofer, R. Müller, C. Plog, R. Moos, *Sensors and Actuators B* **2006**, *119*, 441.
2. J.G. Post, J.H.C. van Hooff, *Zeolites* **1984**, *4*, 9.
3. E.A. Havenga, Y. Huang, *Langmuir* **2002**, *18*, 6907.
4. Y. Cheng, R. Liao, J. Li, L. Wang, X. Sun, *Rare Metals* **2006**, *25*, 384.
5. H. Kalipcilar, A. Culfaz, *Cryst. Res. Technol.* **2001**, *36*, 1197.
6. A. Itadani et al., *Thermochimica Acta* **2004**, 416, 99.
7. N. Kumar, O.V. Masloboischikova, L.M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultrasonic Sonochemistry* **2007**, *14*, 122.
8. D. Jaumain, B.-L. Su, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2003**, 197, 263.
9. Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6497.
10. A. Itadani, Y. Kuroda, M. Nagao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *70*, 119.
11. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, and A. L. Myers, *Langmuir* **1996**, *12*, 5896.
12. Lee et al., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3811.
13. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Nature Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
14. N. Kumar et al., *Applied Catalysis A: General* **2002**, 235, 113.
15. Y. Zhang, I.J. Drake, A.T. Bell, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2347.
16. P. Pirone et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, *8*, 197.
17. P. Ciambelli et al., *Catalysis Today* **1995**, *26*, 33.
18. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1452.
19. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 53.
20. J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Society* **2007**, *129*, 355.
21. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, H. Nishino, A. Yachi, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 421.
22. G. Zhao, J. Teng, Y. Zhang, Z. Xie, Y. Yue, Q. Chen, Y. Tang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *299*, 167.
23. V. Calsavara, M.L. Baesso, N.R.C. F.-Machado, *Fuel* **2007**, *1*, 1.
24. D.B. Shah, D.T. Hayhurst, G. Evanina, C.J. Guo, *AIChE Journal* **1988**, *34*, 1713.

25. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
26. P.K. Tandon, S.B. Singh, M. Srivastava, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 264.
27. G.A. Planes, E. Moran, J.L. Rodriguez, C. Barbero, E. Pastor, *Langmuir* **2003**, *19*, 8899.

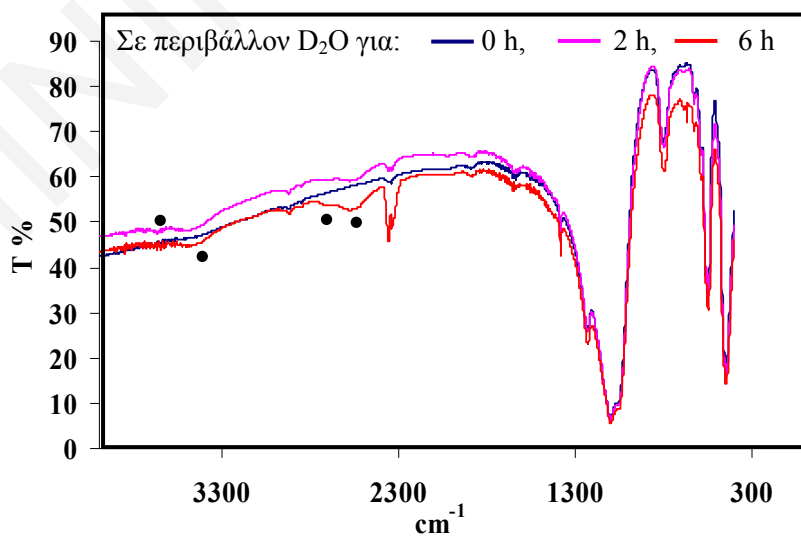
ΕΛΛΗΝΙΚΗ Δ. ΠΑΝΑΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5

4.1 Έλεγχος προσβάσιμων H⁺ και OH⁻ στη δομή του ζεόλιθου Na-ZSM-5

Για έλεγχο των προσβάσιμων H⁺ και OH⁻ στη δομή του ζεόλιθου Na-ZSM-5 τοποθετήθηκε δείγμα του ζεόλιθου σε μορφή δισκίου υπό ατμόσφαιρα D₂O σε ξηραντήρα για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Από τα φάσματα FTIR του *σχήματος 4.2.1* παρατηρείται ότι το δείγμα του πυρωμένου ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al:120), δεν εμφανίζει κορυφές που δεικνύουν παρουσία των ειδών OH⁻, αφού αυτά αφαιρούνται μετά την πύρωση. Με παραμονή του δείγματος σε περιβάλλον D₂O εμφανίζονται οι κορυφές στους 3640 (δομικά OH), 3490 (ελεύθερα O-H), 2740 (δομικά O-D) και 2590 (ελεύθερα O-D) cm⁻¹ 1-8. Οι κορυφές που αποδεικνύουν την παρουσία H⁺ οφείλονται στο ότι το περιβάλλον δεν ήταν καθαρό σε D₂O αλλά είχε και ποσότητες υγρασίας. Με αύξηση του χρόνου παραμονής του δείγματος σε περιβάλλον D₂O παρατηρούνται μικρές μετατοπίσεις στις κορυφές. Παρατηρείται επίσης μείωση των κορυφών που οφείλονται στα είδη O-H και αύξηση αυτών που οφείλονται στα είδη O-D κάτι που υποδηλώνει επιτυχή ανταλλαγή H⁺ με D⁺.

Συμπερασματικά, με τα πειράματα αυτά αποδείχτηκε η ύπαρξη προσβάσιμων H⁺ στη δομή του ζεόλιθου τα οποία επιβεβαιώνουν τις σημαντικές όξινες ιδιότητες του.

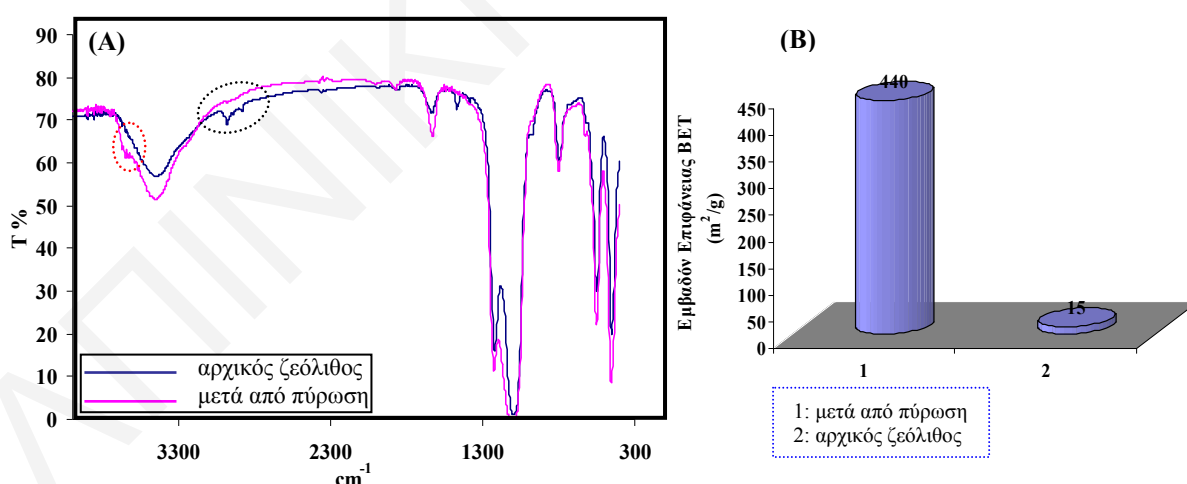


Σχήμα 4.2.1: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από πύρωση στους 200°C και σε περιβάλλον D₂O για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

4.2 Επίδραση της αναλογίας Si/Al της δομής του ζεόλιθου Na-ZSM-5

Η αναλογία Si/Al είναι πολύ σημαντικός παράγοντας στη δομή των ζεολίθων αφού καθορίζει τον αριθμό και τη δύναμη των όξινων ομάδων, τον αριθμό των αρνητικών φορτίων και τον αριθμό των ανταλλάξιμων ιόντων που εξουδετερώνουν το αρνητικό φορτίο σταθεροποιώντας τη δομή^{3,9-12}. Στην εργασία αυτή, μελετήθηκαν οι ζεόλιθοι Na-ZSM-5 με αναλογίες Si/Al:80, 120 και > 1000 (Σιλικαλίτης-1). Το ενδιαφέρον της έρευνας εστιάστηκε περισσότερο στον ζεόλιθο με αναλογία Si/Al:120 λόγω της ιδιαιτερότητάς του στην ισόθερμο προσρόφησης N₂.

Οι αρχικοί ζεόλιθοι λόγω της παρουσίας της μήτρας στη δομή τους πυρώθηκαν προς αφαίρεση της και κατά συνέπεια τη δημιουργία υλικών με ανοιχτούς πόρους ώστε να αυξηθούν οι ροφητικές τους ιδιότητες¹³⁻¹⁷. Στο **σχήμα 4.2.2 (A)** φαίνεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα FTIR της δομής των ζεολίθων (**πίνακας 4.2.1**: ταυτοποίηση κορυφών) όπου η παρουσία της μήτρας είναι εμφανής (με χαρακτηριστικές κορυφές στους 2900-3000 cm⁻¹)^{9,18-20}. Μετά από πύρωση του ζεόλιθου οι κορυφές που οφείλονται στη μήτρα απουσιάζουν και εμφανίζονται κορυφές λόγω των δομικών υδροξυλίων (3676 cm⁻¹)¹. Τα δομικά υδροξυλία (**σχήμα 4.2.4(B)**) πριν από την πύρωση καλύπτονταν από τα μόρια της μήτρας. Οι κορυφές στην περιοχή 300-1300 cm⁻¹ αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμα της δομής ZSM-5 (**Πίνακας 4.2.1**)^{9,11,16,20-28}.



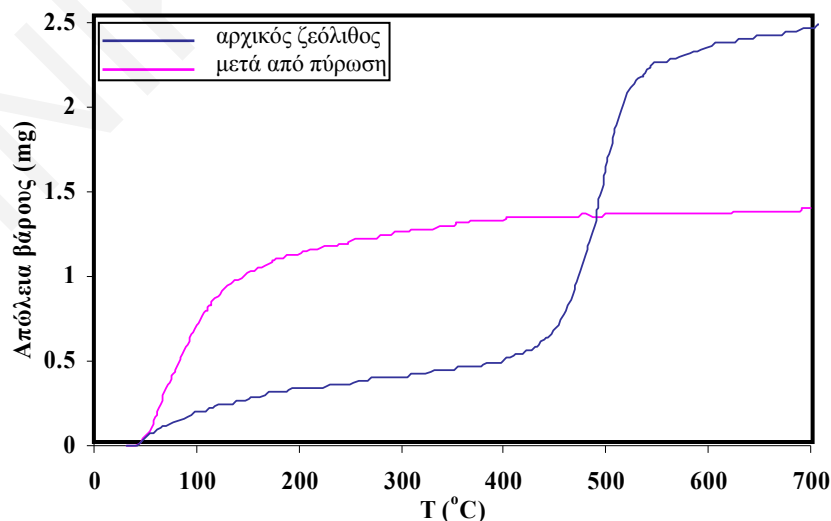
Σχήμα 4.2.2: (A) Φάσματα FTIR και (B) συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) πριν και μετά την πύρωση.

Πίνακας 4.2.1: Χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα FTIR ενός δείγματος ζεόλιθου (Na-ZSM-5).

Προσδιορισμός κορυφών	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
Έκταση δομικών O-H	3676
Έκταση ελεύθερων O-H χωρίς γέφυρες -H	3494
Έκταση ελεύθερων O-H με γέφυρες -H	3286
Έκταση μήτρας	2990 2952 2885
Συμμετρική κάμψη Si-O-Si	1909
Κάμψη μοριακού H-O-H	1643
Έκταση O-H	1420
Ασύμμετρη έκταση Si-O-Si	1477 1230
Ασύμμετρη έκταση δακτυλίου Si-O-Si	1114
Συμμετρική έκταση Si-O-Si	802
Ευαίσθητες δονήσεις της δομής λόγω του διπλού 5-μελούς δακτυλίου.	551
Κάμψη Si-O-T	455

Στην περίπτωση του ζεόλιθου με αναλογία Si/Al:80 η παρουσία της μήτρας φαίνεται έντονα και από τη σημαντική αύξηση του εμβαδού επιφάνειας κατά την ισοθερμική προσρόφηση N₂ μετά από την πύρωση και αφαίρεση της μήτρας (σχήμα 4.2.2 (B))⁹.

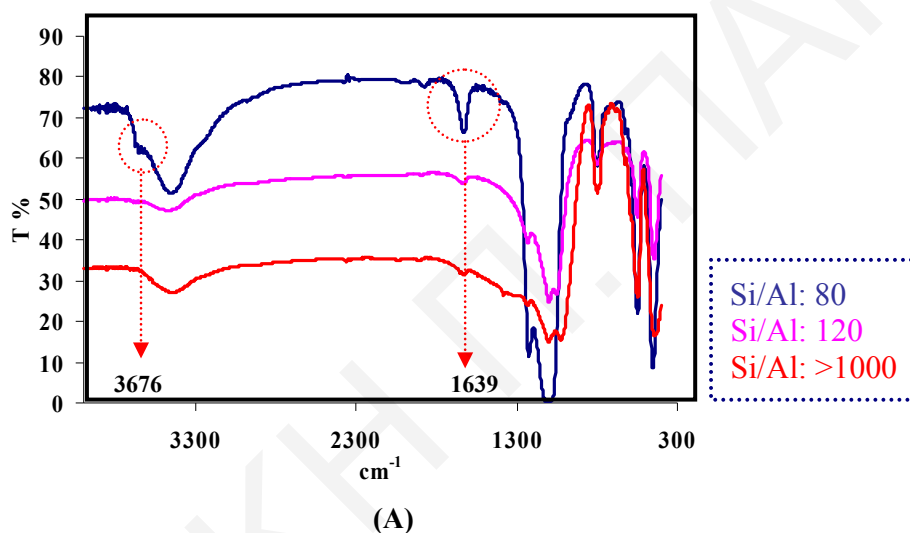
Η παρουσία της μήτρας στα αρχικά δείγματα, διαπιστώνεται επίσης από τη σημαντική απώλεια βάρους με αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη θερμική μέθοδο TGA²⁰ (σχήμα 4.2.3) αλλά και από τις μειωμένες τιμές στην επιφανειακή οξύτητα λόγω της κάλυψης των όξινων κέντρων από τα μόρια της μήτρας⁹.



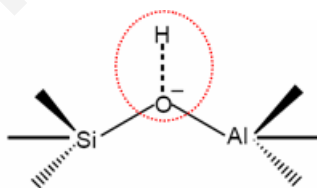
Σχήμα 4.2.3: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) πριν και μετά την πύρωση.

Από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120 και > 1000) (σχήμα 4.2.4 (A)), παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της αναλογίας Si/Al στη δομή του ζεόλιθου, τα δομικά υδροξύλια (3676 cm^{-1} , σχήμα 4.2.4 (B)) μειώνονται και στο Σιλικάλιτη-1 απουσιάζουν. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού τα δομικά υδροξύλια οφείλονται στην παρουσία Al στη δομή. Από τα φάσματα, παρατηρείται επίσης ότι με αύξηση της αναλογίας Si/Al η κορυφή λόγω της κάμψης του μοριακού νερού (1639 cm^{-1}) μειώνεται αφού με αύξηση της αναλογίας Si/Al μειώνεται η οξύτητα του ζεόλιθου και αυξάνεται η υδροφοβικότητά του⁹.

Η αυξημένη ποσότητα νερού και η μεγαλύτερη οξύτητα στον ζεόλιθο με αναλογία Si/Al: 80 φαίνονται επίσης από την μεγαλύτερη απώλεια βάρους κατά τη θερμική μέθοδο TGA (σχήμα 4.2.5) και τις τιμές της επιφανειακής οξύτητας αντίστοιχα (σχήμα 4.2.6).

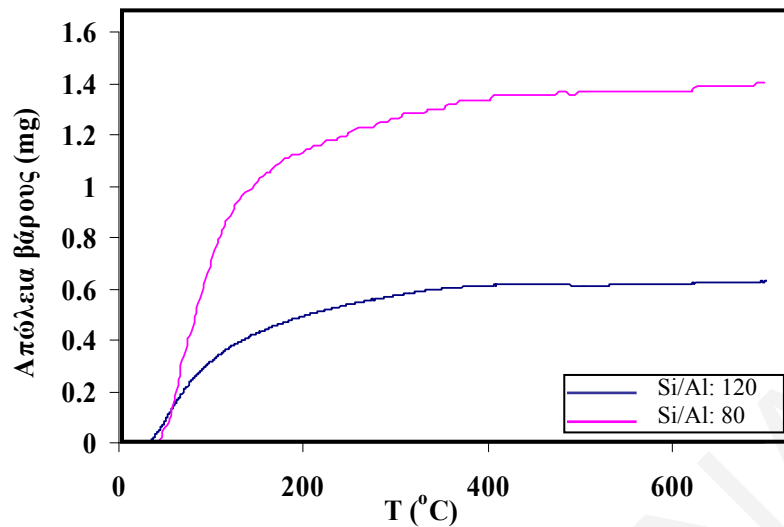


Δομικά Υδροξύλια

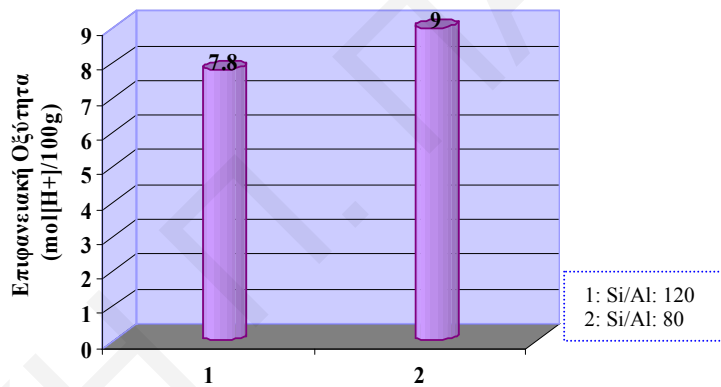


(B)

Σχήμα 4.2.4: (A) Φάσματα FTIR των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120 και >1000) μετά την πύρωση και (B) απεικόνιση των δομικών υδροξυλίων στη δομή του ζεόλιθου.

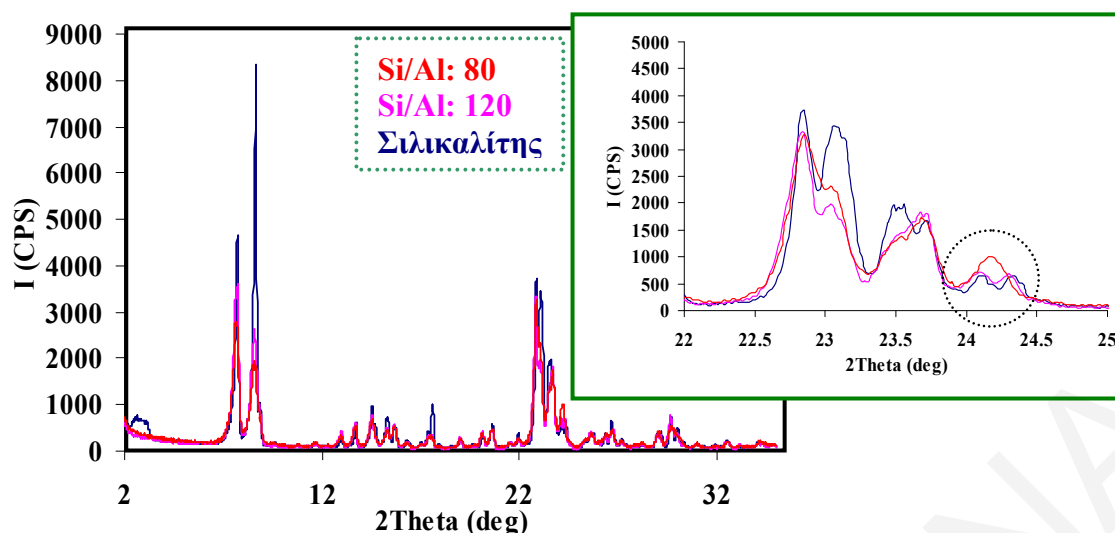


Σχήμα 4.2.5: Διαγράμματα TGA των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) μετά από πύρωση.



Σχήμα 4.2.6: Συγκριτικό διάγραμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) μετά από πύρωση.

Από τα φάσματα XRD των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) και του Σιλικαλίτη-1 (σχήμα 4.2.7) παρατηρείται επίσης ότι με αύξηση της αναλογίας Si/Al η κύρια δομή του ζεόλιθου ZSM-5 διατηρείται όμως αλλάζει η συμμετρία του από ορθορομβική (Na-ZSM-5 (Si/Al:80)) σε μονοκλινική (Na-ZSM-5 (Si/Al:120), Σιλικαλίτη-1). Αυτό φαίνεται από τη μετατροπή της απλής κορυφής στις 24^ο και 29^ο σε διπλή^{27,29-32}.



Σχήμα 4.2.7: Φάσματα XRD των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) και του Σιλικαλίτη-1.

Οι ισόθερμες προσρόφησης N_2 των δειγμάτων Na-ZSM-5 είναι τύπου I με βρόχο υστέρησης H_4 ³³. Ο βρόχος υστέρησης σε $P/P_0 > 0,4$ οφείλεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης το οποίο στα μικροπορώδη υλικά δηλώνει προσρόφηση σε δευτερογενείς πόρους ή σε δομή με σφάλματα και όχι στα κανάλια του ζεόλιθου^{34,35}.

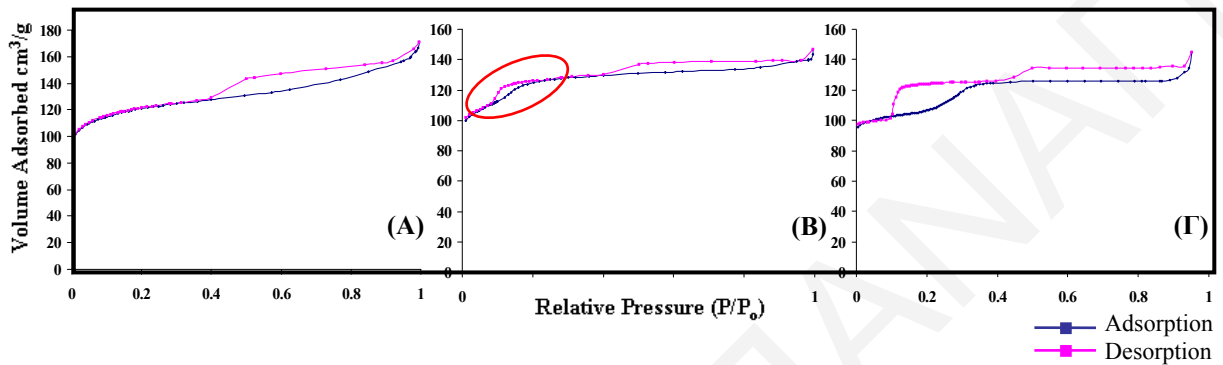
Όπως παρατηρείται από τα **σχήματα 4.2.8 (A), (B), (Γ)**, οι κλίσεις των ισοθέρμων σε σχετικές πιέσεις P/P_0 : 0,2-0,4 διαφέρουν λόγω διαφορετικής ένταξης των προσροφημένων μορίων στο πλέγμα του ζεόλιθου (κανάλια). Στην ισόθερμο προσρόφησης του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) (**σχήμα 4.2.8 (A)**) σε αντίθεση με αυτές των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:120 και >1000), παρατηρείται ότι η προσρόφηση δεν παρουσιάζει ισοπέδωση (οριακή τιμή) λόγω του ότι το υλικό αυτό έχει εξωτερική επιφάνεια με ενεργά κέντρα τα οποία μπορούν να προσροφήσουν.

Το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν οι ισόθερμες των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:120 και >1000) (**σχήματα 4.2.8 (B) και (Γ)**) σε αντίθεση με αυτή του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) (**σχήμα 4.2.8 (A)**) είναι η εμφάνιση του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις ($P/P_0 < 0,2$)³⁴⁻³⁶. Ο βρόχος αυτός δεν μπορεί να οφείλεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης (το οποίο στους 77 K μπορεί να εμφανιστεί μόνο σε σχετικές πιέσεις $P/P_0 > 0,4$).

Η εμφάνιση του βρόχου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις προκαλείται από τοπικές αλλαγές στο σχήμα του πόρου (λόγω δημιουργίας δομικών σφαλμάτων) και από την αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται και κατ' επέκταση την αλληλεπίδρασή της με τα τοιχώματα των πόρων. Ο βρόχος αυτός επηρεάζεται από την ύπαρξη ενεργών κέντρων προσρόφησης, τα οποία σχετίζονται μεταξύ

άλλων με την παρουσία δομικών σφαλμάτων που υπάρχουν σε μεγαλύτερη πυκνότητα σε μικροκρυσταλλικά δείγματα παρά σε μεγάλους κρυστάλλους³⁶.

Από τις ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120 και >1000), παρατηρείται ότι ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές πιέσεις γίνεται πιο έντονος με μείωση της περιεκτικότητας του ζεολίθου σε αργίλιο. Συγκεκριμένα, ο εντονότερος βρόχος εμφανίζεται από τους ομοιόμορφους κρυστάλλους του καθαρού Σιλικαλίτη-1³⁵.



Σχήμα 4.2.8: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Na-ZSM-5 με αναλογίες Si/Al: (A) 80, (B) 120 και (Γ) >1000).

Η ερμηνεία μας για την ύπαρξη του βρόχου αυτού, είναι πως η προσρόφηση ξεκινά από ενεργά σημεία της επιφάνειας και προχωρεί στο κέντρο του πόρου (**σχήμα 4.2.9**). Κατά την προσρόφηση, δημιουργείται το βήμα της ισοθέρμου κι επειδή η εκρόφηση δεν ακολουθεί την αντίθετη πορεία δημιουργείται ο βρόχος υστέρησης.



Σχήμα 4.2.9: Απεικόνιση της ερμηνείας μας για την ύπαρξη του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.

Μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει συστηματική μελέτη της φύσης της ασυνήθιστης αυτής συμπεριφοράς προσρόφησης δειγμάτων Na-ZSM-5, ειδικά στους παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση και το σχήμα του βρόχου αυτού. Για την κατανόηση αυτής της ανώμαλης προσρόφησης και του μηχανισμού που την προκαλεί, στην έρευνα αυτή γίνεται μελέτη δειγμάτων ζεολίθων Na-ZSM-5 με επίδραση διαφορετικών παραμέτρων.

Όπως φαίνεται κι από τις ισοθέρμους προσρόφησης των *σχημάτων* 4.2.8 (A), (B), (Γ), για ακριβέστερη μελέτη του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, έχει γίνει λήψη αρκετών σημείων της σημαντικής αυτής περιοχής ($P/P_0 < 0,4$).

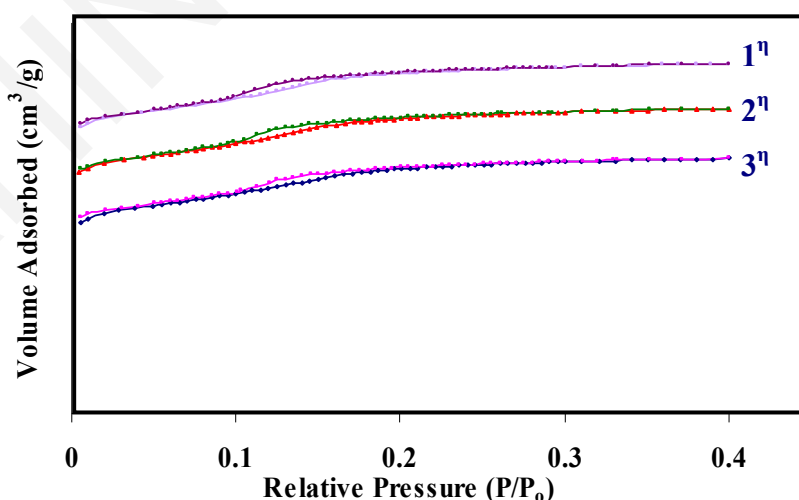
4.3 Επίδραση ιονανταλλαγής στα δείγματα ζεόλιθου Na^+ -ZSM-5

Όπως έχει αναφερθεί, το αρχικό ανταλλάξιμο ιόν στη δομή των ζεολίθων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή είναι το ιόν Na^+ . Για τη μελέτη της επίδρασης της διαδικασίας ιονανταλλαγής εξετάστηκαν διαφορετικοί τρόποι ιονανταλλαγής, η φύση του ανταλλάξιμου ιόντος, η συγκέντρωση του διαλύματος ιονανταλλαγής, ο υποκαταστάτης του άλατος από το οποίο προέρχεται το διάλυμα ιονανταλλαγής και ο χρόνος παραμονής του ζεολίθου στο διάλυμα ιονανταλλαγής.

Με τη διαδικασία της ιονανταλλαγής οι ιδιότητες του Σιλικαλίτη-1 (Na-ZSM-5 Si/Al: >1000), δεν επηρεάζονται αφού στη δομή του δεν έχει άτομα Al άρα δεν έχει φορτίο στο πλέγμα του, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει ιονανταλλαγή³⁷. Συγκεκριμένα, οι ισόθερμες προσρόφησης N_2 του Σιλικαλίτη-1 δεν επηρεάζονται από την παραμονή τους σε διάλυμα ιονανταλλαγής και τα φάσματα FTIR των δειγμάτων δεν δηλώνουν παρουσία ιόντων κάτι που επιβεβαιώνει ότι η ιονανταλλαγή δεν είναι εφικτή.

Στην περίπτωση του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), το σχήμα των ισοθέρμων προσρόφησης N_2 των δειγμάτων μετά την ιονανταλλαγή δεν επηρεάζεται.

Κατά τη μελέτη της ισοθερμικής προσρόφησης N_2 των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), έγινε επιβεβαίωση της σταθερότητας του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις με απαέρωση και προσρόφηση του δείγματος NH_4 -ZSM-5 (Si/Al:120) τρεις συνεχόμενες φορές σε θερμοκρασία 110°C (σχήμα 4.3.1).

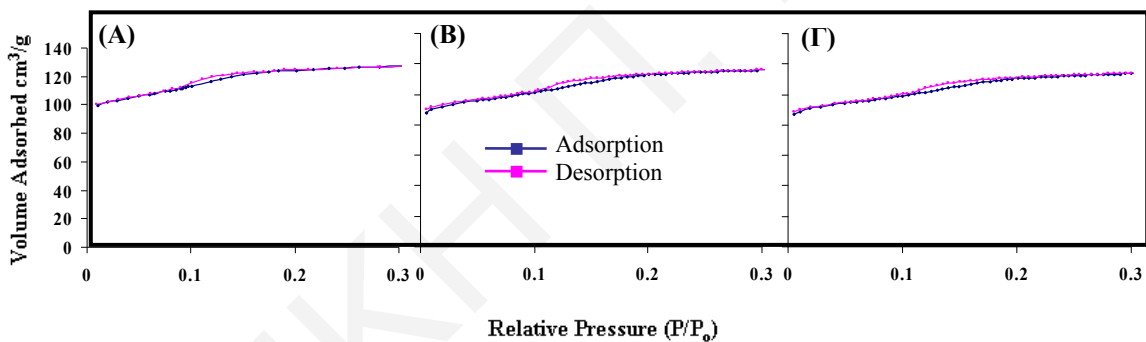


Σχήμα 4.3.1: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του δείγματος NH_4 -ZSM-5 (Si/Al:120) τρεις συνεχόμενες φορές.

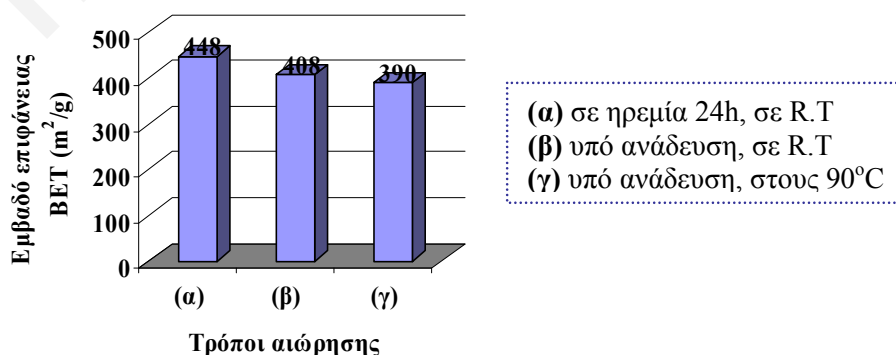
4.3.1 Τρόποι ιονανταλλαγής

Στην παρούσα έρευνα, η ιονανταλλαγή έγινε με αιωρήσεις ποσότητας ζεολίθων σε διαλύματα ανταλλάξιμων ιόντων και το μίγμα παρέμενε σε θερμοκρασία δωματίου υπό ηρεμία. Κατά τον έλεγχο της επίδρασης του τρόπου ιονανταλλαγής μελετήθηκαν και δύο διαφορετικοί τρόποι αιώρησης: υπό ανάδευση του μίγματος σε θερμοκρασία δωματίου^{13,14,16,29} στη μια περίπτωση και στην άλλη στους 90°C³⁸⁻⁴⁰.

Τα αποτελέσματα της επίδρασης του τρόπου αιώρησης που θα παρουσιαστούν αφορούν την ιονανταλλαγή NH₄⁺, και η ισόθερμος προσρόφησης N₂ του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) εμφανίζει βρόχο υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Κατά την ισοθερμική προσρόφηση N₂ των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις δεν επηρεάζεται από τον τρόπο αιώρησης κατά την ιονανταλλαγή (σχήμα 4.3.2), μειώνεται όμως λίγο το εμβαδόν επιφάνειας τους λόγω εγκλωβισμού των ιόντων (NH₄⁺) με ανάδευση και περισσότερο με ανάδευση σε υψηλή θερμοκρασία (σχήμα 4.3.3).

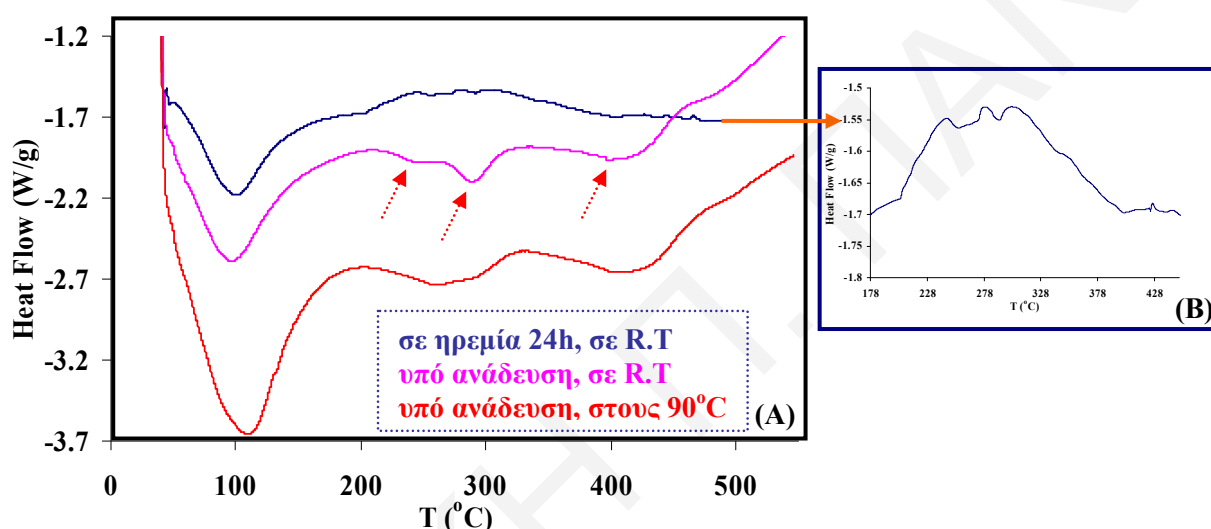


Σχήμα 4.3.2: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) που λήφθηκαν με διαφορετικούς τρόπους αιώρησης: (Α) σε ηρεμία 24h, σε R.T, (Β) υπό ανάδευση, σε R.T και (Γ) υπό ανάδευση, στους 90°C.



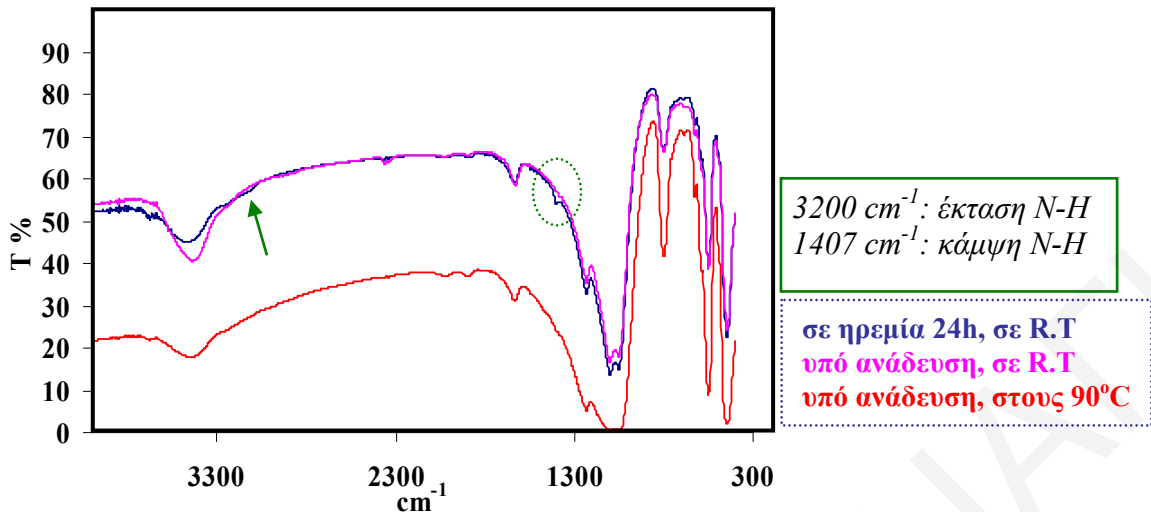
Σχήμα 4.3.3: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) που λήφθηκαν με διαφορετικούς τρόπους αιώρησης.

Η διείσδυση των ιόντων NH_4^+ στους πόρους των δειγμάτων μετά από ανταλλαγή τους υπό ανάδευση και σε υψηλές θερμοκρασίες διαπιστώνεται επίσης από τα διαγράμματα DSC και τα φάσματα FTIR⁹ που παρουσιάζονται στα *σχήματα 4.3.4* και *4.3.5* αντίστοιχα. Από τα σχήματα, παρατηρείται ότι η απώλεια των ιόντων παρουσιάζεται με ενδόθερμες κορυφές σε διαφορετικές θερμοκρασίες (~ 20, 300, 420°C). Οι θερμικές μεταβολές λόγω των ιόντων NH_4^+ σε διαφορετικές θερμοκρασίες οφείλονται στο γεγονός ότι τα ιόντα δεσμεύονται σε κέντρα του ζεόλιθου με διαφορετικές δυνάμεις. Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι οι ενδόθερμες μεταβολές στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων υπό ανάδευση και σε υψηλή θερμοκρασία είναι πιο έντονες λόγω της μεγαλύτερης διείσδυσής τους στους πόρους.



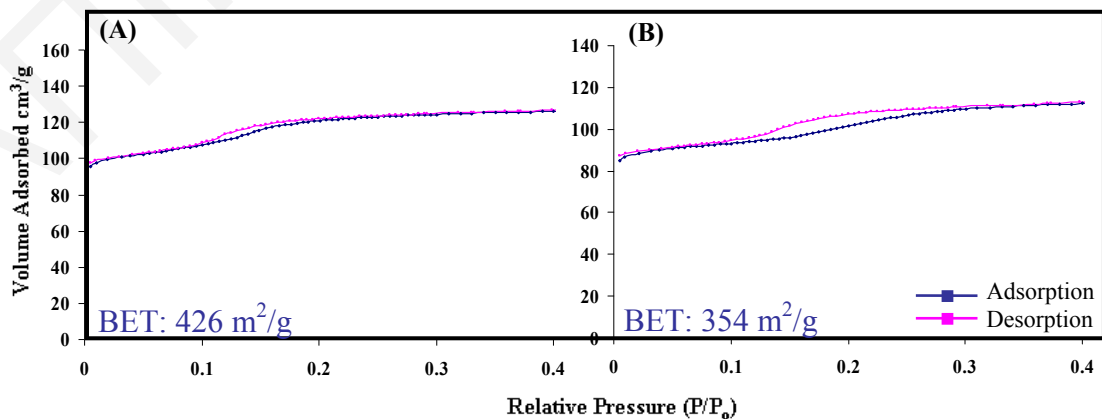
Σχήμα 4.3.4: Διαγράμματα DSC (A) των δειγμάτων $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ μετά από ανταλλαγή των ιόντων σε ηρεμία σε R.T, υπό ανάδευση σε R.T και υπό ανάδευση στους 90°C και (B) μεγέθυνση του δείγματος $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ με ιονανταλλαγή σε ηρεμία σε R.T.

Από τα φάσματα FTIR παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών λόγω της παρουσίας ιόντων NH_4^+ (3200 και 1400 cm^{-1}) μειώνεται στα δείγματα μετά από ανταλλαγή τους υπό ανάδευση και σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της διείσδυσής τους άρα και απουσίας τους από τη δομή της επιφάνειας του ζεόλιθου.



Σχήμα 4.3.5: Φάσματα FTIR των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 μετά από ανταλλαγή των ιόντων σε ηρεμία σε R.T, υπό ανάδευση σε R.T και υπό ανάδευση στους 90°C.

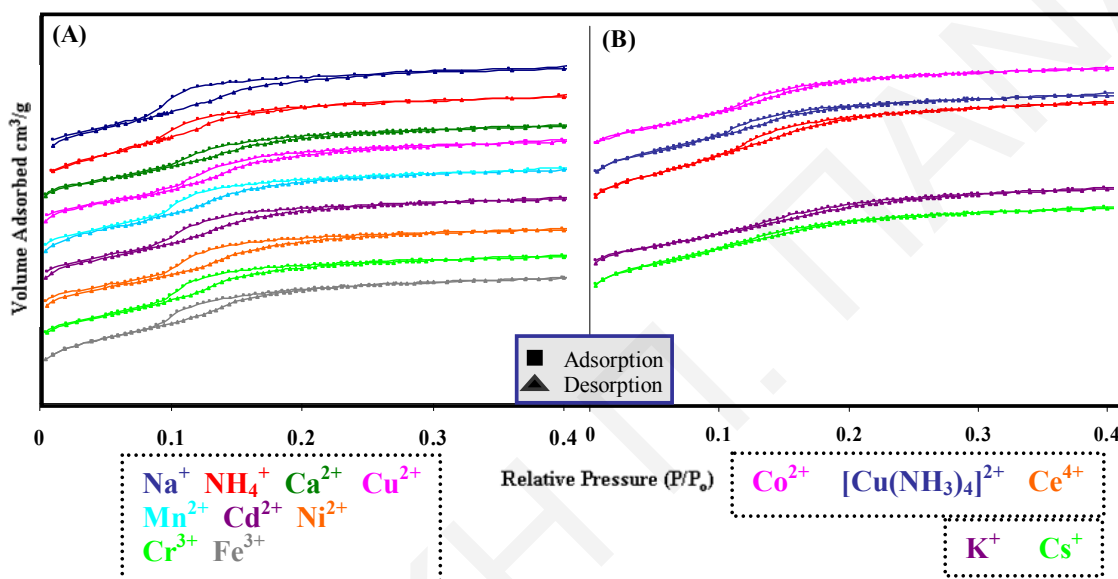
Στην παρούσα εργασία όπως έχει αναφερθεί, η διαδικασία της ιονανταλλαγής μελετήθηκε στους ζεόλιθους Na-ZSM-5 που έχουν δηλαδή ως ανταλλάξιμο ιόν το Na⁺ στη δομή τους¹³. Δοκιμάστηκε επίσης και ανταλλαγή ιόντων Cu²⁺ σε δείγμα H-ZSM-5^{1,3,13,21,27,32,40-48}. Από τα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης N₂ παρατηρήθηκε ότι μετά από ανταλλαγή ιόντων Cu²⁺ σε δείγμα H-ZSM-5 (Si/Al:120), το μέγεθος του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις είναι μεγαλύτερο (**σχήμα 4.3.6**) και το εμβαδό επιφάνειας BET μικρότερο. Αυτό ίσως οφείλεται στη δημιουργία περισσότερων σφαλμάτων στη δομή του ζεόλιθου κατά τη διαδικασία της ιονανταλλαγής. Λόγω της αύξησης των σφαλμάτων, μειώνεται η επιφάνεια του ζεόλιθου και αλλάζει ο τρόπος αλληλεπίδρασης του ανταλλάξιμου ιόντος με τα προσροφημένα μόρια και κατ' επέκταση το σχήμα της ισοθέρμου.



Σχήμα 4.3.6: Ισοθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Cu-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ανταλλαγή των ιόντων Cu²⁺ στους ζεόλιθους: (A) Na-ZSM-5 και (B) H-ZSM-5.

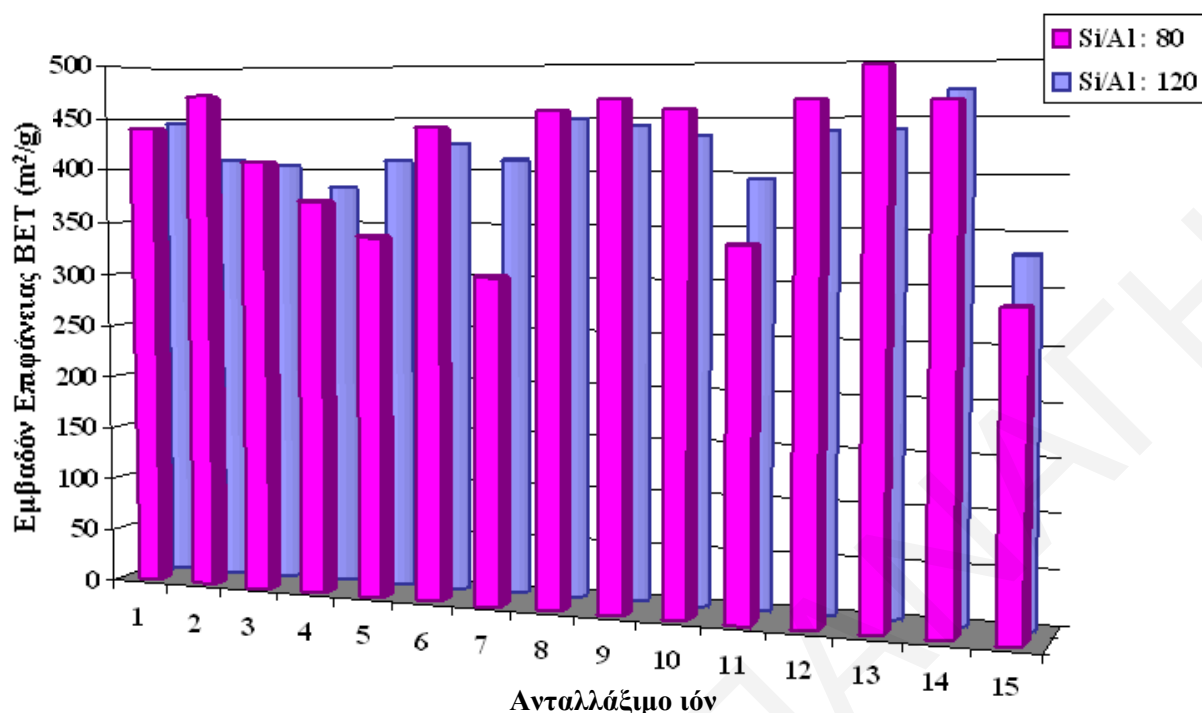
4.3.2 Φύση του ανταλλάξιμου ιόντος

Από τις ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή (σχήμα 4.3.7), παρατηρήθηκε ότι το σχήμα και η ύπαρξη του βρόχου υστέρησης όπως επίσης και η κλίση των ισοθερμών προσρόφησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, επηρεάζονται από τη φύση του ανταλλάξιμου ιόντος λόγω τοπικών αλλαγών στο σχήμα του πόρου³⁴⁻³⁶. Οι αλλαγές αυτές δημιουργούνται γιατί το κάθε ιόν προκαλεί διαφορετικό ποσοστό και τρόπο ενσωμάτωσης στη δομή του ζεόλιθου αφού έχει διαφορετική ακτίνα, διαφορετικό μέγεθος και φορτίο.



Σχήμα 4.3.7: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 δειγμάτων (A) Na-, NH_4 -, Ca-, Mn-, Cd-, Ni-, Cr[1]-, Fe-ZSM-5 (Si/Al:120) και (B) Co-, $[Cu(NH_3)_4]$ -, Ce-, K-, Cs-ZSM-5 (Si/Al:120).

Από το σχήμα 4.3.8, φαίνεται ότι η φύση του ανταλλάξιμου ιόντος δεν επηρεάζει σημαντικά το εμβαδόν επιφάνειας των δειγμάτων εκτός από τις περιπτώσεις που τα ιόντα βρίσκονται υπό μορφή ογκωδών συμπλόκων και κλείνουν τους πόρους ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, Co^{2+} , V^{5+}). Στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων Ca^{2+} , και συγκεκριμένα του δείγματος Ca-ZSM-5 (Si/Al:80) παρατηρείται σημαντική μείωση του εμβαδού επιφάνειας πιθανόν λόγω της ισχυρής πόλωσης των ιόντων Ca^{2+} με το H_2O και της δημιουργίας ογκωδών ένυδρων μορίων.



Σχήμα 4.3.8: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET δειγμάτων M-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) όπου M: ανταλλάξιμο ιόν όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3.1.

Πίνακας 4.3.1: Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στους ζεολίθους Na-ZSM-5.

Πίνακας 4.3.1: Ανταλλάξιμα ιόντα

1	Na ⁺	9	Cd ²⁺
2	NH ₄ ⁺	10	Ni ²⁺
3	Cs ⁺	11	Co ²⁺
4	K ⁺	12	Cr ³⁺ [1]
5	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	13	Fe ³⁺
6	Cu ²⁺	14	Ce ⁴⁺
7	Ca ²⁺	15	V ⁵⁺
8	Mn ²⁺		

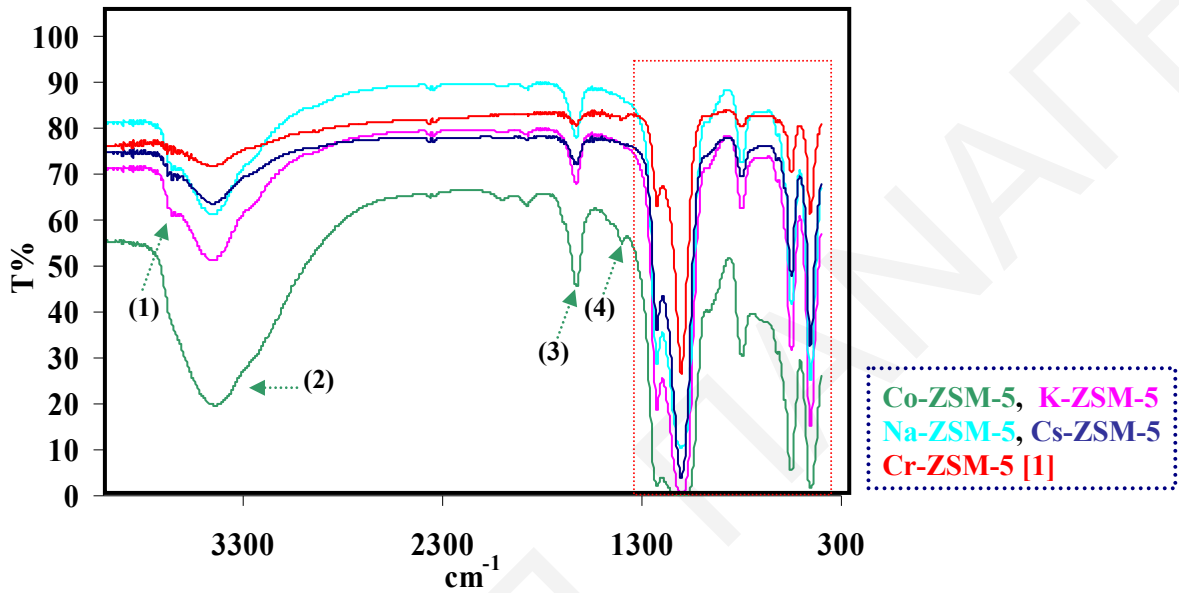
Το διαφορετικό ποσοστό και ο διαφορετικός τρόπος ενσωμάτωσης των ιόντων στη δομή των ζεολίθων φαίνεται επίσης από τις αυξομειώσεις και τις μικρές μετατοπίσεις στα φάσματα FTIR όπως επίσης και από τη διαφορετική συμπεριφορά των δειγμάτων κατά τις θερμικές μεθόδους (στα *σχήματα 4.3.9-11* έχουν επιλεγεί κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα FTIR, DSC και TGA, ενώ στο *σχήμα 4.3.12* φαίνεται η % απώλεια βάρους όλων των δειγμάτων). Η διαφορετική ένταξη των ιόντων οδηγεί σε διαφορετική αλληλεπίδραση των ιόντων με τα υδροξύλια.

Συγκεκριμένα, στα φάσματα FTIR (*σχήμα 4.3.9*) παρατηρούνται αλλαγές στις κορυφές που οφείλονται στα -OH και το H_2O (1: 3660 cm^{-1} , 2: 3480 cm^{-1} , 3: 1635 cm^{-1} , 4: 1420 cm^{-1})¹⁸ αλλά και μικρές αυξομειώσεις στις χαρακτηριστικές κορυφές της ζεολιθικής δομής^{9,11,16,20-28}. Στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων Cr^{3+} [1] (ο αριθμός [1] συμβολίζει διαφορετικό τρόπο λήψης των ιόντων, βλ. § 3.1.2.2) και Co^{2+} παρατηρείται απουσία της κορυφής των δομικών υδροξυλίων λόγω της δημιουργίας ένυδρου τριγωνικού συμπλόκου $[\text{Cr.3H}_2\text{O}]^{3+}$ στην πρώτη περίπτωση και ένυδρου οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Co.6H}_2\text{O}]^{2+}$ στη δεύτερη²⁸.

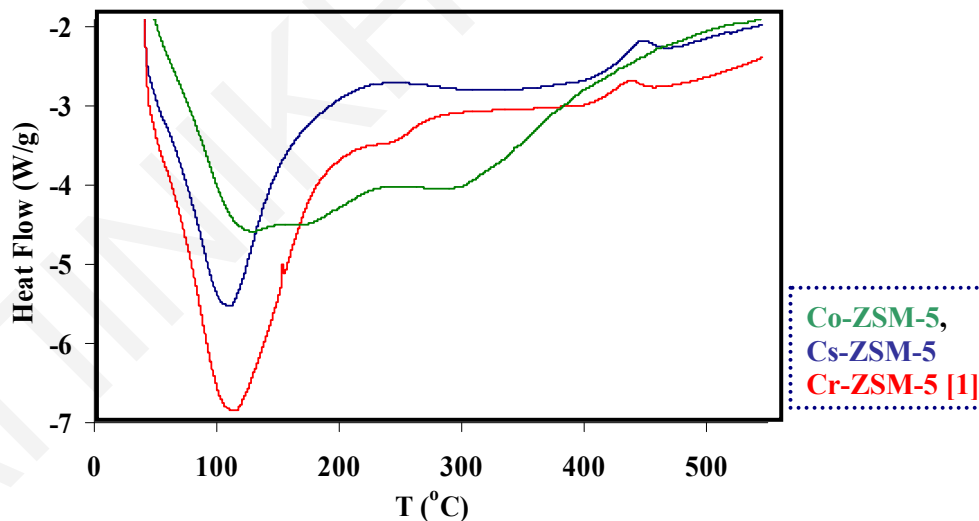
Η αυξημένη παρουσία μορίων H_2O μετά από ανταλλαγή των Co^{2+} παρατηρείται επίσης από τη σημαντική απώλεια βάρους του δείγματος στο διάγραμμα TGA (*σχήμα 4.3.11*) αλλά και από την έντονη ενδόθερμη κορυφή στο διάγραμμα DSC του δείγματος (*σχήμα 4.3.10*) στους $\sim 300^\circ\text{C}$ ²⁵. Από τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA των δειγμάτων μετά την ιονανταλλαγή με διαφορετικά ιόντα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές εκτός από την απώλεια βάρους λόγω της παρουσίας νερού η οποία είναι διαφορετική ανάλογα με τη σφαίρα ενυδάτωσης του κάθε ιόντος.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται κι από τα διαγράμματα DSC. Στο *σχήμα 4.3.10*, στο δείγμα Co-ZSM-5 εμφανίζονται τρεις ενδόθερμες κορυφές ($132, 180, 300^\circ\text{C}$), στο Cr-ZSM-5 [1] δύο ενδόθερμες κορυφές ($110, 250^\circ\text{C}$) και στο Cs-ZSM-5 μια ενδόθερμη κορυφή (110°C). Όπως παρατηρήθηκε στα διαγράμματα TGA έτσι και στα διαγράμματα DSC, οι θερμικές μεταβολές λόγω της απώλειας του νερού είναι διαφορετικές ανάλογα με τη σφαίρα ενυδάτωσης του κάθε ιόντος. Στην περίπτωση του δείγματος Co-ZSM-5 σχηματίζεται ένυδρο οκταεδρικό σύμπλοκο και στην περίπτωση του Cr-ZSM-5 [1] ένυδρο σφαιρικό σύμπλοκο ενώ στην περίπτωση του Cs-ZSM-5 δεν σχηματίζεται σύμπλοκο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα διαφορετική σφαίρα ενυδάτωσης άρα διαφορετική δέσμευση των μορίων του νερού στη δομή του ζεόλιθου και κατά συνέπεια απώλειά τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η εξώθερμη κορυφή που εμφανίζεται σε μερικά δείγματα γύρω στους 450°C οφείλεται στην κατάρρευση της μήτρας²⁰.

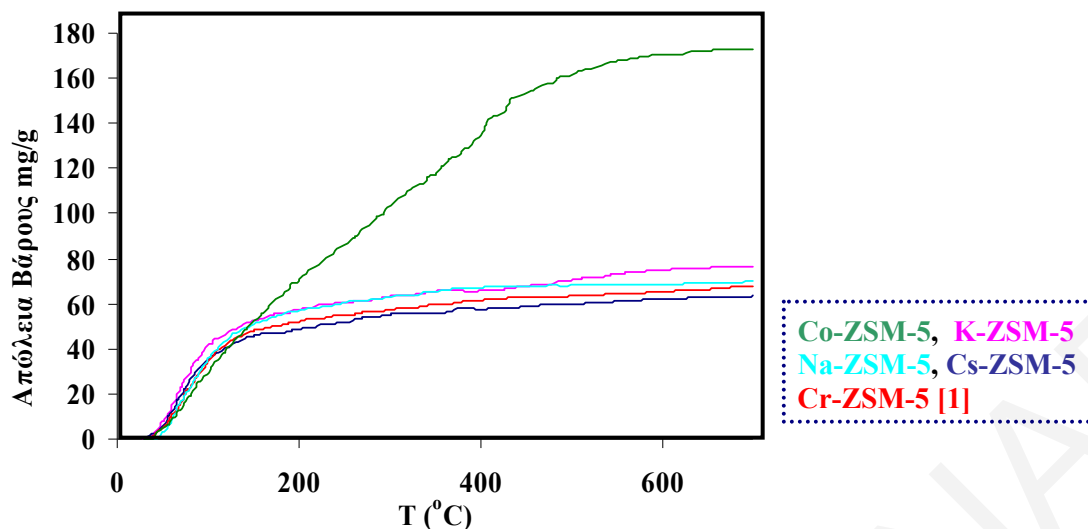
Στο *σχήμα 4.3.12*, επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα του *σχήματος 4.2.5*, ότι δηλαδή με αύξηση της αναλογίας Si/Al αυξάνεται η υδροφοβικότητα του ζεόλιθου με αποτέλεσμα τη μικρότερη απώλεια βάρους. Για το λόγο αυτό τα δείγματα του ζεόλιθου με αναλογία Si/Al: 80 εμφανίζουν μεγαλύτερες απώλειες βάρους από αυτά του ζεόλιθου με αναλογία Si/Al: 120^ο.



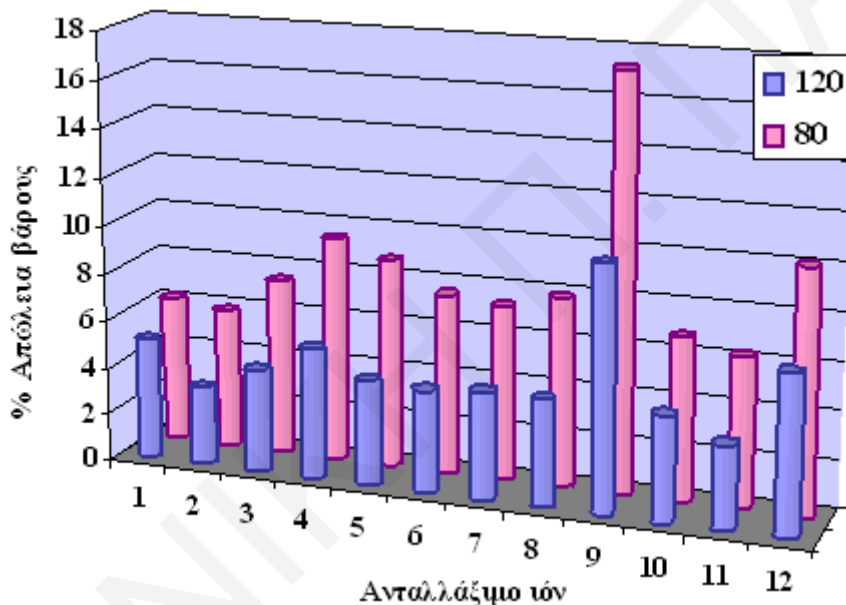
Σχήμα 4.3.9: Φάσματα FTIR, των δειγμάτων Co-, K-, Na-, Cs- και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80).



Σχήμα 4.3.10: Διαγράμματα DSC των δειγμάτων Co-, Cs- και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80).



Σχήμα 4.3.11: Διαγράμματα TGA των δειγμάτων Co-, K-, Na-, Cs- και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80).



Σχήμα 4.3.12: Συγκριτικό διάγραμμα της % απώλειας βάρους των δειγμάτων M-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) όπου M: ανταλλάξιμο ιόν όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3.2.

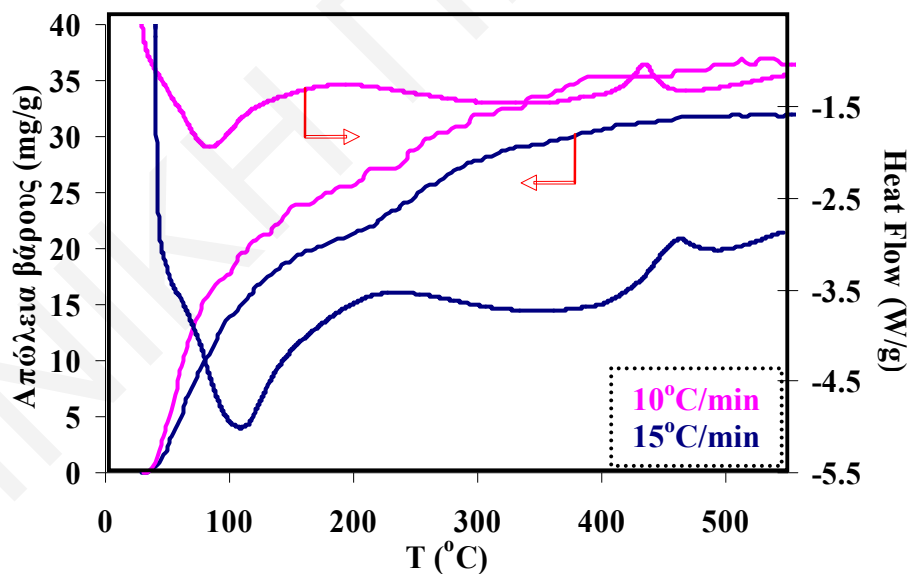
Πίνακας 4.3.2: Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στους ζεόλιθους Na-ZSM-5.

Πίνακας 4.3.2: Ανταλλάξιμα ιόντα

1	NH_4^+	7	Cd^{2+}
2	Cs^+	8	Ni^{2+}
3	K^+	9	Co^{2+}
4	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	10	$\text{Cr}^{3+}[1]$
5	Cu^{2+}	11	Ce^{4+}
6	Mn^{2+}	12	V^{5+}

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί και να συζητηθεί η μελέτη που έγινε για την επίδραση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας κατά τις θερμικές μεθόδους. Από αποτελέσματα TGA (σχήμα 4.3.13) παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης (από 10°C/min στους 15°C/min), η απώλεια βάρους του δείγματος μειώνεται και εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν επίσης και από τη μέθοδο DSC όπου με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, η ενδόθερμη κορυφή λόγω της απώλειας νερού και η εξώθερμη λόγω της κατάρρευσης της μήτρας, εμφανίζονται σε ψηλότερες θερμοκρασίες.

Τα αποτελέσματα των θερμικών μεθόδων για την επίδραση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας δικαιολογούνται με το γεγονός ότι με αύξηση του ρυθμού δίνεται περισσότερη θερμότητα το ίδιο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα τα μόρια να μην έχουν τον απαιτούμενο χρόνο για την έκλυσή τους. Αποτέλεσμα αυτού είναι μικρά φαινόμενα να μην μπορούν να παρακολουθηθούν σε ψηλούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας ή τα αργά φαινόμενα να μην μπορούν να ολοκληρωθούν σωστά. Για το λόγο αυτό στην παρούσα έρευνα έχουν επιλεγεί χαμηλοί ρυθμοί αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη μελέτη των θερμικών μεθόδων^{49,50}.

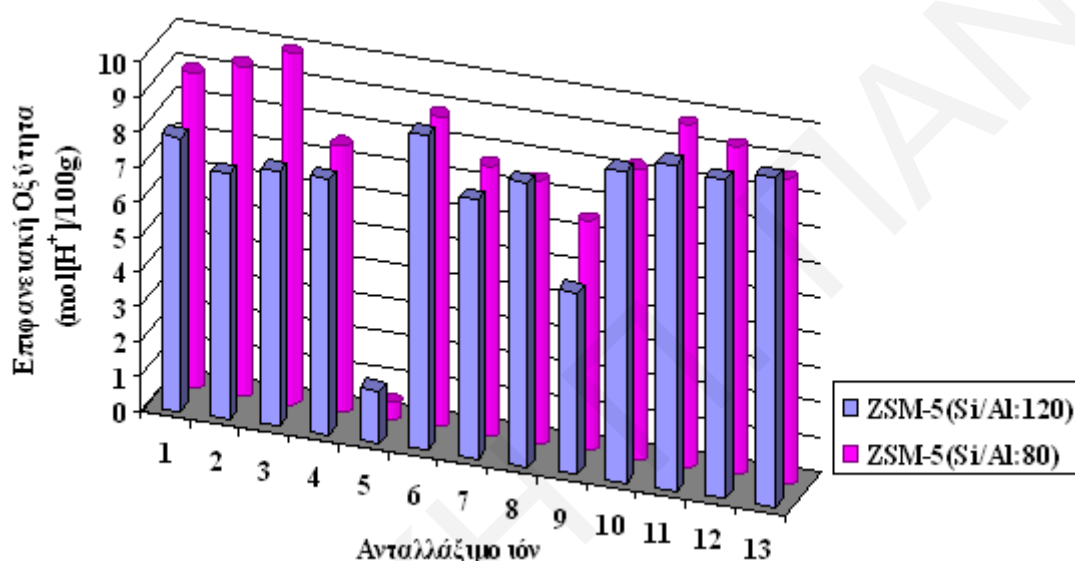


Σχήμα 4.3.13: Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 και 15°C.

Όπως έχει αναφερθεί ανάλογα με τη φύση του κάθε ιόντος που θα χρησιμοποιηθεί για την ιονανταλλαγή στο ζεολιθικό πλέγμα, ο ζεόλιθος υπόκειται κάποιες αλλαγές. Οι αλλαγές αυτές οφείλονται στη διαφορετική σφαίρα ενυδάτωσης γύρω από το κάθε ιόν και κυρίως των ιόντων που σχηματίζουν σύμπλοκα. Ο σχηματισμός διαφορετικών συμπλόκων δεν επηρεάζει σημαντικά την επιφανειακή οξύτητα των δειγμάτων (σχήμα 4.3.14,

Πίνακας 4.3.3), εκτός από την περίπτωση του δείγματος Ni-ZSM-5 που εμφανίζεται μειωμένη. Κατά την ανταλλαγή ιόντων Ni^+ σχηματίζονται τετραγωνικά σύμπλοκα τα οποία μπορούν να συζευχθούν ή να πολυμεριστούν και να προκύψουν οκταεδρικά συζεύγματα συμπλόκων¹⁹. Τα σύμπλοκα αυτά λόγω του μεγέθους τους φράσσουν τα όξινα κέντρα του ζεόλιθου με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής οξύτητας.

Έντονη μείωση στην τιμή της επιφανειακής οξύτητας εμφανίζει και το δείγμα $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{-ZSM-5}$ λόγω των ογκωδών ιόντων $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Στην περίπτωση του δείγματος $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{-ZSM-5}$ στην πολύ μειωμένη επιφανειακή οξύτητα πιθανόν να συμβάλλουν και τα μόρια NH_3 που ίσως δεσμεύτηκαν στη δομή του ζεόλιθου.



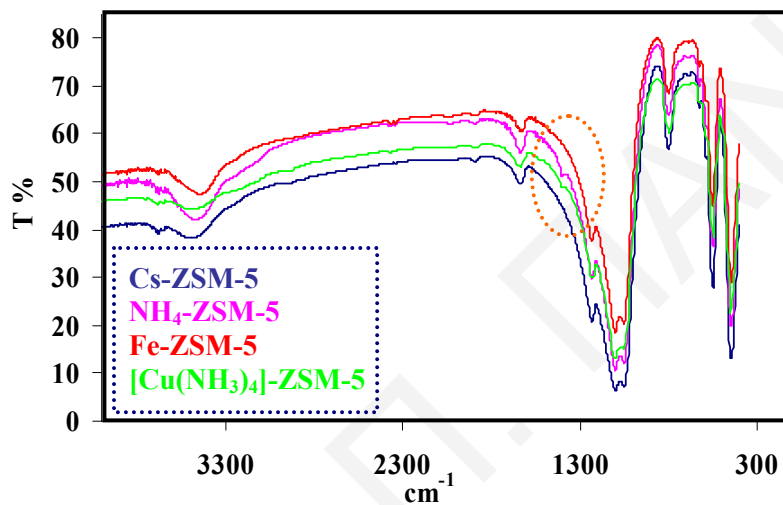
Σχήμα 4.3.14: Συγκριτικό διάγραμμα επιφανειακής οξύτητας δειγμάτων M-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) όπου M: ανταλλάξιμο ιόν όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3.3.

Πίνακας 4.3.3: Ιόντα που αναφέρονται στην επίδραση της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στην επιφανειακή οξύτητα των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120).

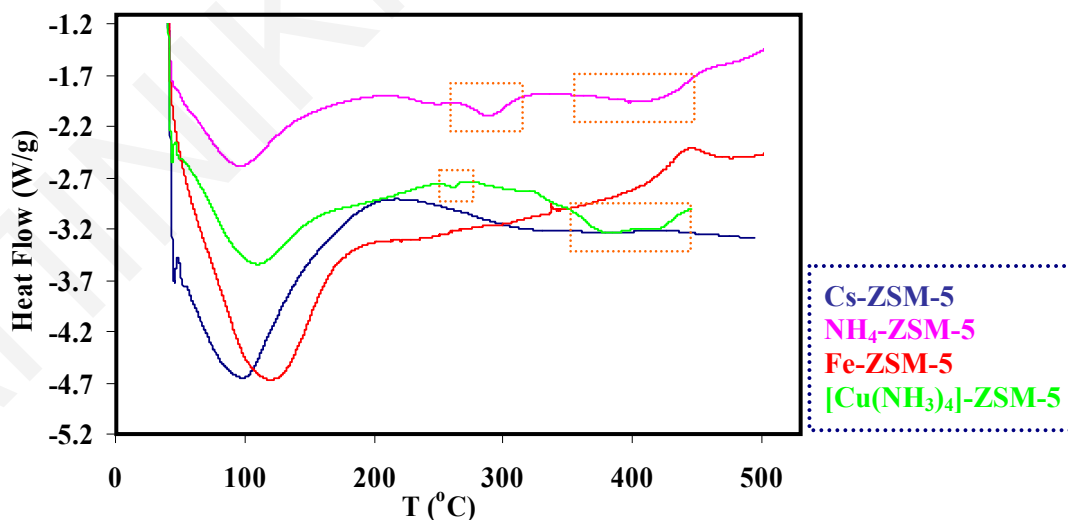
Πίνακας 4.3.3: Ανταλλάξιμα ιόντα

1	Na^+	8	Cd^{2+}
2	NH_4^+	9	Ni^{2+}
3	Cs^+	10	Co^{2+}
4	K^+	11	$\text{Cr}^{3+}[1]$
5	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	12	Fe^{3+}
6	Cu^{2+}	13	Ce^{4+}
7	Mn^{2+}		

Εκτός από τις διαφορές λόγω της παρουσίας μορίων νερού μετά από ανταλλαγή διαφορετικών ιόντων, στο δείγμα $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ είναι εμφανής η παρουσία των ιόντων NH_4^+ κυρίως στα φάσματα FTIR αλλά και στα διαγράμματα DSC. Στα φάσματα FTIR⁹ (σχήμα 4.3.15) είναι εμφανής η κορυφή λόγω της κάμψης του N-H γύρω στους 1410cm^{-1} και στα διαγράμματα DSC (σχήμα 4.3.16) εμφανίζονται ενδόθερμες μεταβολές γύρω στους 300 και 400°C λόγω της διάσπασης των ιόντων NH_4^+ . Η παρουσία των ιόντων NH_4^+ είναι εμφανής και στο δείγμα $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{-ZSM-5}$ και ελάχιστα στο δείγμα Ce-ZSM-5 (τα ιόντα Ce^{4+} προέρχονται από το άλας $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$).



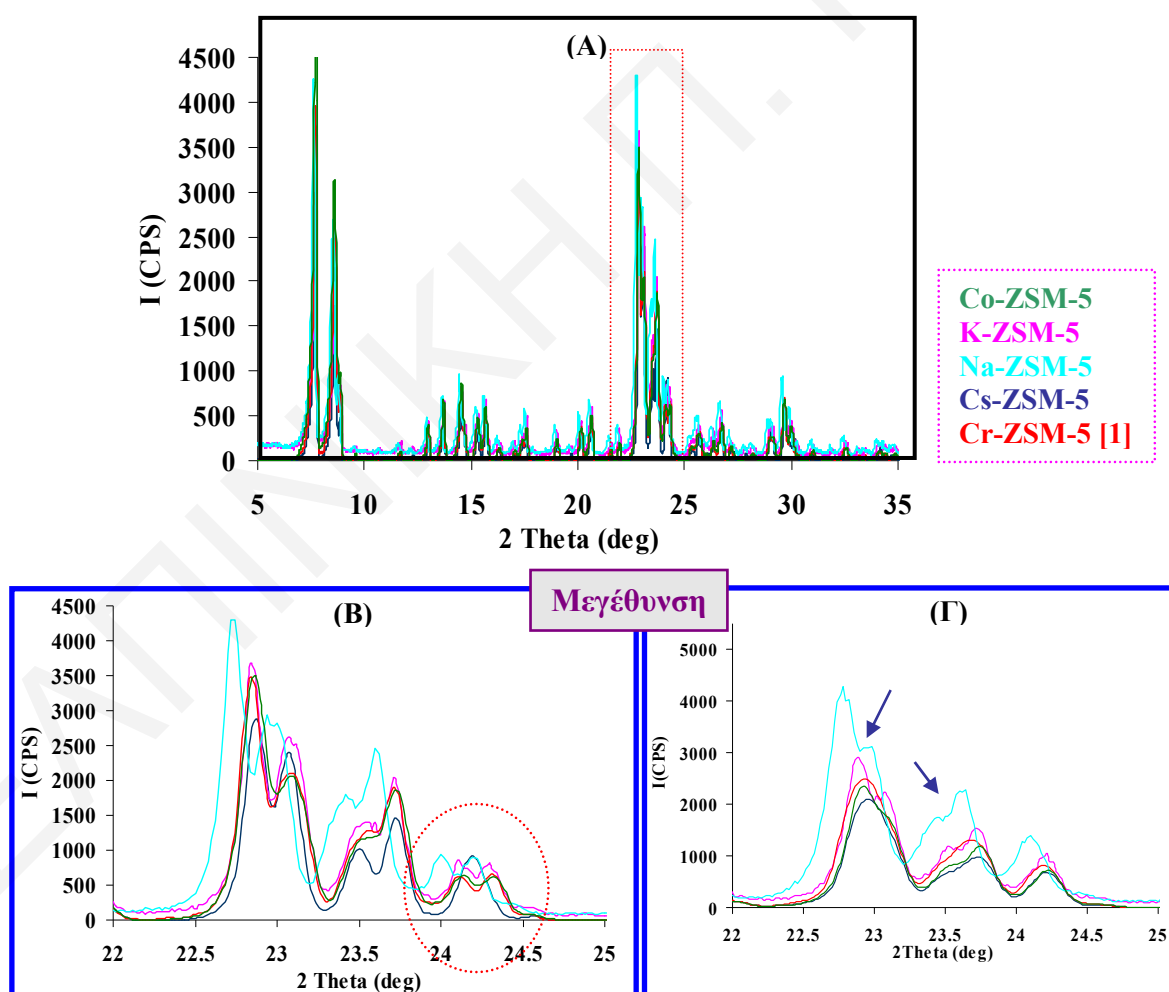
Σχήμα 4.3.15: Φάσματα FTIR των δειγμάτων Cs-, NH_4 -, Fe- και $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{-ZSM-5}$ (Si/Al: 120).



Σχήμα 4.3.16: Διαγράμματα DSC των δειγμάτων Cs-, NH_4 -, Fe- και $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{-ZSM-5}$ (Si/Al: 120).

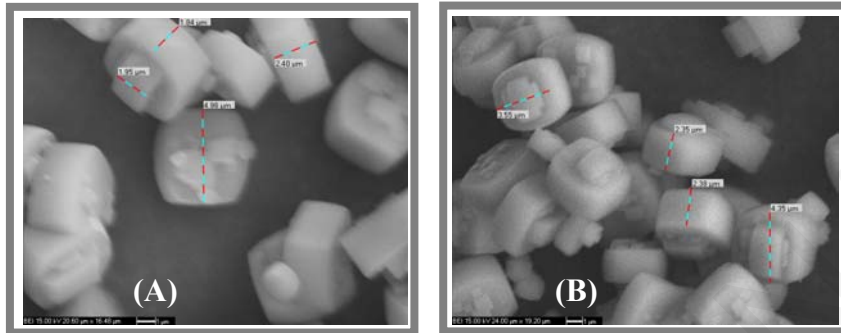
Μετά την ιονανταλλαγή τα δείγματα παραμένουν κρυσταλλικά και η κύρια τους δομή διατηρείται (όπως επιβεβαιώνεται από τα φάσματα XRD) (σχήμα 4.3.17(A))^{1,3,9,16,19,21-24,31,33,51-54}, εντούτοις επηρεάζεται το μέγεθος των καναλιών και της κυνελίδας με αποτέλεσμα τη μικρή παραμόρφωση της δομής του ζεόλιθου. Για το λόγο αυτό παρατηρείται μικρή μετατόπιση των κορυφών σε σχέση με το διάγραμμα περίθλασης του αρχικού ζεόλιθου. Η διαφορά στο μέγεθος των εντάσεων των κορυφών οφείλεται στη διαφορετική σύσταση του κάθε δείγματος αφού υπάρχει διαφορετικό ιόν.

Η μικρή αλλοίωση στη δομή των ζεολίθων είναι εμφανής στην περίπτωση των δειγμάτων Cs-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80) και ελάχιστα του δείγματος Co-ZSM-5 (Si/Al: 80) από τη μετατροπή διπλών κορυφών σε απλές (22-25^ο) λόγω της επέκτασης ή συρρίκνωσης των πόρων και της μικρής παραμόρφωσης του πλέγματος μετά την ιονανταλλαγή. Η μετατροπή της διπλής κορυφής στις 24-25^ο και 29-30^ο του Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) δηλώνει αλλαγή της συμμετρίας από μονοκλινική σε ορθορομβική (σχήμα 4.3.17(B))^{27,29-32}.



Σχήμα 4.3.17: Φάσματα XRD των δειγμάτων Co-, K-, Na-, Cs- και Cr-ZSM-5 ((A) και (B) Si/Al: 120 και (Γ) 80).

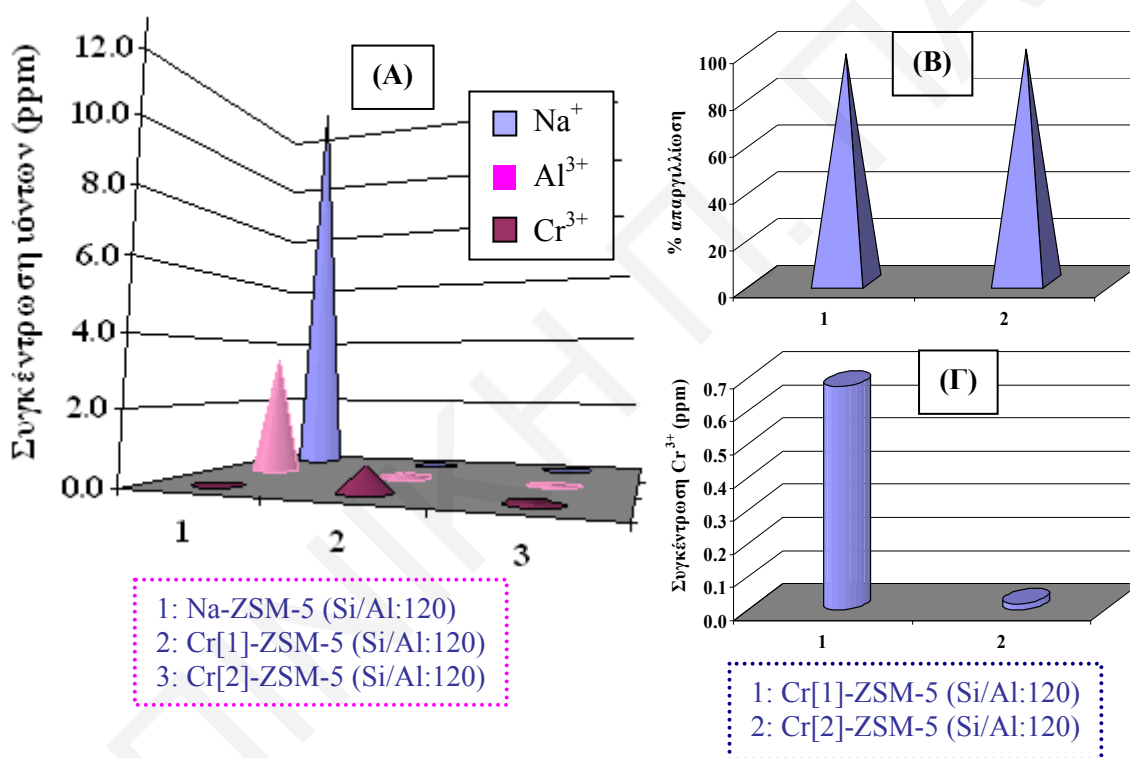
Μετά την ιονανταλλαγή η μορφολογία των δειγμάτων διατηρείται έχοντας κατανομή μεγέθους σωματιδίων ομοιόμορφη με σωματίδια σχήματος κυβικού, όπως διαπιστώνεται από τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.3.18 (A) και (B)^{3,9,16,21,23,27,32,51-54}.



Σχήμα 4.3.18: Εικόνες SEM των δειγμάτων (A) Ce-ZSM-5 και (B) Na-ZSM-5 (Si/Al: 120).

Όπως έχει αναφερθεί και στο πειραματικό μέρος, στην περίπτωση της ιονανταλλαγής των ιόντων Cr^{3+} τα ιόντα λήφθηκαν με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι από άλας Cr^{3+} [1] και ο δεύτερος από ανάμιξη μεταλλικού χρωμίου με HCl οξύ 4M [2]. Ο χαρακτηρισμός του δείγματος $\text{Cr}[1]$ -ZSM-5 έχει παρουσιαστεί με τα υπόλοιπα δείγματα προηγουμένως χωρίς ουσιαστικές διαφορές από αυτά. Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι το pH του διαλύματος των ιόντων Cr^{3+} [1] όπως και αυτού των ιόντων Cr^{3+} [2] ήταν <1 , με αποτέλεσμα την πρόκληση απαργιλλίωσης στο δείγμα του ζεόλιθου (σε χαμηλά pH προκαλείται απαργιλλίωση, βλ. §2.4.2^{31,55,56}).

Η απαργιλλίωση των δειγμάτων και στις δύο περιπτώσεις επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις με την τεχνική ICP-MS αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στο **σχήμα 4.3.19**. Στο **σχήμα 4.3.19 (B)** φαίνεται ότι με ανταλλαγή ιόντων Cr^{3+} [1] και Cr^{3+} [2] τα δείγματα υπόκεινται απαργιλλίωση στον ίδιο βαθμό.

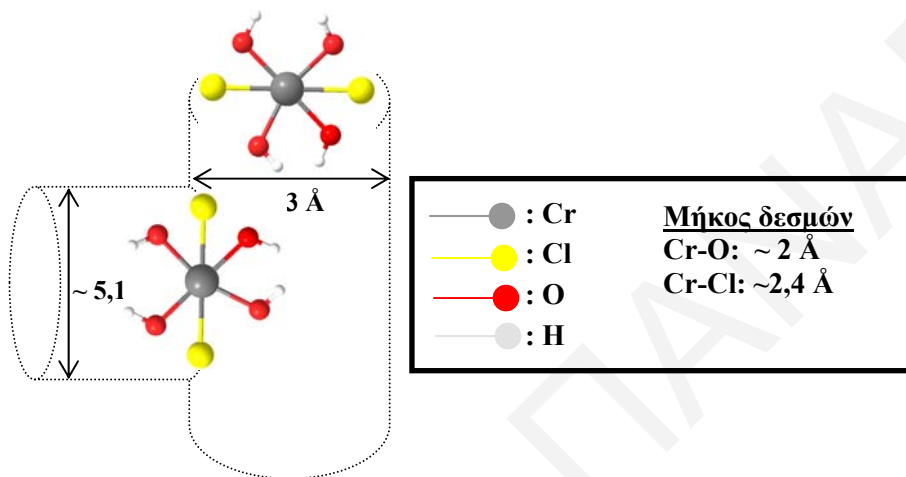


Σχήμα 4.3.19: Αποτελέσματα από μετρήσεις ICP-MS: **(A)** συγκέντρωση ιόντων Na^+ , Al^{3+} και Cr^{3+} των δειγμάτων Na-, Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-(Si/Al:120), **(B)** % απαργιλλίωση και **(Gamma)** συγκέντρωση των ιόντων Cr^{3+} στα δείγματα Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-(Si/Al:120).

Πολύ σημαντικό αποτέλεσμα της τεχνικής ICP-MS είναι και το γεγονός ότι η ένταξη των ιόντων Cr^{3+} διαφέρει στις δύο περιπτώσεις (**σχήμα 4.3.19 (Gamma)**). Παρατηρείται ότι εντάσσονται περισσότερα ιόντα Cr^{3+} [1] παρά Cr^{3+} [2]. Η εξήγηση μας για τη συμπεριφορά αυτή είναι ο σχηματισμός διαφορετικών συμπλόκων σε κάθε διάλυμα των ιόντων Cr^{3+} . Στο διάλυμα των ιόντων Cr^{3+} [1] τα ιόντα βρίσκονται υπό τη μορφή τριγωνικών

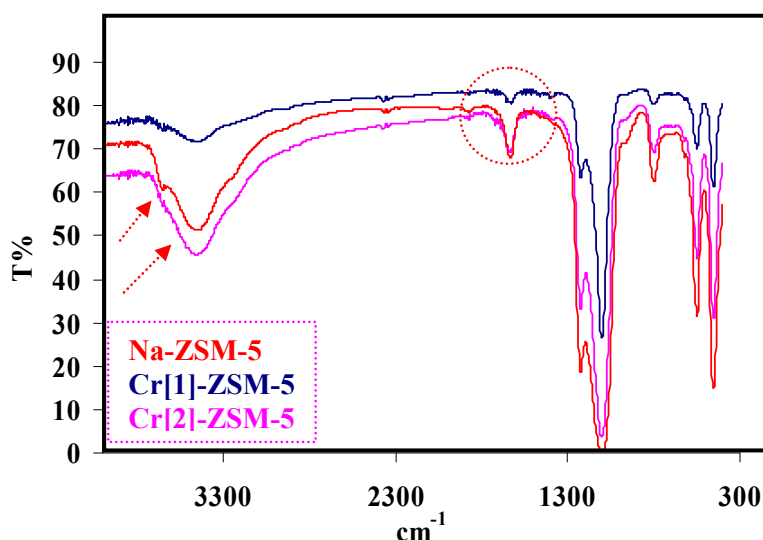
συμπλόκων $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ ενώ στο διάλυμα των ιόντων $\text{Cr}^{3+}[2]$ τα ιόντα βρίσκονται υπό τη μορφή ογκωδών οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ λόγω της περίσσειας των ιόντων Cl^- που υπάρχουν στο διάλυμα. Αποτέλεσμα αυτού, τα σφαιρικά σύμπλοκα διεισδύουν πιο εύκολα σε σχέση με τα ογκώδη οκταεδρικά σύμπλοκα που παρεμποδίζονται.

Στο *σχήμα 4.3.20* απεικονίζεται η ένταξη του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ σε κανάλι και σε γαλαρία της δομής του ζεόλιθου⁵⁷.



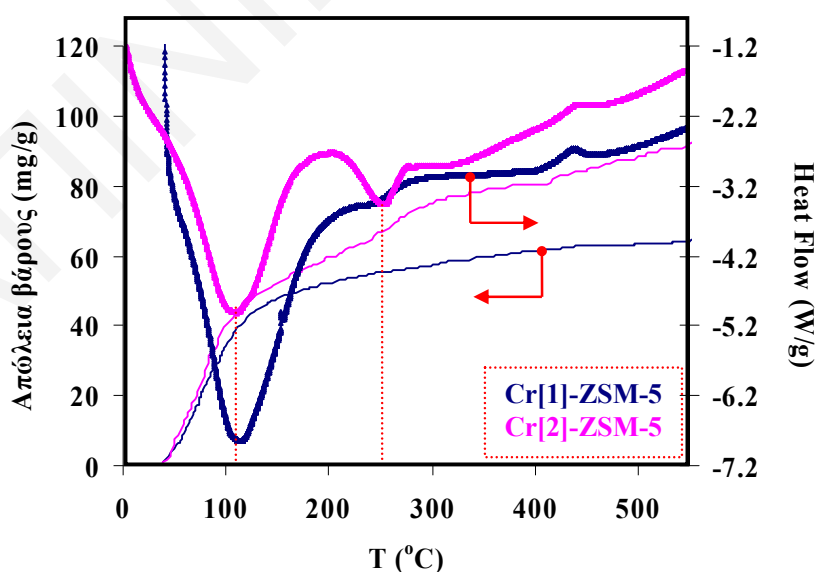
Σχήμα 4.3.20: Απεικόνιση της ένταξης του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ σε κανάλι και σε γαλαρία της δομής του ζεόλιθου (ευθύγραμμα κανάλια: 5,3 x 5,6 Å, σιγμοειδή κανάλια 5,1 x 5,5 Å).

Ο σχηματισμός των ένυδρων οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων $\text{Cr}^{3+}[2]$, οδηγεί σε μεγάλες ποσότητες νερού στη δομή του ζεόλιθου όπως φαίνεται από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων (*σχήμα 4.3.21*)¹⁸. Συγκεκριμένα, οι κορυφές στους 1643 και 3490 cm^{-1} του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 λόγω της παρουσίας μορίων νερού, είναι πολύ πιο έντονες από ότι του δείγματος Cr[1]-ZSM-5. Τη δημιουργία συμπλόκων στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων $\text{Cr}^{3+}[1]$ και $\text{Cr}^{3+}[2]$, ενισχύει η απουσία των δομικών OH^- στους 3676 cm^{-1} λόγω της κάλυψής τους από τα ογκώδη σύμπλοκα.



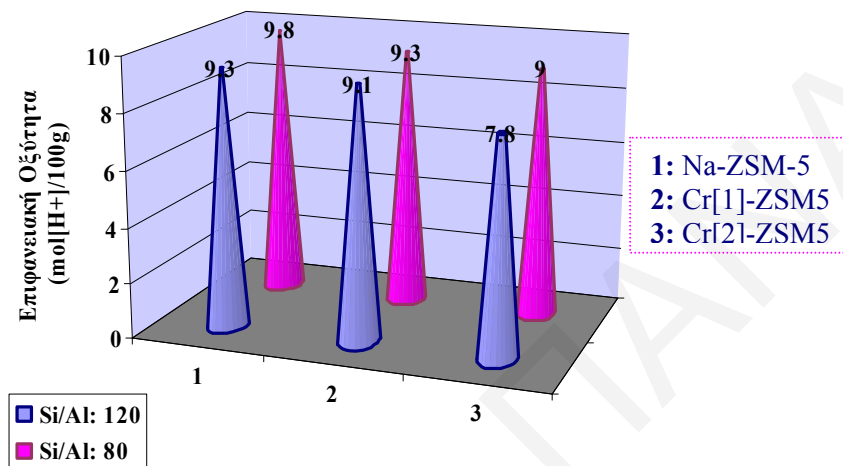
Σχήμα 4.3.21: Φάσματα FTIR των δειγμάτων Na-, Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80).

Οι μεγάλες ποσότητες νερού στη δομή του ζεόλιθου Cr[2]-ZSM-5 φαίνονται και από τις θερμικές μεθόδους που παρουσιάζονται στο *σχήμα 4.3.22*. Από τα διαγράμματα TGA παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια βάρους λόγω της παρουσίας νερού (~ 110°C) του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 παρά του δείγματος Cr[1]-ZSM-5. Η απώλεια βάρους λόγω της παρουσίας νερού αντιστοιχεί στην ενδόθερμη μεταβολή γύρω στους 110°C του διαγράμματος DSC²⁵. Ο σχηματισμός των ένυδρων οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ στην περίπτωση της ανταλλαγής των ιόντων $\text{Cr}^{3+}[2]$, επιβεβαιώνεται και από την απώλεια βάρους του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 λόγω της διάσπασής του γύρω στους 250 °C. Όπως έχει προαναφερθεί, η εξώθερμη μεταβολή γύρω στους 450 °C οφείλεται στην κατάρρευση της μήτρας²⁰.



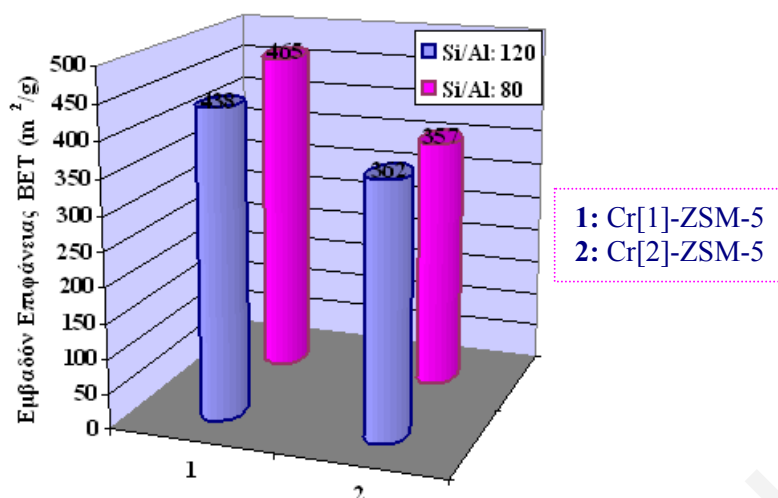
Σχήμα 4.3.22: Διαγράμματα TGA και DSC των δειγμάτων Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80).

Ενίσχυση του σχηματισμού των συμπλόκων αποτελούν τα αποτελέσματα μέτρησης της επιφανειακής οξύτητας και της ισοθερμικής προσρόφησης N_2 . Λόγω του σχηματισμού των συμπλόκων καλύπτονται όξινα κέντρα των ζεολιθών με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής οξύτητας σε σχέση με το αρχικό δείγμα Na-ZSM-5. Το δείγμα Cr[2]-ZSM-5 εμφανίζει μικρότερη επιφανειακή οξύτητα από το Cr[1]-ZSM-5 λόγω της περισσότερης κάλυψης όξινων κέντρων από τα ογκώδη οκταεδρικά σύμπλοκα (σχήμα 4.3.23).



Σχήμα 4.3.23: Συγκριτικό διαγράμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120, 80).

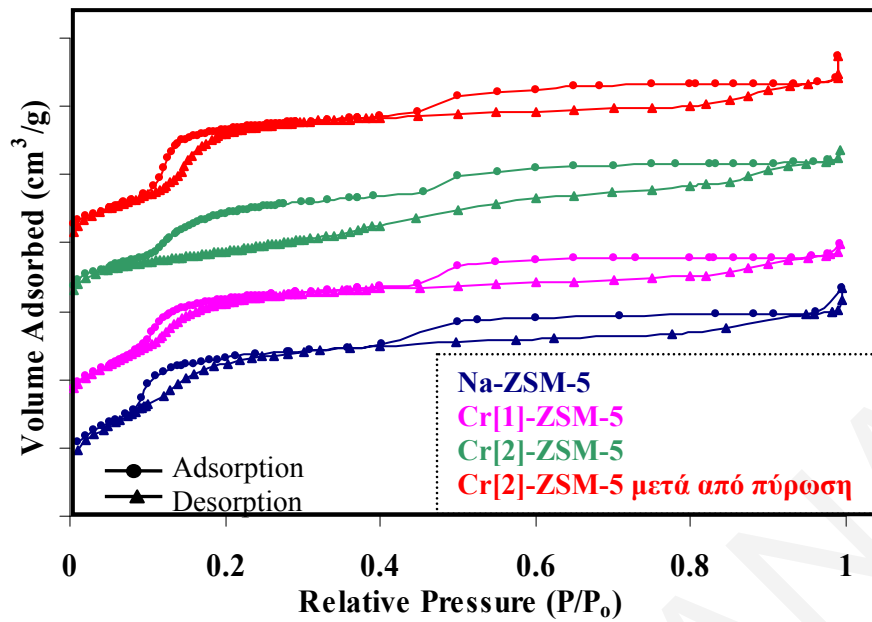
Από τα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης N_2 παρατηρείται ότι το εμβαδό επιφάνειας BET του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 είναι μικρότερο από του Cr[1]-ZSM-5. Στα δείγματα Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120), το ιόν Cr^{3+} είναι μικρό σε μέγεθος το οποίο περιβάλλεται από μόρια νερού ενώ στα δείγματα Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120), το ιόν Cr^{3+} είναι ένα φορτισμένο σύμπλοκο με συγκεκριμένο σχήμα και όγκο, το οποίο περιβάλλεται επίσης από μόρια νερού. Αποτέλεσμα της παρουσίας ογκωδών συμπλόκων στα δείγματα Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) είναι το μερικό φράξιμο των πόρων του ζεολίθου (πιθανή διείδυση στους πόρους ή φράξιμο της εισόδου) και κατά συνέπεια το μειωμένο εμβαδόν επιφάνειας (σχήμα 4.3.24).



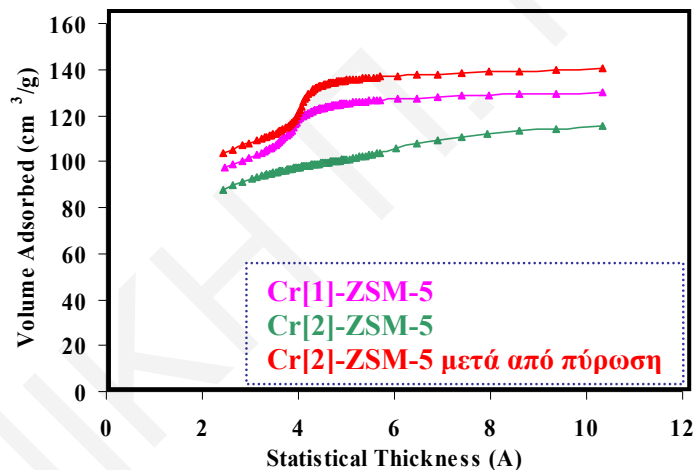
Σχήμα 4.3.24: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων Cr[1]- και Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120, 80).

Η απαργιλλίωση που προκαλείται από τα σύμπλοκα $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ λόγω του χαμηλού pH του διαλύματος σε συνδυασμό με τη μεγάλη ποσότητα μοριακού νερού, προκαλούν παραμόρφωση στο σχήμα της ισοθέμου του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) όπως παρουσιάζεται στο *σχήμα 4.3.25*. Η παραμόρφωση του σχήματος της ισοθέμου προσρόφησης οφείλεται σε μεγαλύτερο βαθμό στη μεγάλη ποσότητα νερού στη δομή του ζεόλιθου παρά στην απαργιλλίωση. Το γεγονός αυτό διαπιστώνεται από την απουσία της παραμόρφωσης της ισοθέμου του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από πύρωση του και αφαίρεση της περίσσειας των μορίων νερού από τη δομή του ζεόλιθου (*σχήμα 4.3.25*).

Οι ισόθεμες προσρόφησης των δειγμάτων αντανακλώνται στις γραφικές t-plot που φαίνονται στο *σχήμα 4.3.26*, από τις οποίες διαγράφεται ο μικροπορώδης χαρακτήρας των δειγμάτων.



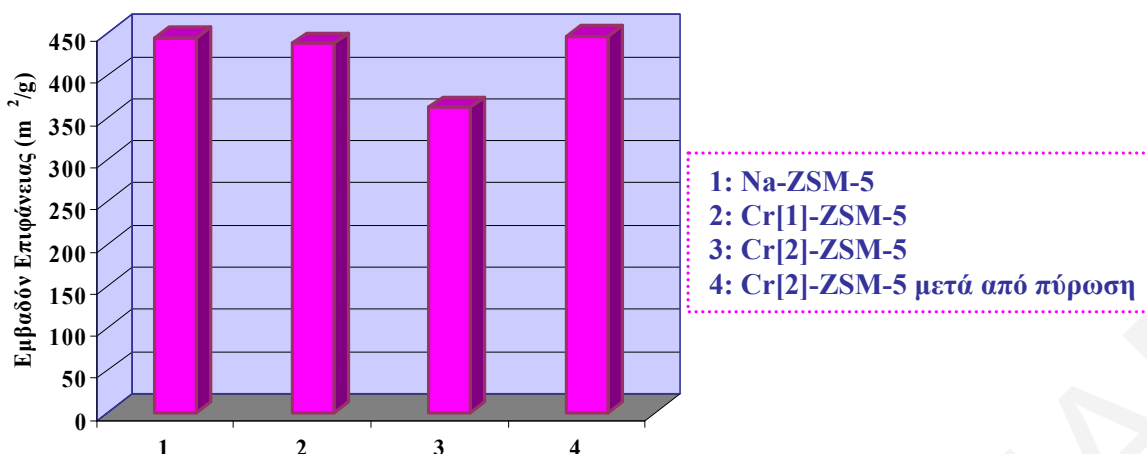
Σχήμα 4.3.25: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 των δειγμάτων Na-, Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 μετά από πύρωση.



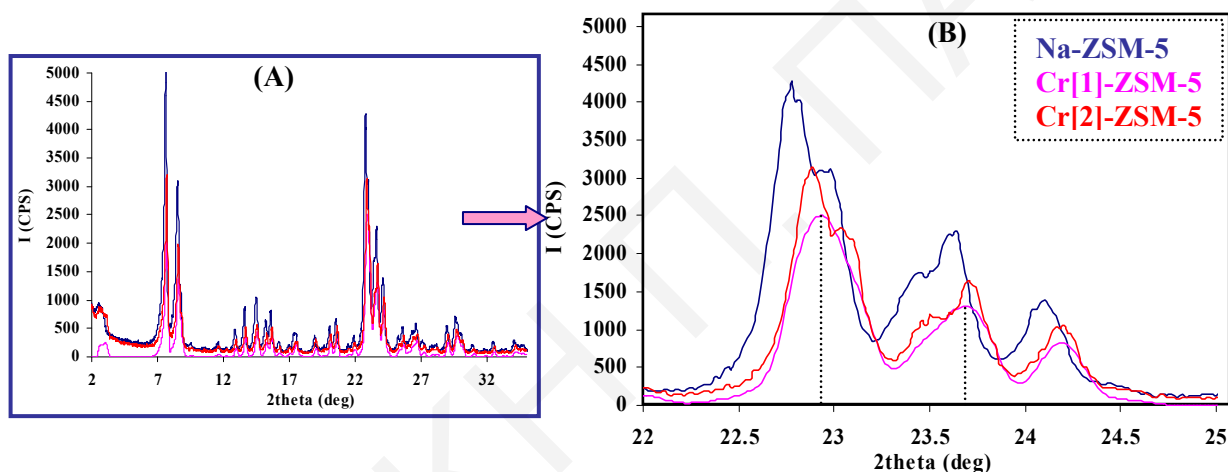
Σχήμα 4.3.26: Γραφικές t-plot των δειγμάτων Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 μετά από πύρωση.

Μετά από πύρωση του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120), το εμβαδόν επιφάνειας επανέρχεται στις αρχικές του τιμές αφού τα σύμπλοκα διασπώνται και μεγάλη ποσότητα νερού αφαιρείται (*σχήμα 4.3.27*).

Μετά την ανταλλαγή των ιόντων $Cr^{3+}[1]$ και $Cr^{3+}[2]$, τα δείγματα παραμένουν κρυσταλλικά όπως και με την ανταλλαγή των υπόλοιπων ιόντων (*σχήμα 4.3.28 (A)*). Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, στο δείγμα Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80) οι διπλές κορυφές μεταξύ 22-24^ο μετατρέπονται σε απλές. Το γεγονός ότι αυτό δεν παρατηρείται στο δείγμα Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80) ενισχύει τη διαφορετική ένταξη στις δύο περιπτώσεις λόγω παρουσίας διαφορετικών συμπλόκων (*σχήμα 4.3.28 (B)*).



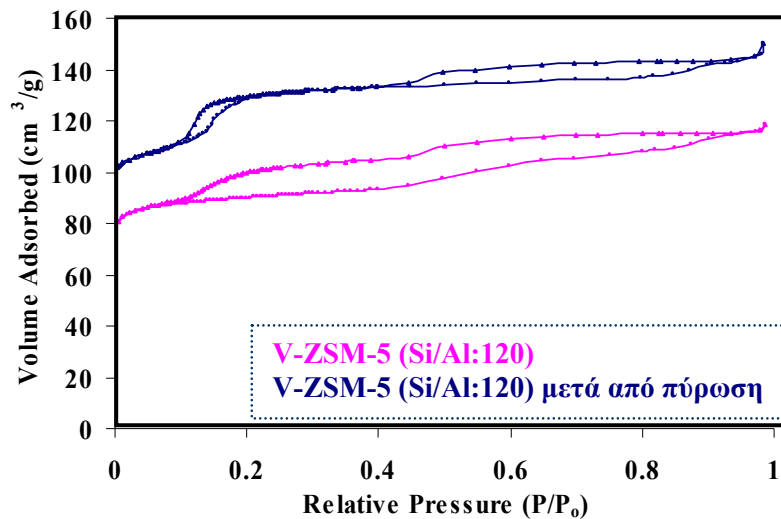
Σχήμα 4.3.27: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων Na-, Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του δείγματος Cr[2]-ZSM-5 μετά από πύρωση.



Σχήμα 4.3.28: (A) Φάσματα XRD των δειγμάτων Na-, Cr[1]-, Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 80) και (B) μεγέθυνσή τους στην περιοχή 22-25^ο.

Τα δείγματα V-ZSM-5 εμφανίζουν αρκετά παρόμοια χαρακτηριστικά με τα δείγματα Cr[2]-ZSM-5. Όπως έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος το πρότυπο διάλυμα των ιόντων V⁵⁺ λήφθηκε με την παρουσία θειϊκού οξέος με αποτέλεσμα το πολύ χαμηλό pH του διαλύματος. Επίσης, στο διάλυμα των ιόντων V⁵⁺ αυτά βρίσκονται υπό τη μορφή ένυδρων πολυοξοβαναδικών συμπλόκων (VO₃⁻). Το χαμηλό pH του διαλύματος των ιόντων V⁵⁺ προκαλεί τη μερική απαργιλίωση του δείγματος και σε συνδυασμό με την περίσσεια του μοριακού νερού λόγω της παρουσίας των πολυοξοβαναδικών συμπλόκων η δομή του ζεόλιθου επηρεάζεται.

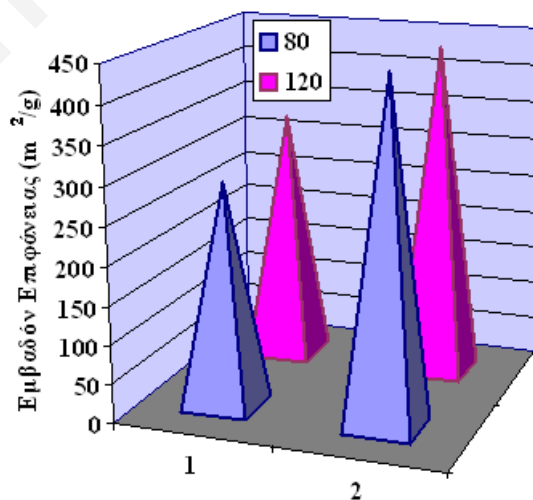
Σημαντική επίδραση παρατηρείται στις ροφητικές ιδιότητες του δείγματος V-ZSM-5 (Si/Al: 120) με την παραμόρφωση της ισοθέρμου προσρόφησης του (σχήμα 4.3.29).



Σχήμα 4.3.29: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων V-ZSM-5 (Si/Al: 120) πριν και μετά από πύρωση.

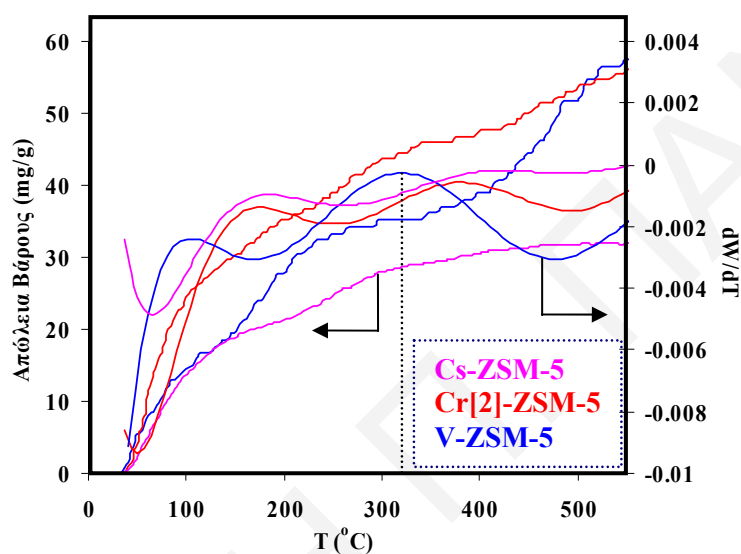
Όπως στην περίπτωση του Cr[2]-ZSM-5 (Si/Al: 120) έτσι και στο δείγμα V-ZSM-5(Si/Al: 120), η παραμόρφωση του σχήματος της ισοθέρμου προσρόφησης οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ποσότητα νερού στη δομή του ζεόλιθου λόγω του σχηματισμού των συμπλόκων παρά στην απαργιλλίωση. Αυτό επιβεβαιώνεται από την απουσία της παραμόρφωσης της ισοθέρμου του δείγματος μετά από πύρωσή του, διάσπαση των συμπλόκων και κατά συνέπεια αφαίρεση της περίσσειας των μορίων νερού από τη δομή του ζεόλιθου.

Ο σχηματισμός των συμπλόκων στη δομή του V-ZSM-5 προκαλεί επίσης μείωση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων λόγω του ότι κλείνουν οι πόροι ενώ με πύρωσή του το εμβαδόν αυξάνεται αφού τα σύμπλοκα διασπώνται (*σχήμα 4.3.30*).

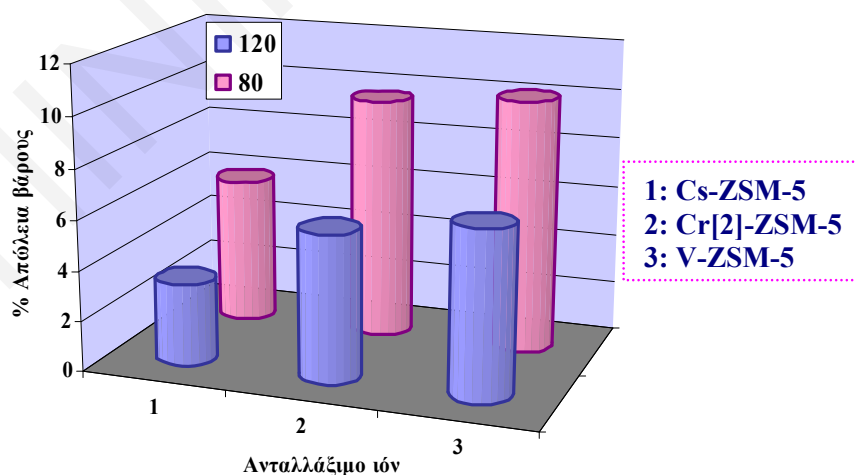


Σχήμα 4.3.30: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων V-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) πριν και μετά από πύρωση.

Η μεγάλη ποσότητα των μορίων νερού στη δομή του δείγματος V-ZSM-5, διαπιστώνεται από τη μεγάλη απώλεια βάρους κατά τη θερμική μέθοδο TGA (σχήματα 4.3.31-32). Από τα διαγράμματα του σχήματος 4.3.31 και το σχήμα 4.3.32 παρατηρείται ότι τα δείγματα Cr[2]- και V-ZSM-5, σε σύγκριση με το δείγμα Cs-ZSM-5 στο οποίο τα ιόντα δεν δημιουργούν σύμπλοκα, η απώλεια βάρους είναι πολύ μεγαλύτερη. Η απώλεια αυτή οφείλεται στην αφαίρεση νερού αλλά και στη διάσπαση του συμπλόκου με αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος. Συγκεκριμένα, στο δείγμα V-ZSM-5 η απώλεια γύρω στους 300°C είναι αρκετά έντονη και αντιστοιχεί στη διάσπαση των πολυξοβαναδικών συμπλόκων.



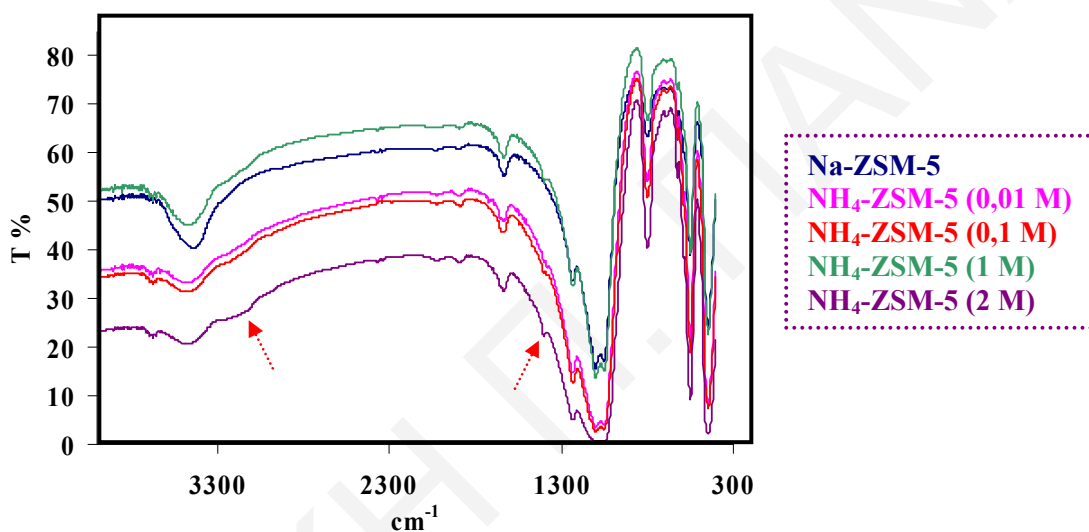
Σχήμα 4.3.31: Συγκριτικό διάγραμμα του TGA και της παραγώγου TGA των δειγμάτων Cs-, Cr[2]- και V-ZSM-5 (Si/Al: 120).



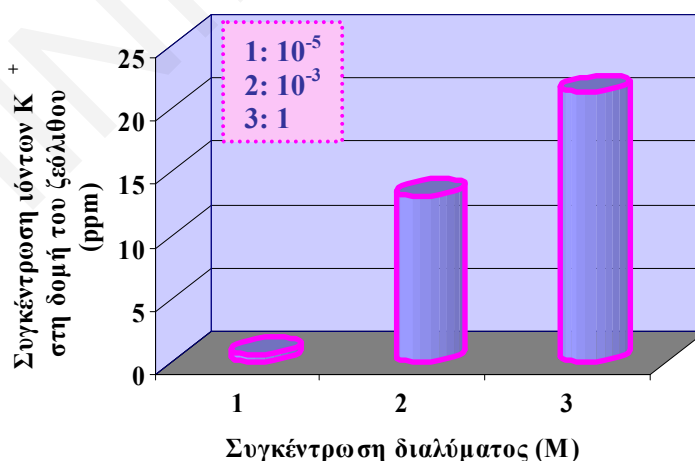
Σχήμα 4.3.32: Συγκριτικό διάγραμμα της απώλειας βάρους των δειγμάτων Cs-, Cr[2]- και V-ZSM-5 (Si/Al: 120) από τα αποτελέσματα TGA.

4.3.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής

Η συγκέντρωση του διαλύματος ιονανταλλαγής επηρεάζει τις ροφητικές και επιφανειακές ιδιότητες των ζεολιθικών δειγμάτων. Στην περίπτωση των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 στα φάσματα FTIR, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων NH₄⁺, οι κορυφές που οφείλονται σε αυτά (3170 και 1410 cm⁻¹ λόγω έκτασης και κάμψης του N-H αντίστοιχα) γίνονται πιο έντονες (σχήμα 4.3.33)⁹. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού, με αύξηση της συγκέντρωσης στο διάλυμα ιονανταλλαγής η παρουσία των ιόντων είναι μεγαλύτερη (σχήμα 4.3.34) με αποτέλεσμα να δεσμεύονται περισσότερα ιόντα στη δομή του ζεόλιθου.



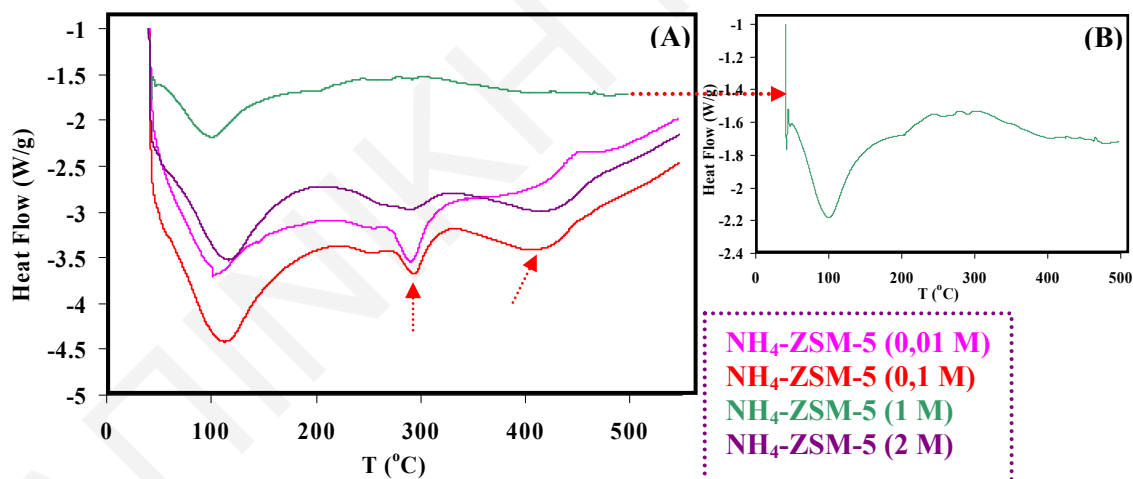
Σχήμα 4.3.33: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) του οποίου η ιονανταλλαγή έγινε με διάλυμα ιόντων NH₄⁺ 0,01, 0,1, 1 και 2M.



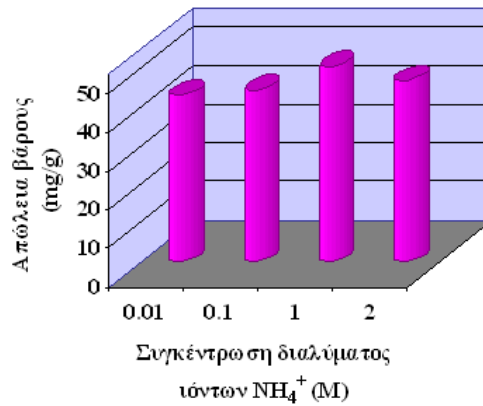
Σχήμα 4.3.34: Η συγκέντρωση των ιόντων K⁺ από αποτελέσματα της τεχνικής ICP-MS των δειγμάτων K-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από ιονανταλλαγή τους με διαλύματα συγκέντρωσης K⁺: 10⁻⁵, 10⁻³, και 1 M.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα αποτελέσματα της θερμικής μεθόδου DSC των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 του *σχήματος 4.3.35*, τα οποία εμφανίζουν ενδόθερμες κορυφές λόγω της απώλειας μορίων νερού και της διάσπασης των ιόντων NH₄⁺ (~ 100, 300 και 400°C)²⁵. Με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής παρατηρείται ότι η ένταση των ενδόθερμων κορυφών μειώνεται λόγω της αύξησης της ιοντικής ισχύος. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ύπαρξη περισσότερων ανταγωνιστικών ιόντων (Cl⁻) τα οποία εμποδίζουν τα ιόντα NH₄⁺ να εισέλθουν στο πορώδες σύστημα του ζεόλιθου, παραμένουν στην επιφάνεια (όπως επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα FTIR) και διασπώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Διαπιστώνεται δηλαδή ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής στην περίπτωση των ιόντων NH₄⁺, εισχωρούν λιγότερα ιόντα στους πόρους του ζεόλιθου ενώ περισσότερα δεσμεύονται στην επιφάνειά του.

Επίσης, χρησιμοποιώντας διάλυμα ιονανταλλαγής μικρότερης συγκέντρωσης άρα με αύξηση της διείσδυσης των ιόντων NH₄⁺, περισσότερα μόρια νερού μπλοκάρονται στους πόρους με ισχυρότερη δέσμευση στη δομή του ζεόλιθου. Επομένως, με αύξηση της θερμοκρασίας τα δείγματα NH₄-ZSM-5 κατά τις θερμικές μεθόδους, δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην απώλεια βάρους τους (*σχήμα 4.3.36*) όμως η θερμοκρασία διάσπασης των ιόντων NH₄⁺ ή αφαίρεσης των μορίων νερού είναι διαφορετική (*σχήμα 4.3.35*).

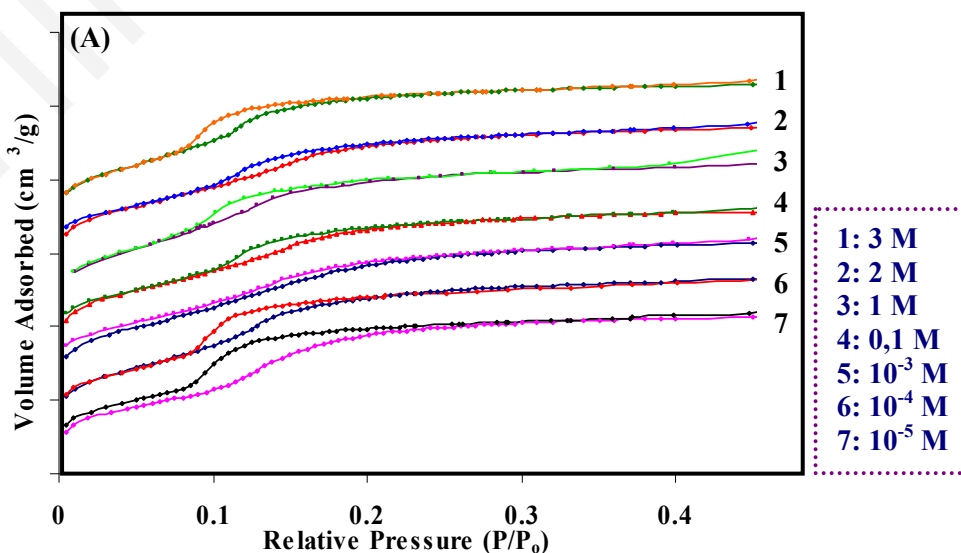


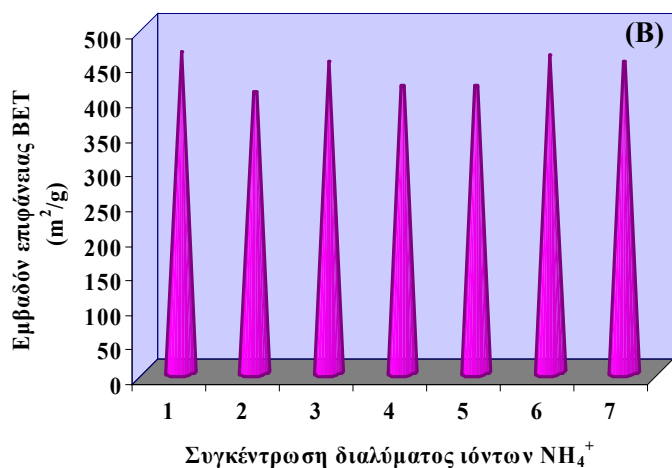
Σχήμα 4.3.35: (A) Διαγράμματα DSC των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) στα οποία η ιονανταλλαγή έγινε με διάλυμα ιόντων NH₄⁺ 0,01, 0,1, 1 και 2M και (B) μεγέθυνση του διαγράμματος DSC του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από ιονανταλλαγή με διάλυμα συγκέντρωσης 1 M.



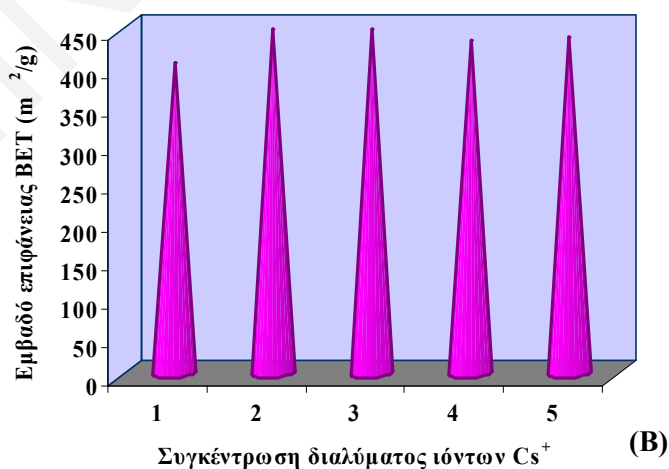
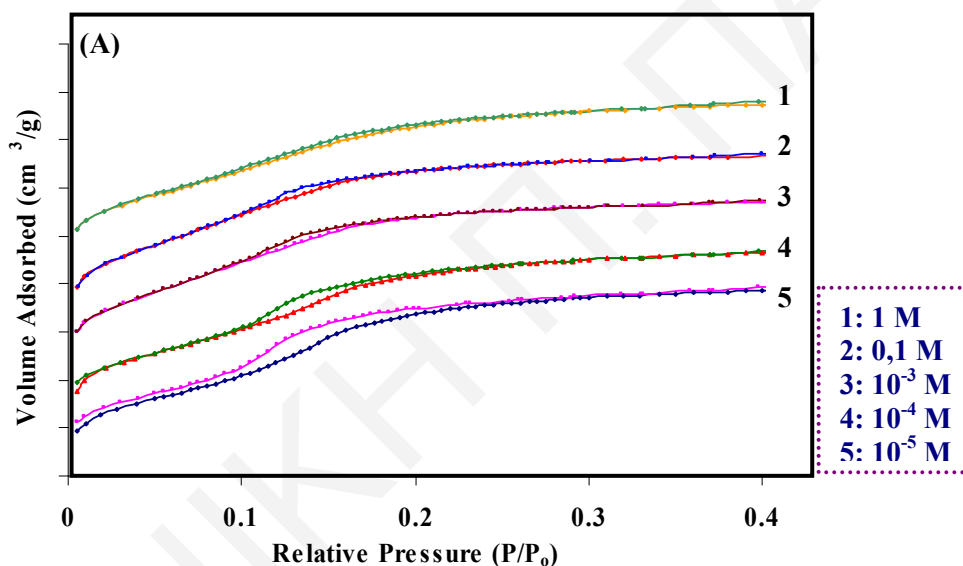
Σχήμα 4.3.36: Συγκριτικό διάγραμμα της απώλειας βάρους των δειγμάτων $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Si/Al: 120) στα οποία η ιονανταλλαγή έγινε με διάλυμα ιόντων NH_4^+ 0,01, 0,1, 1 και 2M από τα αποτελέσματα της θερμικής μεθόδου TGA.

Η διαφορετική ένταξη των ιόντων με αλλαγή της συγκέντρωσης του διαλύματος ιονανταλλαγής επιβεβαιώνεται επίσης από την επίδραση στις ροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων. Συγκεκριμένα, με χρήση διαλυμάτων ιονανταλλαγής με διαφορετικές συγκεντρώσεις παρατηρείται αλλαγή στην παρουσία, στο σχήμα και στη θέση του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις των δειγμάτων M-ZSM-5 (Si/Al: 120) (M: ανταλλαξιμο ιόν) κατά την ισοθερμική προσρόφηση N_2 των δειγμάτων (*σχήματα 4.3.37 (A), 4.3.38 (A)*). Αυτό συμβαίνει αφού η ανταλλαγή ιόντων διαφορετικής συγκέντρωσης επηρεάζει την ένταξή τους στη δομή του ζεόλιθου με αποτέλεσμα την πρόκληση διαφορετικών τοπικών αλλαγών στο σχήμα του πόρου με τις οποίες σχετίζεται ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις³⁴⁻³⁶. Το εμβαδό επιφάνειας των δειγμάτων εντούτοις, δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκέντρωση του διαλύματος ιονανταλλαγής (*σχήματα 4.3.37 (B), 4.3.38 (B)*).



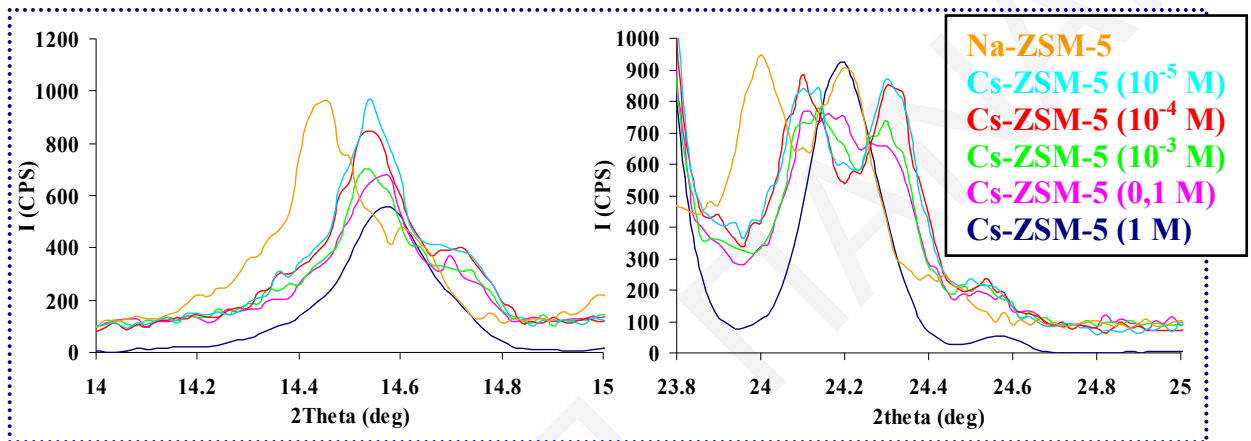


Σχήμα 4.3.37: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂ και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ συγκεντρώσεων από 10⁻⁵ έως 3 M.



Σχήμα 4.3.38: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂ και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων Cs⁺ συγκεντρώσεων από 10⁻⁵ έως 1 M.

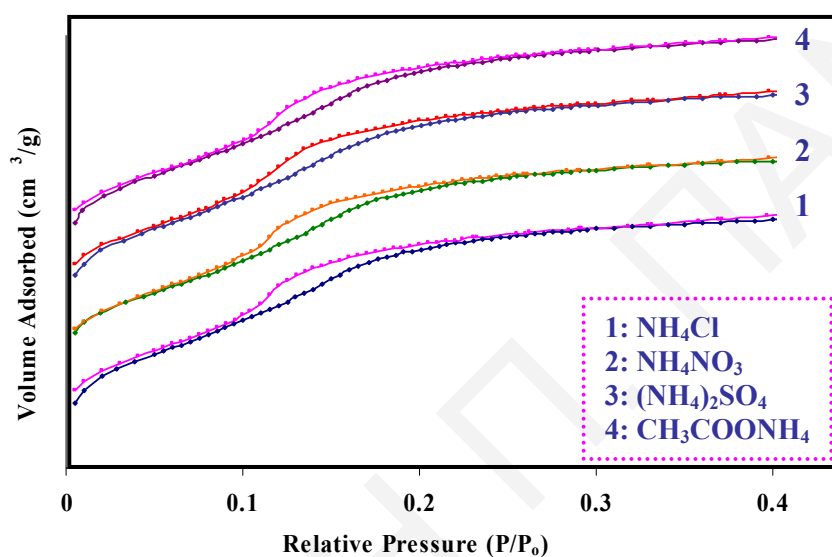
Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.3.2 (σχήμα 4.3.17), η φύση του ανταλλάξιμου ιόντος προκαλεί μικρή αλλοίωση στη δομή των δειγμάτων η οποία είναι πιο εμφανής σε κάποια δείγματα μεταξύ των οποίων και τα δείγματα Cs-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120). Η επίδραση στη δομή των δειγμάτων επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του διαλύματος των ιόντων ανταλλαγής. Όπως παρατηρείται από τα φάσματα XRD των δειγμάτων Cs-ZSM-5 (σχήμα 4.3.39) οι κορυφές γύρω στις 14,5° και 24,2° από διπλές μετατρέπονται σε απλές σταδιακά με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος των ιόντων Cs⁺ δηλαδή η συμμετρία του ζεόλιθου μετατρέπεται σταδιακά από μονοκλινική σε ορθορομβική^{27,29-32}.



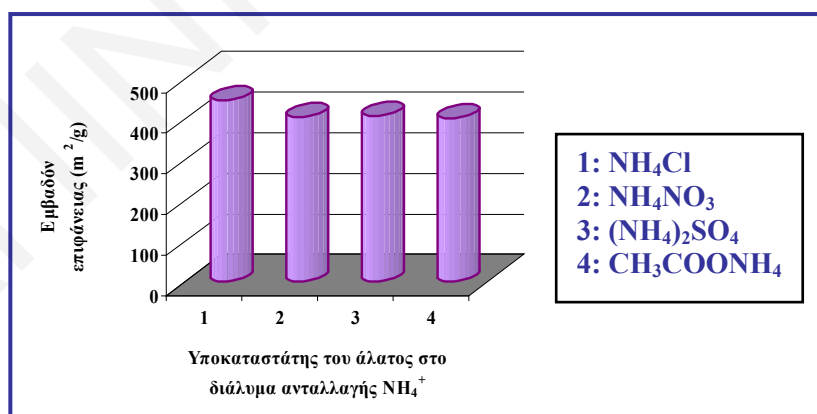
Σχήμα 4.3.39: Φάσματα XRD (μεγέθυνση) των δειγμάτων Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων Cs⁺ συγκεντρώσεων από 10⁻⁵ έως 1 M.

4.3.4 Επίδραση του υποκαταστάτη του άλατος που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής

Ο υποκαταστάτης του άλατος NH_4^+ που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής, δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των ζεολίθων. Συγκεκριμένα, παρατηρώντας τα αποτελέσματα των ισοθέρων προσρόφησης N_2 των δειγμάτων $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (σχήμα 4.3.40), διαπιστώνεται ότι οι ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων δεν μεταβάλλονται με τη χρήση διαφορετικού άλατος για τη λήψη των ιόντων NH_4^+ . Παρατηρείται ότι ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις διατηρεί το σχήμα του και το εμβαδό επιφάνειας των δειγμάτων παραμένει σχεδόν σταθερό (σχήμα 4.3.41).

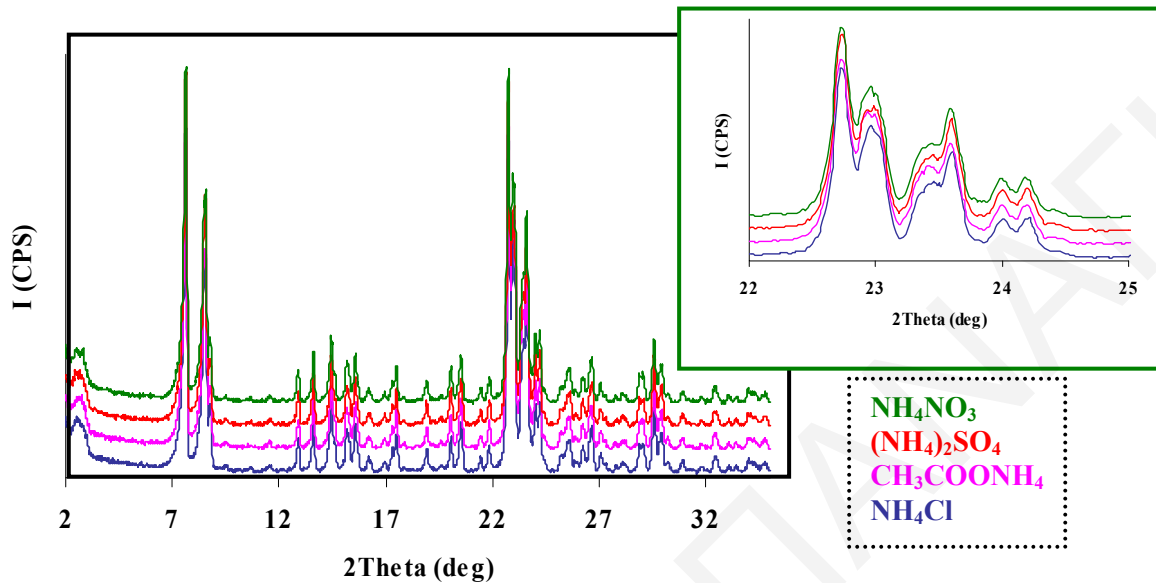


Σχήμα 4.3.40: Ισόθερες προσρόφησης N_2 των δειγμάτων $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH_4^+ από άλατα 1: NH_4Cl , 2: NH_4NO_3 , 3: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 4: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.



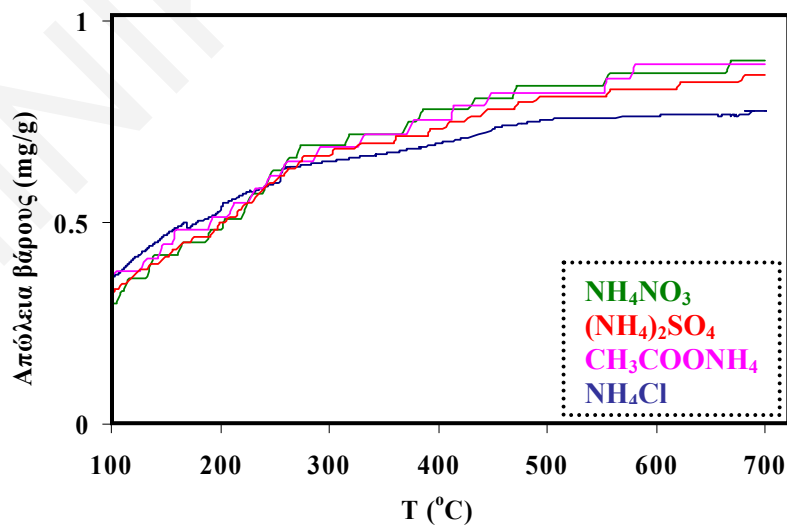
Σχήμα 4.3.41: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET των δειγμάτων $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH_4^+ από άλατα 1: NH_4Cl , 2: NH_4NO_3 , 3: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 4: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Επίσης, ο υποκαταστάτης του άλατος από το οποίο θα ληφθούν τα ανταλλάξιμα ιόντα, δεν επηρεάζει τη δομή του ζεόλιθου NH₄-ZSM-5 όπως διαπιστώθηκε από τα φάσματα XRD τα οποία δεν παρουσίασαν διαφορές (σχήμα 4.3.42)^{1,3,9,16,19,21-24,31,33,51-54}.



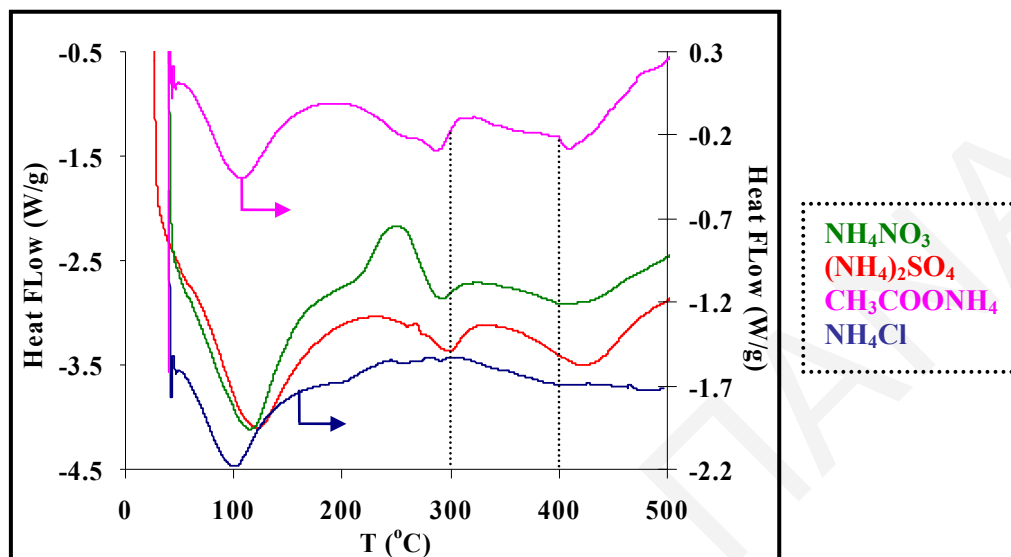
Σχήμα 4.3.42: Φάσματα XRD των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄ και NH₄Cl.

Από τη μέθοδο TGA, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η απώλεια βάρους των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 δεν επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του άλατος που θα χρησιμοποιηθεί (σχήμα 4.3.43).



Σχήμα 4.3.43: Διαγράμματα TGA των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄ και NH₄Cl.

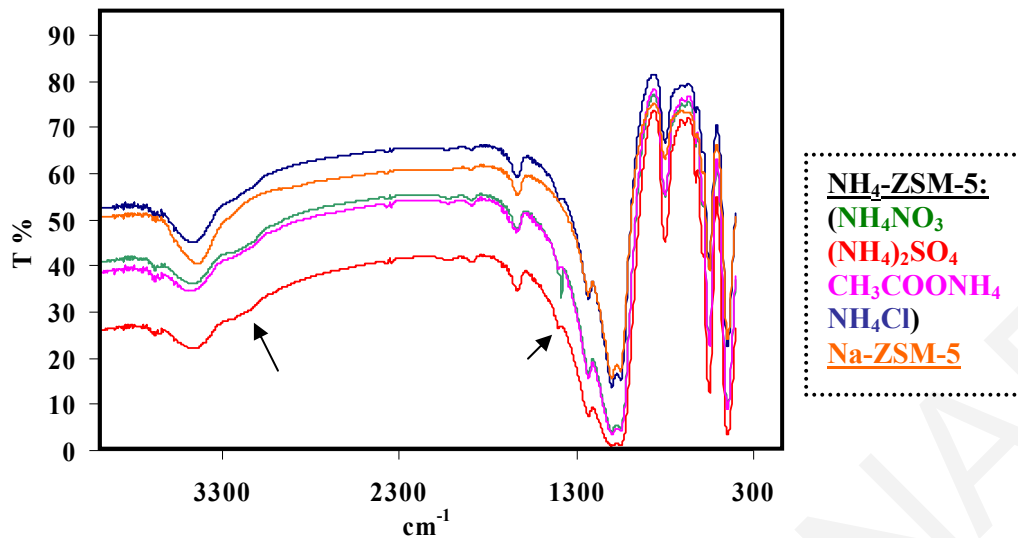
Κατά τη θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC), οι ενδόθερμες μεταβολές που εμφανίζουν τα δείγματα με αύξηση της θερμοκρασίας δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Στα δείγματα, παρατηρούνται ενδόθερμες μεταβολές γύρω στους 300 και 400°C λόγω της διάσπασης των ιόντων NH_4^+ αλλά και της απώλειας ισχυρά δεσμευμένου νερού (σχήμα 4.3.44)²⁵.



Σχήμα 4.3.44: Διαγράμματα DSC των δειγμάτων $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH_4^+ από άλατα: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ και NH_4Cl .

Όπως και από τις προηγούμενες μεθόδους έτσι και στην περίπτωση της τεχνικής FTIR διαπιστώνεται ότι η χρήση άλατος για τη λήψη των ιόντων NH_4^+ με διαφορετικό υποκαταστάτη δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των δειγμάτων⁹.

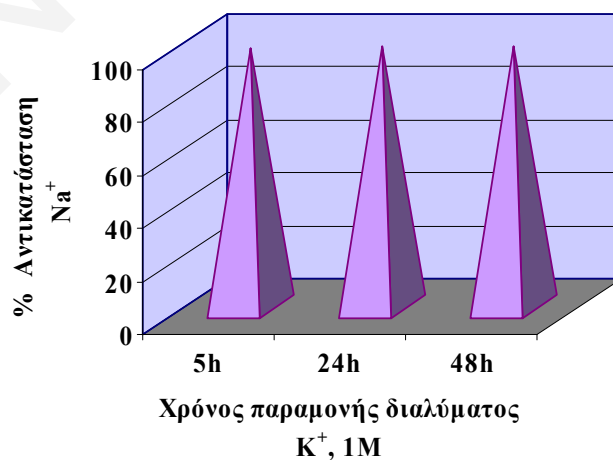
Στο *σχήμα 4.3.45* παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των δειγμάτων $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ από τα οποία φαίνεται ότι ανεξάρτητα από το άλας που θα χρησιμοποιηθεί, η ένταση των κορυφών λόγω των ιόντων NH_4^+ (3178 και 1410 cm^{-1}) δεν διαφέρει άρα η ποσότητα των ιόντων NH_4^+ είναι ίδια σε όλα τα δείγματα. Η κορυφή γύρω στους 1384 cm^{-1} που εμφανίζει το δείγμα $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ που λήφθηκε μετά από ιονανταλλαγή με διάλυμα NH_4NO_3 οφείλεται πιθανόν σε υπολείμματα NO_3^- ιόντων.



Σχήμα 4.3.45: Φάσματα FTIR των δειγμάτων NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή χρησιμοποιώντας διαλύματα ιόντων NH₄⁺ από άλατα: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄ και NH₄Cl και του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120).

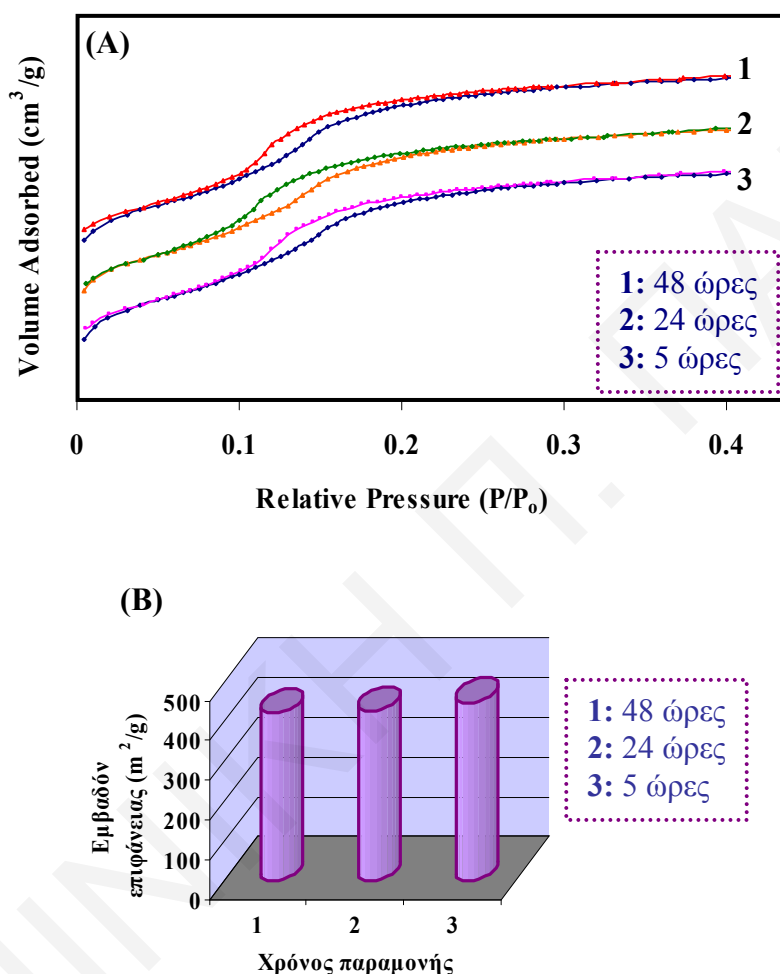
4.3.5 Επίδραση του χρόνου παραμονής του ζεόλιθου με το διάλυμα ιονανταλλαγής

Ο χρόνος παραμονής του ζεόλιθου με το διάλυμα ιονανταλλαγής αποδείχτηκε ότι δεν επηρεάζει τις ιδιότητες των δειγμάτων. Από αποτελέσματα της τεχνικής ICP-MS διαπιστώθηκε ότι με χρόνο παραμονής 5, 24 και 48 ώρες η αντικατάσταση των ιόντων Na⁺ δεν αλλάζει (σχήμα 4.3.46). Συγκεκριμένα, με προσθήκη του ζεόλιθου Na-ZSM-5 σε διάλυμα ιόντων K⁺ 1M, για 5, 24 και 48 ώρες δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στη συγκέντρωση των ιόντων K⁺ και Na⁺ και η αντικατάσταση που επιτεύχθηκε από τις πρώτες 5 ώρες, διατηρήθηκε μέχρι και τις 48.



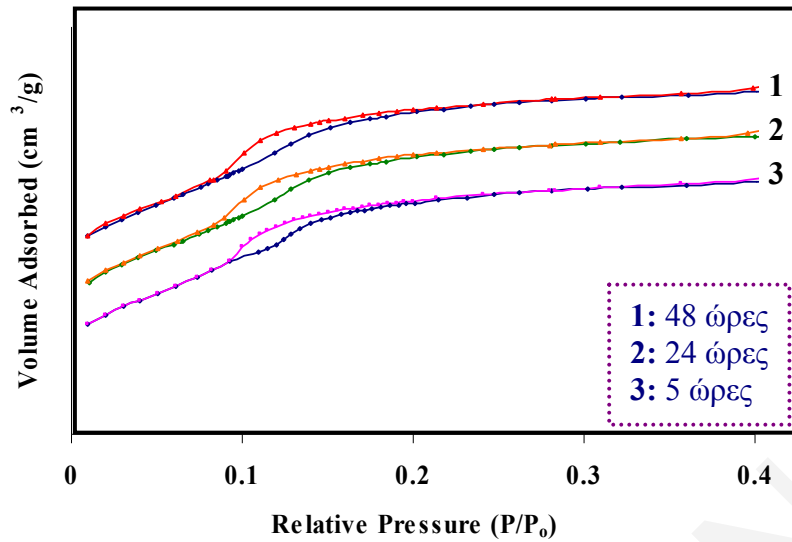
Σχήμα 4.3.46: Η % αντικατάσταση ιόντων Na⁺ από αποτελέσματα της τεχνικής ICP-MS κατά την ιονανταλλαγή του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) με διάλυμα K⁺ 1 M και χρόνο παραμονής 5, 24 και 48 ώρες.

Η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της τεχνικής ICP-MS διαπιστώνεται επίσης από τη διατήρηση των ροφητικών ιδιοτήτων των ζεολίθων κατά την ισοθερμική προσρόφηση N_2 με αλλαγή του χρόνου παραμονής κατά την ιονανταλλαγή. Συγκεκριμένα, στο *σχήμα 4.3.47* φαίνεται η διατήρηση της τιμής του εμβαδού επιφάνειας και του σχήματος της ισοθέριμου προσρόφησης του δείγματος αλλά κυρίως του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις ο οποίος δεικνύει τη σταθερότητα στη δομή του ζεολίθου και τις αλληλεπιδράσεις της προσροφημένης φάσης με τα τοιχώματα των πόρων.

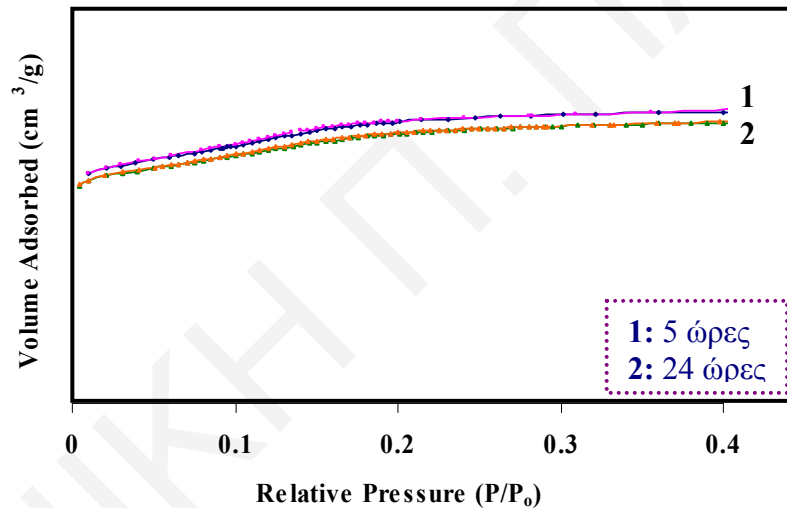


Σχήμα 4.3.47: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N_2 και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων Cu^{2+} -ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από χρόνο παραμονής 5, 24 και 48 ώρες.

Η σταθερότητα αυτή στις ιδιότητες των ζεολίθων φαίνεται και στα *σχήματα 4.3.48* και *4.3.49* όπου στο πρώτο σχήμα παρατηρείται και πάλι η διατήρηση του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις με αλλαγή του χρόνου παραμονής κατά την ιονανταλλαγή για τη λήψη του δείγματος NH_4^+ -ZSM-5 (Si/Al: 120) ενώ στο δεύτερο σχήμα παρατηρείται η διατήρηση του σχήματος της ισοθέριμου του δείγματος Cs^+ -ZSM-5 (Si/Al: 120) χωρίς την παρουσία βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.



Σχήμα 4.3.48: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων NH₄⁺-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από χρόνο παραμονής 5, 24 και 48 ώρες.



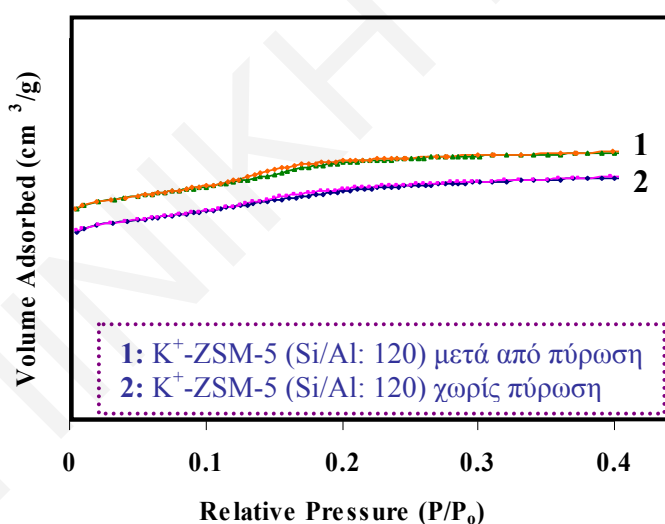
Σχήμα 4.3.49: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Cs⁺-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από χρόνο παραμονής 5, και 24 ώρες.

4.4 Επίδραση των διαδικασιών πύρωσης στα δείγματα των ζεολίθων

Όπως έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος, πριν από τη διαδικασία ιονανταλλαγής ο ζεόλιθος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) πυρώνεται στους 400°C για 4h ενώ ο ζεόλιθος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) πυρώνεται στους 400°C για 8h. Για περαιτέρω διερεύνηση των διαδικασιών πύρωσης τα υπό μελέτη δείγματα εξεταστήκαν με διαφορετικές διαδικασίες πύρωσης για έλεγχο της επίδρασης της πύρωσης στις ιδιότητες των δειγμάτων.

Μια από τις διαδικασίες που διερευνήθηκαν ήταν η πύρωση των δειγμάτων μετά την ιονανταλλαγή για 3h στους 550°C. Οι ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al:80) δεν επηρεάζονται, ενώ οι επιφανειακές ιδιότητες και των δύο ζεόλιθων Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) επηρεάζονται ελάχιστα λόγω της μήτρας που τυχόν δεν έχει αφαιρεθεί με την πρώτη πύρωση και αφαιρείται με τη δεύτερη.

Στην περίπτωση των δειγμάτων του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al:120) με πύρωση μετά την ιονανταλλαγή παρατηρείται επίδραση στο σχήμα της ισοθέρμου και κυρίως στην ύπαρξη και το σχήμα του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Συγκεκριμένα, παρατηρώντας από το *σχήμα 4.4.1*, φαίνεται ότι ενώ το δείγμα K-ZSM-5 (Si/Al:120) δεν εμφανίζει βρόχο υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, με πύρωση μετά την ιονανταλλαγή παρατηρείται ο σχηματισμός ενός μικρού βρόχου υστέρησης.

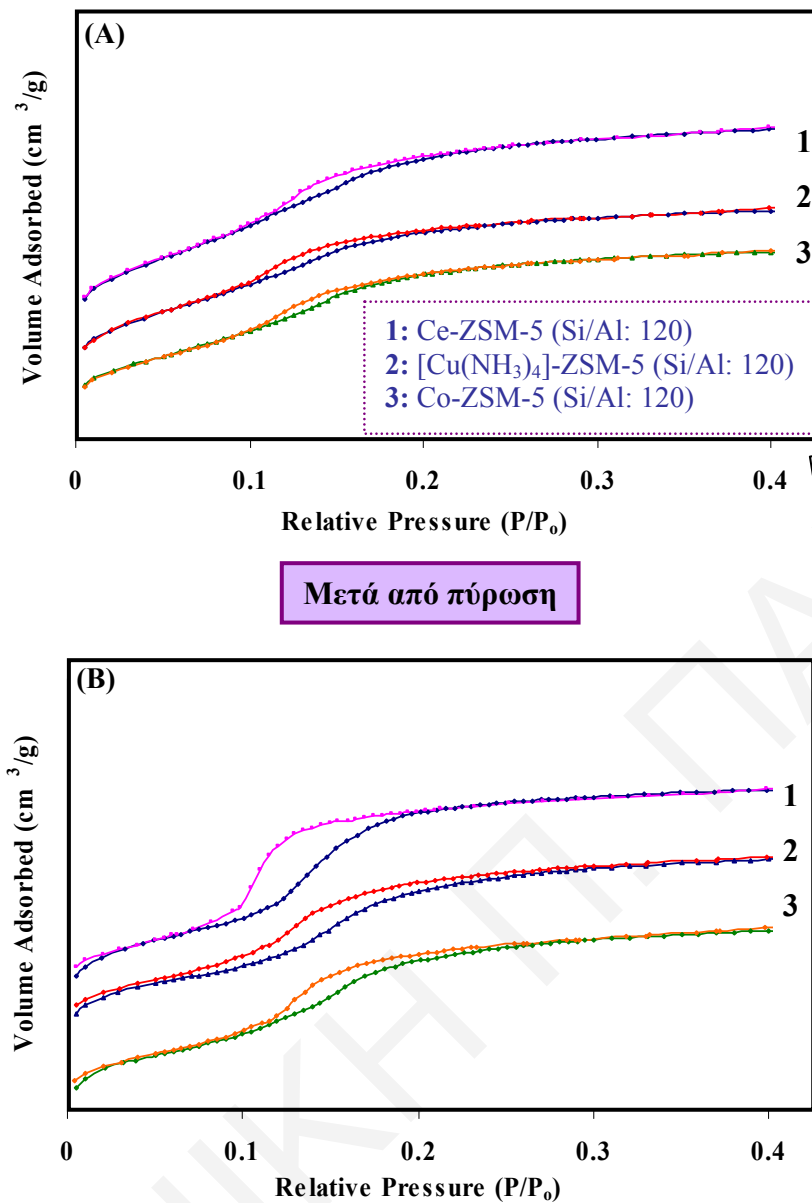


Σχήμα 4.4.1: Ισοθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος K-ZSM-5 (Si/Al:120) με (1) και χωρίς πύρωση (2) μετά την ιονανταλλαγή.

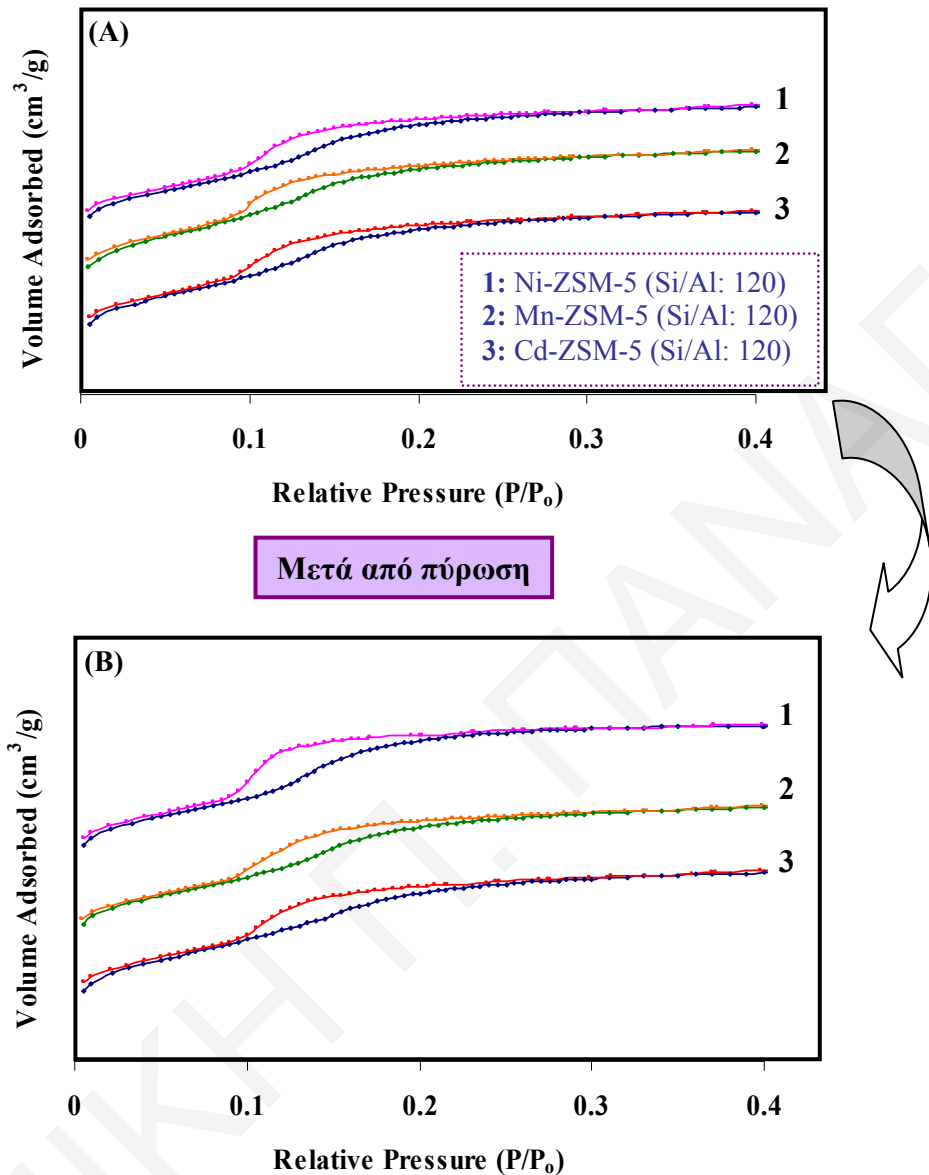
Ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στα δείγματα του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al:120) όπως έχει προαναφερθεί, οφείλεται σε τοπικές αλλαγές στο σχήμα του πόρου και στην αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται και κατ' επέκταση την αλληλεπίδρασή της με τα τοιχώματα των πόρων. Μετά από πύρωση των δειγμάτων είναι αναμενόμενο λόγω της αφαίρεσης κυρίως νερού από τη δομή των δειγμάτων, να συμβαίνουν τοπικές αλλαγές στο σχήμα του πόρου με αποτέλεσμα τη διαφορετική αλληλεπίδραση της προσροφημένης φάσης με τα τοιχώματα των πόρων και κατά συνέπεια αλλαγή στην ύπαρξη και το σχήμα του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις³⁴⁻³⁶.

Πιο έντονη επίδραση στο βρόχο υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις παρουσιάζουν τα δείγματα Co-, [Cu(NH₃)₄]-, Ce-ZSM-5 (Si/Al: 120) τα οποία μετά την ιονανταλλαγή εμφανίζουν μικρό βρόχο υστέρησης και μετά από την πύρωση ο βρόχος γίνεται πολύ έντονος ειδικά στην περίπτωση του δείγματος Ce-ZSM-5 (Si/Al: 120) (*σχήμα 4.4.2*).

Η επίδραση της πύρωσης μετά την ιονανταλλαγή παρατηρείται επίσης στα δείγματα Cd-, Mn- ZSM-5 (Si/Al:120) και κυρίως στο δείγμα Ni- ZSM-5 (Si/Al: 120) (*σχήμα 4.4.3*). Η έντονη αλλαγή στο σχήμα του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στην περίπτωση του δείγματος Ni-ZSM-5 (Si/Al: 120) πιθανόν να οφείλεται στην αφαίρεση του νερού με αποτέλεσμα τη διάσπαση του τετραεδρικού συμπλόκου που δημιουργείται στην περίπτωση του δείγματος μετά από την ανταλλαγή των ιόντων Ni²⁺. Λόγω της διάσπασης των συμπλόκων η διάταξη των ιόντων και των μορίων νερού στη δομή του ζεόλιθου αλλάζει με αποτέλεσμα τη διαφορετική αλληλεπίδραση της προσροφημένης φάσης με τα τοιχώματα των πόρων¹⁹.

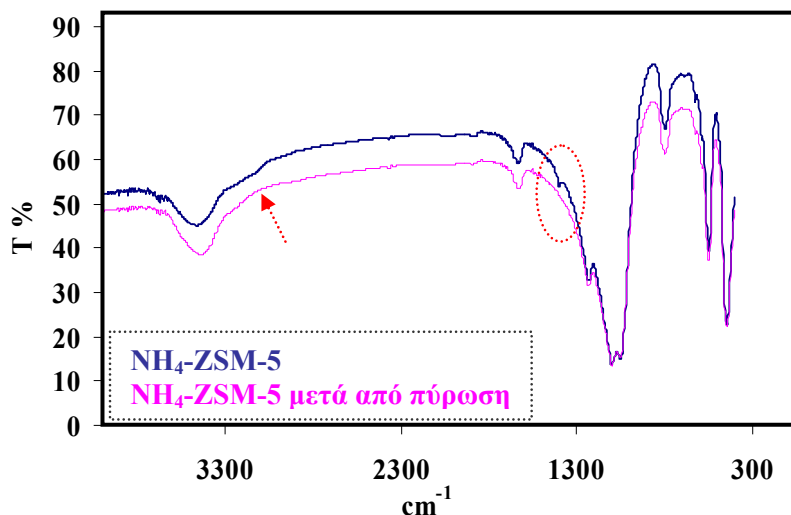


Σχήμα 4.4.2: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 των δειγμάτων Ce-, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ - και Co-ZSM-5 (Si/Al:120) (A) χωρίς πύρωση και (B) με πύρωση μετά την ιονανταλλαγή.



Σχήμα 4.4.3: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Ni-, Mn- και Cd-ZSM-5 (Si/Al:120) (A) χωρίς πύρωση και (B) με πύρωση μετά την ιονανταλλαγή.

Η πύρωση μετά την ιονανταλλαγή εκτός από την αφαίρεση μορίων νερού και την επίδραση στις ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων, επηρεάζει και τις επιφανειακές ιδιότητες μερικών δειγμάτων. Συγκεκριμένα, δείγματα που περιέχουν μόρια που διασπώνται όπως είναι τα μόρια της NH₃ στο δείγμα NH₄-ZSM-5 (σχήμα 4.4.4), μετά από πύρωση οι κορυφές των ιόντων NH₄⁺ στα φάσματα FTIR απουσιάζουν (3200 και 1407 cm⁻¹)⁹.

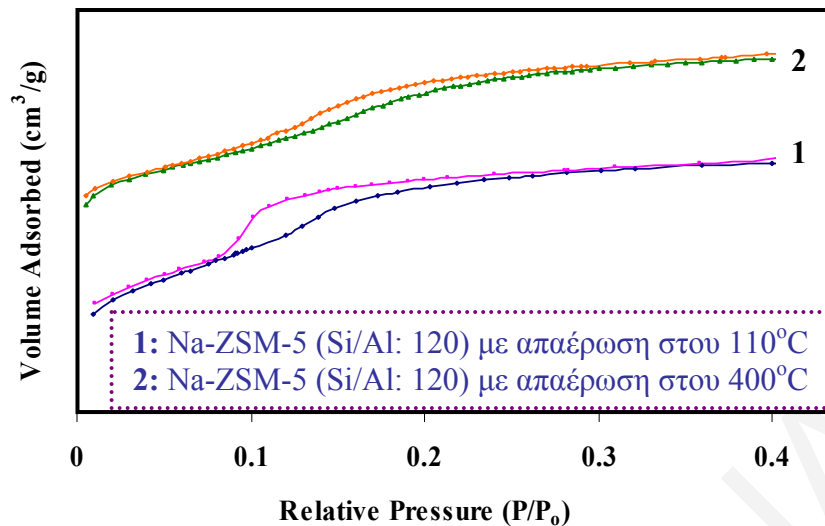


Σχήμα 4.4.4: Φάσματα FTIR του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) με και χωρίς πύρωση μετά την ιονανταλλαγή.

4.5 Επίδραση της θερμοκρασίας απαέρωσης στα δείγματα των ζεολίθων

Η θερμοκρασία απαέρωσης των δειγμάτων πριν από τη διαδικασία της ισοθερμικής προσρόφησης N₂ επηρεάζει τις ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων. Όπως έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος της εργασίας αυτής, πριν από την ισοθερμική προσρόφηση N₂ των δειγμάτων γίνεται απαέρωσή τους στους 110°C για αφαίρεση των επιφανειακών και φυσιοροφημένων μορίων στην επιφάνεια των δειγμάτων ώστε να γίνει η καλύτερη δυνατή προσρόφηση του N₂. Για έλεγχο της επίδρασης της θερμοκρασίας απαέρωσης στις ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων έχει γίνει μελέτη θερμοκρασιών μεγαλύτερων των 110°C.

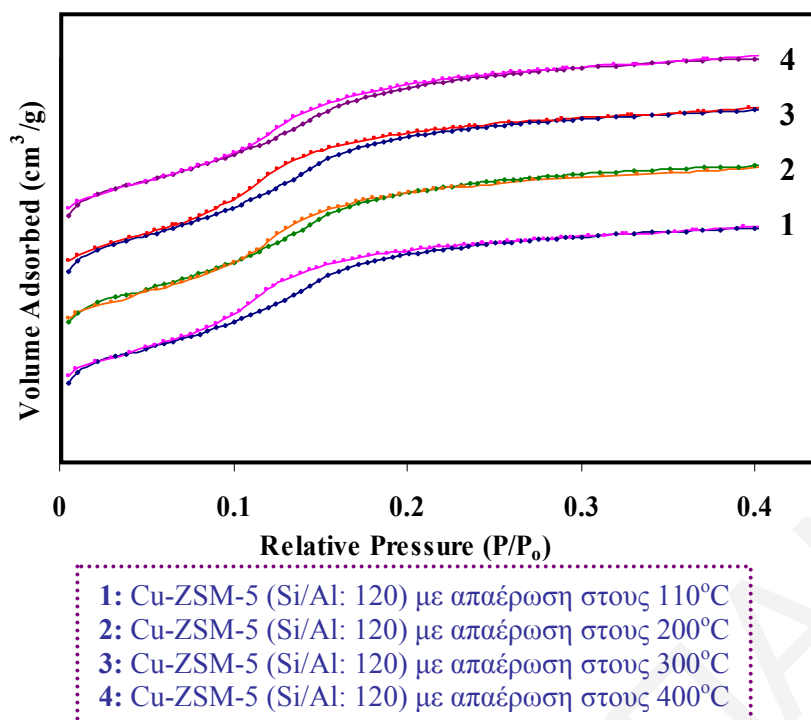
Στο *σχήμα 4.5.1* παρατηρείται ότι ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από απαέρωση στους 400°C σε σύγκριση με τους 110°C, αλλάζει σχήμα και θέση. Η αλλαγή στο σχήμα του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις δικαιολογείται αφού με αύξηση της θερμοκρασίας απαέρωσης αφαιρούνται περισσότερα μόρια νερού τα οποία είναι πιο ισχυρά δεσμευμένα άρα η αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται και κατ' επέκταση την αλληλεπίδρασή της με τα τοιχώματα των πόρων διαφέρει με αποτέλεσμα αυτή την αλλαγή στο σχήμα του βρόχου. Η αλλαγή στη θέση του βρόχου υστέρησης οφείλεται στην αλλαγή της ευκολίας που πραγματοποιείται η φασική μετάπτωση του προσροφημένου υλικού σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.



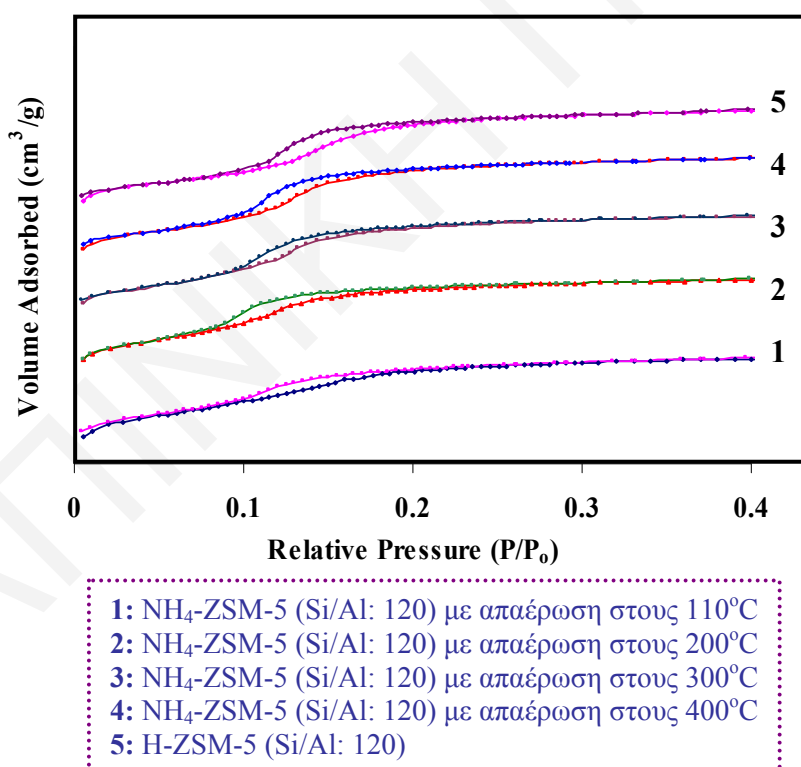
Σχήμα 4.5.1: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) με απαέρωση στους (1) 110°C και στους (2) 400°C.

Στην περίπτωση του δείγματος Cu-ZSM-5 (Si/Al:120) στο **σχήμα 4.5.2** παρατηρείται επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας απαέρωσης στο σχήμα του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Η διαφορετική θερμοκρασία απαέρωσης των δειγμάτων από 110 μέχρι 400°C, προκαλεί και σε αυτή την περίπτωση διαφορετικές τοπικές αλλαγές στο σχήμα του πόρου, διαφορετική αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται και κατ' επέκταση διαφορετική αλληλεπίδραση με τα τοιχώματα των πόρων. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή στις ροφητικές ιδιότητες του δείγματος και την αλλαγή στο σχήμα και τη θέση του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.

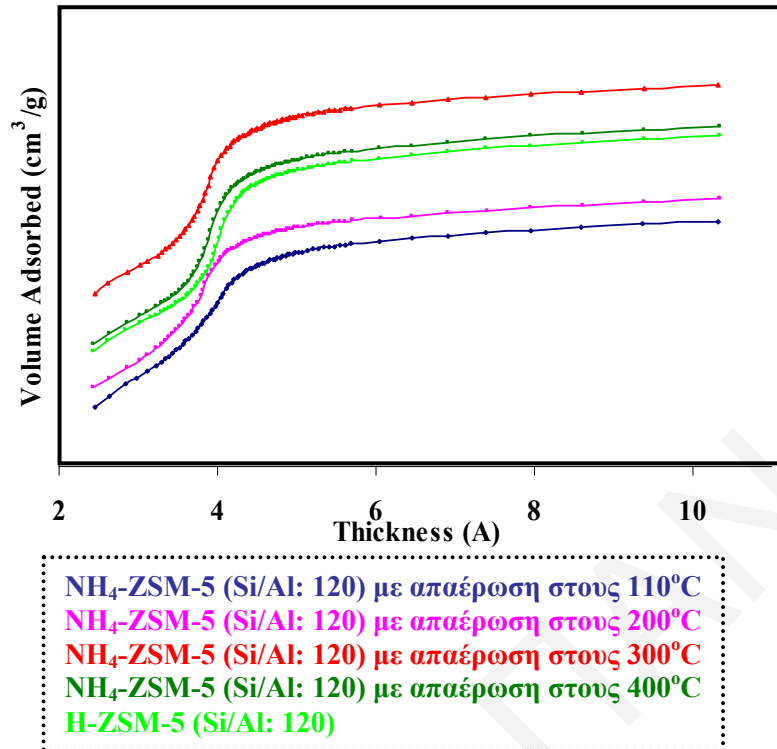
Επίδραση στο σχήμα του βρόχου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις αλλά και γενικά στην ισόθερμο προσρόφησης, παρατηρείται και στην περίπτωση του δείγματος NH_4 -ZSM-5 (Si/Al: 120) με αύξηση της θερμοκρασίας απαέρωσης (**σχήμα 4.5.3**). Στο δείγμα αυτό εκτός από την αφαίρεση νερού από τη δομή του ζεόλιθου παρατηρείται και διάσπαση των ιόντων NH_4^+ προς H^+ η οποία οδηγεί σε μετατροπή του δείγματος NH_4 -ZSM-5 (Si/Al: 120) στο δείγμα H-ZSM-5 (Si/Al: 120). Η διάσπαση των ιόντων NH_4^+ προς H^+ και η μετατροπή του NH_4 -ZSM-5 (Si/Al: 120) στο δείγμα H-ZSM-5 (Si/Al: 120) διαπιστώνεται από την ομοιότητα των ισόθερων προσρόφησης των δειγμάτων NH_4 -ZSM-5 (Si/Al: 120) με απαέρωση στους 400°C και του δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al: 120) και κυρίως από τις όμοιες γραφικές t-plot των δύο δειγμάτων του **σχήματος 4.5.4**.



Σχήμα 4.5.2: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος Cu-ZSM-5 (Si/Al:120) με απαέρωση στους (1) 110°C, (2) 200°C, (3) 300°C και (4) 400°C.

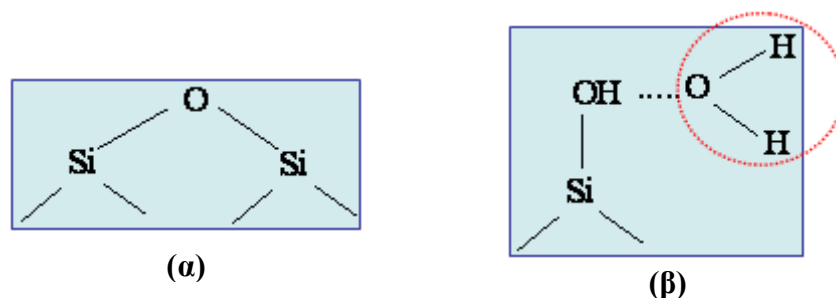


Σχήμα 4.5.3: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από απαέρωση στους (1) 110°C, (2) 200°C, (3) 300°C, (4) 400°C και (5) του δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al:120).

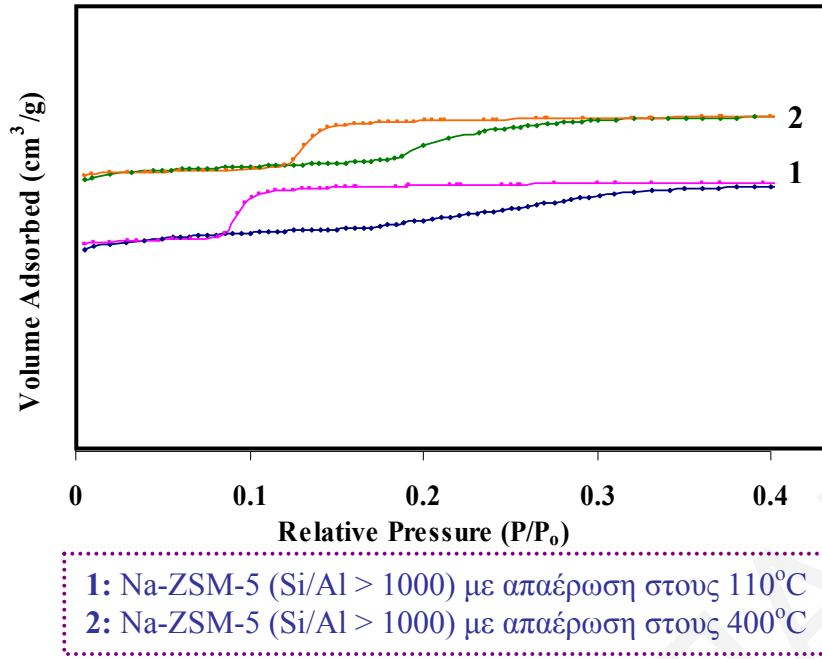


Σχήμα 4.5.4: Γραφικές t-plot του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από απαέρωση στους (1) 110°C, (2) 200°C, (3) 300°C, (4) 400°C και του δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al:120).

Η επίδραση της θερμοκρασίας απαέρωσης μελετήθηκε και στην περίπτωση του δείγματος του Σιλικαλίτη-1 και παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας της απαέρωσης το σχήμα του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις και η κλίση της ισοθέρμου προσρόφησης αλλάζει. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στην παρουσία σφάλματων στη δομή του Σιλικαλίτη-1. Λέγοντας σφάλματα σημαίνει ότι η δομή του Σιλικαλίτη-1 αντί να έχει τη δομή του **σχήματος 4.5.5 (α)** έχει τη δομή του **σχήματος 4.5.5 (β)**. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα με αύξηση της θερμοκρασίας να αφαιρούνται μόρια νερού από αυτήν και έτσι να διαφοροποιείται το σχήμα του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις (**σχήμα 4.5.6**) και κατ' επέκταση η κλίση της ισοθέρμου λόγω των τοπικών αλλαγών στη δομή του ζεόλιθου.



Σχήμα 4.5.5: (α) Δομή Σιλικαλίτη-1 χωρίς σφάλματα και (β) δομή Σιλικαλίτη-1 με σφάλματα.



Σχήμα 4.5.6: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al >1000) μετά από απαέρωση στους (1) 110°C και στους (2) 400°C.

Βιβλιογραφία

1. Y. Zhang, I.J. Drake, A.T. Bell, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2347.
2. A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, A.C. Otero, *J. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2959.
3. N. Kumar, V. Nieminen, K. Demirkan, T. Salmi, D.Y. Murzin, E. Laine, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *235*, 113.
4. C.A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.
5. G. Busca, *Catal. Today* **1998**, *41*, 191.
6. R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, A. Zecchina, *Langmuir* **1996**, *12*, 930.
7. N.Y. Topsøe, S.V. Reyes, K. Seshan, L. Domokos, J.A. Lercher, *J. Catal.* **1981**, *70*, 41.
8. J.A.Z. Pieterse, S.V. Reyes, K. Seshan, , L. Domokos, J.A. Lercher, *J. Catal.* **1999**, *87*, 518.
9. M.A. Ali, B. Brisdon, W.J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, 149.
10. I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4416.
11. Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 194.
12. A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 59.
13. G. Hagen, A. Dubbe, F. Rettig, A. Jerger, Th. Birkhofer, R. Müller, C. Plog, R. Moos, *Sensors and Actuators B* **2006**, *119*, 441.
14. J.G. Post, J.H.C. van Hooff, *Zeolites* **1984**, *4*, 9.
15. E.A. Havenga, Y. Huang, *Langmuir* **2002**, *18*, 6907.
16. Y. Cheng, R. Liao, J. Li, L. Wang, X. Sun, *Rare Metals* **2006**, *25*, 384.
17. H. Kalipcilar, A. Culfaz, *Cryst. Res. Technol.* **2001**, *36*, 1197.
18. A. Itadani, Y. Kuroda, M. Nagao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *70*, 119.
19. C.I. Round, C.D. Williams, K. Latham, C.V.A. Duke, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 468.
20. Y. Cheng, J.-S. Li, L.-J. Wang, X.-Y. Sun, X.-D. Liu, *Separation and Purification Technology* **2006**, *51*, 210.
21. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1452.
22. P. Wang, B. Shen, D. Shen, J. Gao, *Catalysis Today* **2007**, *125*, 155.
23. P. Wang, B. Shen, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1161.

24. Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6044.
25. D. Jaumain, B.-L. Su, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2003**, *197*, 263.
26. Y. Zhang, D.N. Briggs, E. de Smit, A.T. Bell, *J. Catal.* **2007**, *0*, 1.
27. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
28. M. Solache-Rios, I. Garcia, F. De M. Ramirez, P. Bosch, and S. Bulbulian, *Langmuir* **1998**, *14*, 6539.
29. E.A. Havenga, Y. Huang, *Langmuir* **2002**, *18*, 6907.
30. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olsen, W.M. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437.
31. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J. Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1.
32. D.B. Shah, D.T. Hayhurst, G. Evanina, C.J. Guo, *AIChE Journal* **1988**, *34*, 1713.
33. Y. Tao, H. Kanoh, Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 75.
34. K.S.W. Sing, *Colloids and Surfaces* **1989**, *38*, 113.
35. E. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders & Porous Solids", Academic Press, **1999**.
36. G. Kyriakou and C.R. Theocharis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science Publishers **2002**, *144*, 709.
37. H. Kalipcilar, A. Culfaz, *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35*, 933.
38. A. Itadani et al., *Thermochimica Acta* **2004**, *416*, 99.
39. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, and A. L. Myers, *Langmuir* **1996**, *12*, 5896.
40. Lee et al., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3811.
41. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Nature Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
42. P. Pirone et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, *8*, 197.
43. P. Ciambelli et al., *Catalysis Today* **1995**, *26*, 33.
44. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 53.
45. J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Society* **2007**, *129*, 355.
46. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, H. Nishino, A. Yachi, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 421.
47. G. Zhao, J. Teng, Y. Zhang, Z. Xie, Y. Yue, Q. Chen, Y. Tang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *299*, 167.

48. V. Calsavara, M.L. Baesso, N.R.C. F.-Machado, *Fuel* **2007**, *1*, 1.
49. N. Kanari, D. Mishra, I. Gaballah, B. Dupré, *Thermochimica Acta* **2004**, *410*, 93.
50. R. Zong, Y. Hu, S. Wang, L. Song, *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *83*, 423.
51. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 727.
52. X. Zang, H. Liu, K.L. Yeung, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1034.
53. N. Kumar, O.V. Masloboischikova, L.M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultrasonic Sonochemistry* **2007**, *14*, 122.
54. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Nature Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
55. J. C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4983.
56. J. C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121.
57. B.M Casari, A.K. Eriksson, V. Langer, *Allg. Chem.* **2006**, *632*, 101.

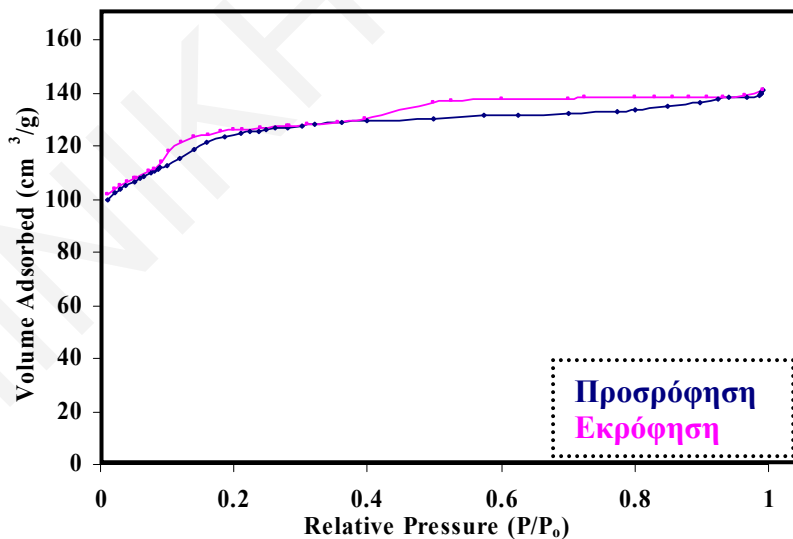
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5

5.1 Επίδραση του pH στις ιδιότητες του ζεόλιθου Na-ZSM-5

Όπως έχει προαναφερθεί στο κεφάλαιο 2 (§ 2.4), για βελτίωση των ιδιοτήτων διάχυσης των ζεολίθων μπορεί να επιτευχθεί αύξηση του πορώδους με διάφορες μετά-κατεργασίες (post-treatments). Στις κατεργασίες αυτές περιλαμβάνεται η προσθήκη οξέος ή βάσης οι οποίες οδηγούν σε εκτόπιση ατόμων Al (απαργιλίωση)¹ ή Si (αποπυρίτωση) αντίστοιχα²⁻⁴. Η προσθήκη τόσο του οξέος όσο και της βάσης επηρεάζει τις ιδιότητες των ζεολίθων, έτσι στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η επίδραση του pH.

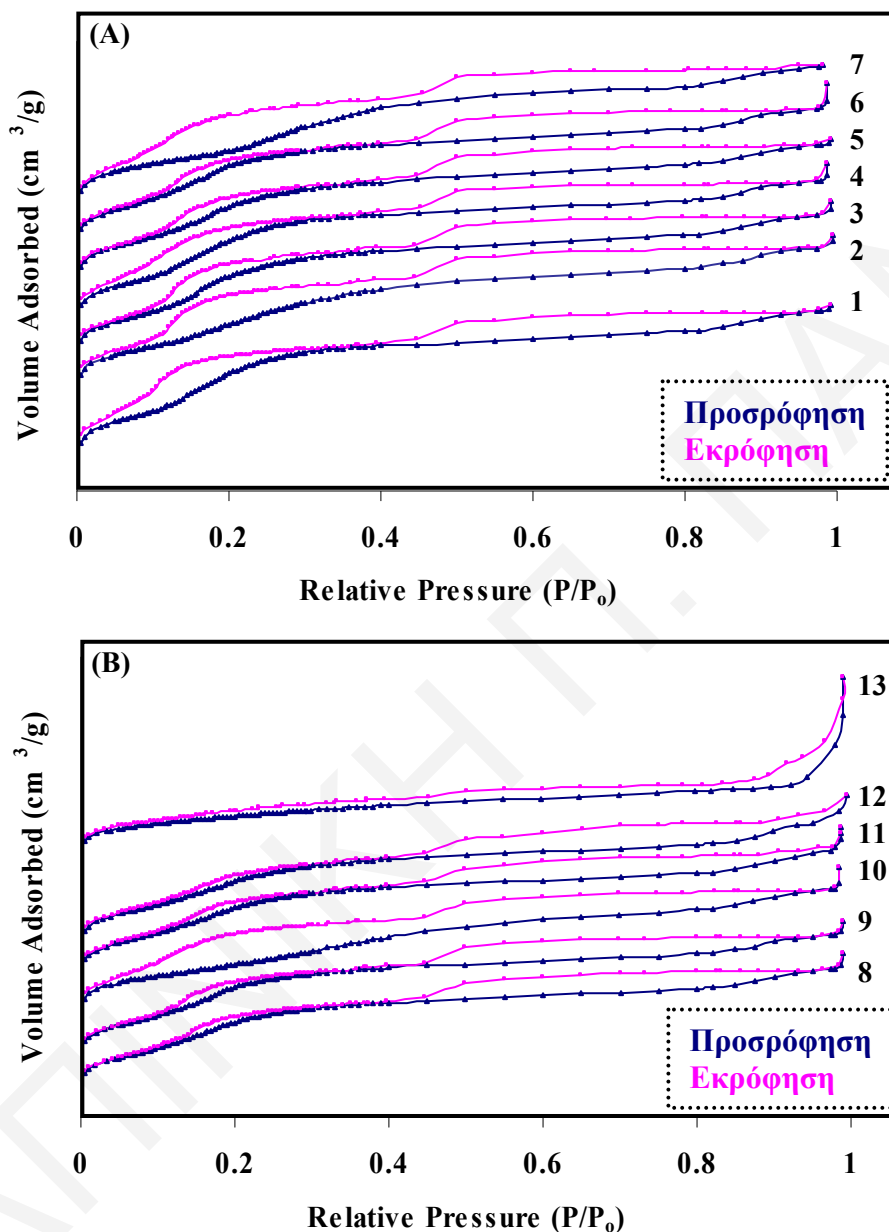
Μετά από προσθήκη ποσότητας ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε υδατικά διαλύματα με διαφορετικά pH παρατηρήθηκε ότι το pH του διαλύματος επηρεάζει τις ροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων.

Συγκρίνοντας τα *σχήματα 5.1.1 και 5.1.2 (A), (B)* διαπιστώνεται ότι με μεταβολή του pH, το σχήμα της ισοθέρμου προσρόφησης και του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις αλλάζει.



Σχήμα 5.1.1: Ισόθερμος προσρόφησης του αρχικού δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120).

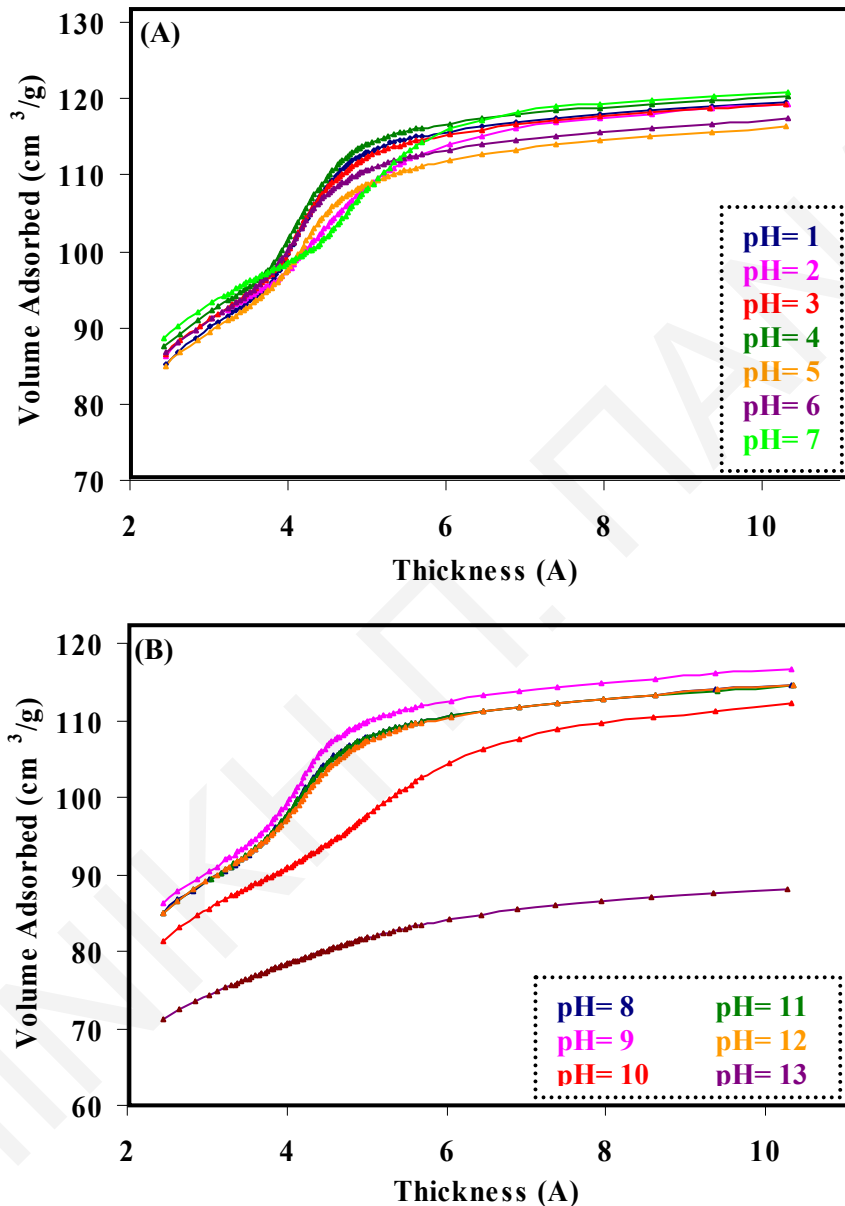
Η ισόθερμος προσρόφησης σε κάποια pH παραμορφώνεται (pH= 1-4,7,10), σε άλλα ο βρόχος υστέρησης μειώνεται (pH= 5,6,8,9,11,12) ενώ σε pH=13 παρατηρείται έντονα η αλλαγή στο σχήμα της ισοθέρμου. Η επίδραση αυτή στις ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων και κυρίως στην περίπτωση του δείγματος σε pH=13 δηλώνει αλλαγή στη δομή του ζεόλιθου.



Σχήμα 5.1.2: Ισόθερμες προσρόφησης του αρχικού δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120): (A) σε pH=1-7 και (B) σε pH=8-13 (οι αριθμοί δίπλα από τις ισοθέρμους αντιστοιχούν στα pH των διαλυμάτων).

Συνήθως, σε όξινα pH συμβαίνει απαργιλίωση όμως σε δείγματα με χαμηλή περιεκτικότητα αργιλίου όπως είναι ο ζεόλιθος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) δύσκολα συμβαίνει απαργιλίωση και σχηματισμός μεσοπορώδους γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις τιμές

BJH (Barret-Joyner-Halenda) που προέρχονται από τον κλάδο προσρόφησης της ισοθέρμου προσρόφησης N_2 (σχήμα 5.1.4)⁵⁻⁷. Η επίδραση στις ισοθερμες προσρόφησης κατά τη διαδικασία μελέτης του pH του διαλύματος πιθανόν να οφείλεται στην περίσσεια της παρουσίας μορίων νερού στη δομή η οποία προκαλεί τοπικές αλλαγές στο σχήμα του πόρου λόγω της δημιουργίας σφαλμάτων στη δομή⁸.

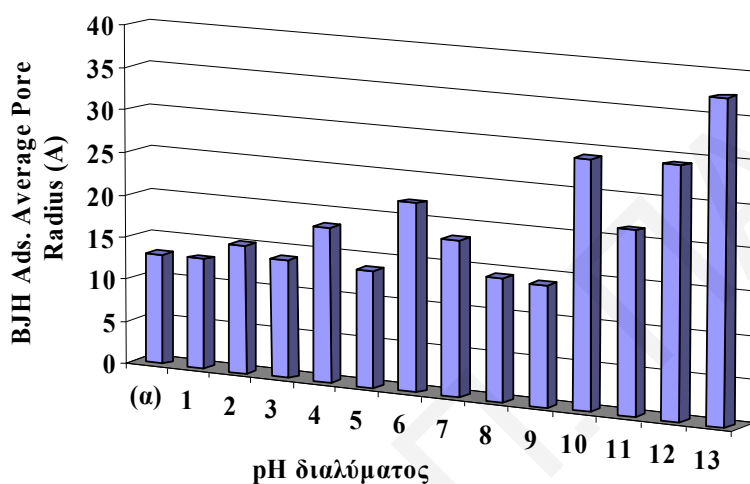


Σχήμα 5.1.3: Γραφικές t-plot του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120): (A) σε pH=1-7 και (B) σε pH=8-13.

Σε $pH > 12$ ο τύπος της ισοθέρμου αλλάζει σε ένα συνδυασμό τύπων I και IV με σημαντική αύξηση του όγκου προσρόφησης N_2 σε υψηλές σχετικές πιέσεις κάτι που δεικνύει την παρουσία μικρο- και μεσο-πόρων⁹. Η διαφοροποίηση στον τύπο της ισοθέρμου δηλώνει την ανάπτυξη του μεσοπορώδους χαρακτήρα στον ζεόλιθο^{5,6}.

Η παραμόρφωση των ισοθέρμων προσρόφησης στα διαφορετικά pH αντανακλάται στις γραφικές t-plot των δειγμάτων που παρουσιάζονται στα *σχήματα 5.1.3 (A)* και *(B)*. Οι αλλαγές στις γραφικές t-plot των δειγμάτων φανερώνουν την επίδραση στο μικροπορώδη χαρακτήρα τους.

Η ανάπτυξη του μεσοπορώδους χαρακτήρα στα δείγματα σε υψηλά pH επιβεβαιώνεται από τις τιμές BJH (*Σχήμα 5.1.4*). Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι σε $\text{pH} > 12$ η τιμή BJH αυξάνεται σε σύγκριση με τις τιμές σε χαμηλότερα pH. Το μεσοπορώδες σε υψηλά pH δημιουργείται λόγω της αποπυρίτωσης που προκαλείται^{5,6}.



Σχήμα 5.1.4: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών BJH (adsorption average pore radius (Å)) του αρχικού δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (α) και του ίδιου δείγματος σε pH=1-13.

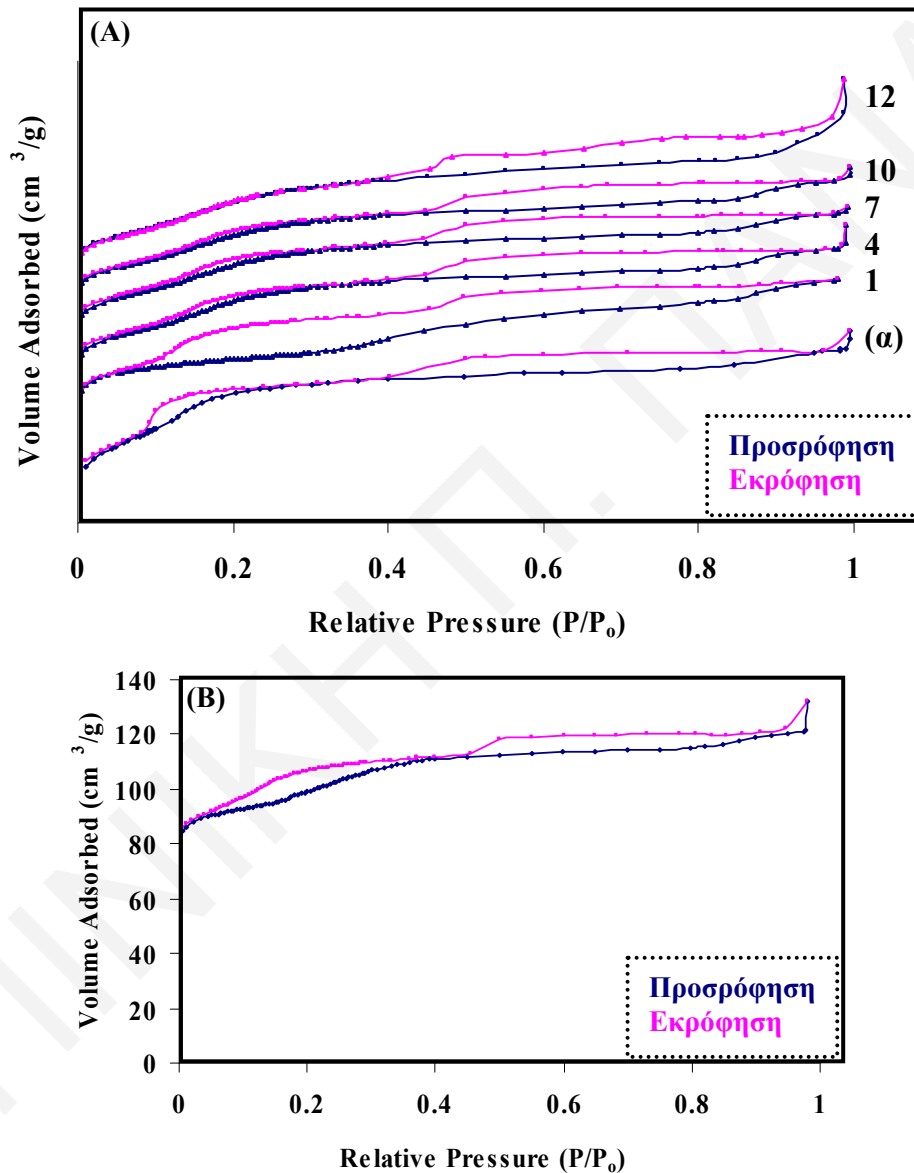
Η μελέτη της επίδρασης του pH εκτός από τον αρχικό (μη πυρωμένο) έγινε και στον πυρωμένο ζεόλιθο Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και παρατηρήθηκε ότι επίδρασή του στους δύο ζεόλιθους είναι διαφορετική.

Από το *σχήμα 5.1.5 (A)* παρατηρείται ότι ο πυρωμένος ζεόλιθος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε πολύ όξινα pH (= 1) παρουσιάζει παραμορφωμένη ισόθερμο, ενώ σε $4 \leq \text{pH} \leq 10$ παρουσιάζει ισόθερμο με βρόχο υστέρησης αρκετά μικρότερο από τον ζεόλιθο ο οποίος δεν έχει υποστεί τη διαδικασία. Οι αλλαγές της ισοθέμου προσρόφησης στα διαλύματα με διαφορετικά pH οφείλονται κυρίως στην παρουσία αυξημένης ποσότητας μορίων νερού. Αυτό επιβεβαιώνεται από την αλλαγή του σχήματος της ισοθέμου προσρόφησης του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε pH=7 όταν αυτό απαερώθηκε για 48 ώρες αντί για 24 (*σχήμα 5.1.5 (B)*). Η διαφορά των δύο δειγμάτων ήταν η επιπλέον αφαίρεση μορίων νερού από τη δομή.

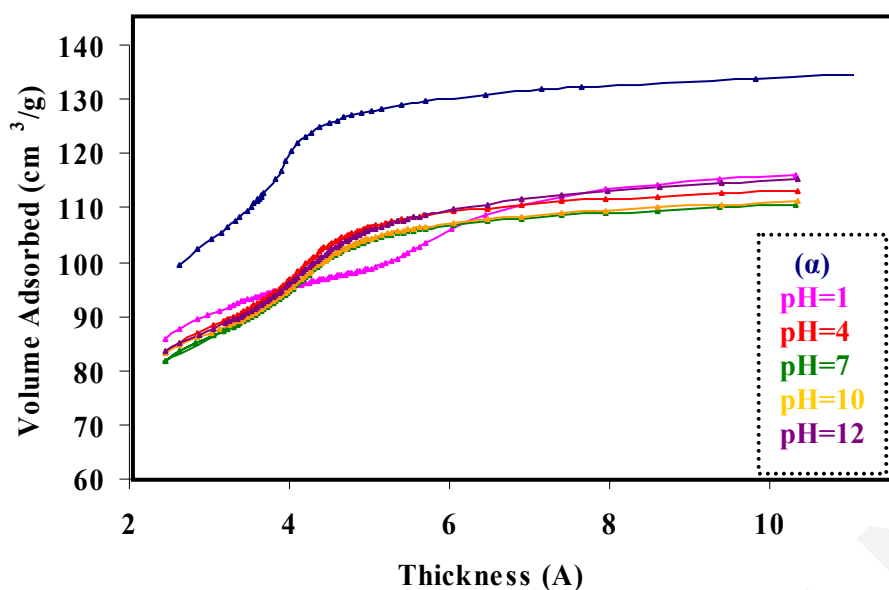
Ο πυρωμένος ζεόλιθος όπως παρατηρείται στο *σχήμα 5.1.5* εμφανίζει ισόθερμο τύπου I ενώ σε $\text{pH} > 12$ ο τύπος της ισοθέμου διαφοροποιείται σε ένα συνδυασμό τύπων I

και IV με σημαντική αύξηση της προσρόφησης N_2 σε υψηλές σχετικές πιέσεις. Παρατηρείται δηλαδή με αύξηση του pH του διαλύματος, όπως και στην περίπτωση του μη πυρωμένου ζεόλιθου, η παρουσία μικρο- και μεσο-πόρων η ανάπτυξη δηλαδή μεσοπορώδους χαρακτήρα^{5,6,9}.

Η παραμόρφωση της ισοθέρμου σε $pH=1$ όπως επίσης η αλλαγή του σχήματος της ισοθέρμου των δειγμάτων στα διαφορετικά pH αντανakλάται και στις γραφικές t-plot (σχήμα 5.1.6).



Σχήμα 5.1.5: (A) Ισόθερμες προσρόφησης του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) ((α): δεν έχει υποστεί τη διαδικασία) και ίδιου του δείγματος σε $pH=1,4,7,10,13$ (οι αριθμοί δίπλα από τις ισοθέρμους αντιστοιχούν στα pH των διαλυμάτων, απαέρωση 24 ώρες στους $110^{\circ}C$) και (B) ισόθερμος προσρόφησης του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε $pH=7$ μετά από απαέρωση για 48 ώρες στους $110^{\circ}C$.

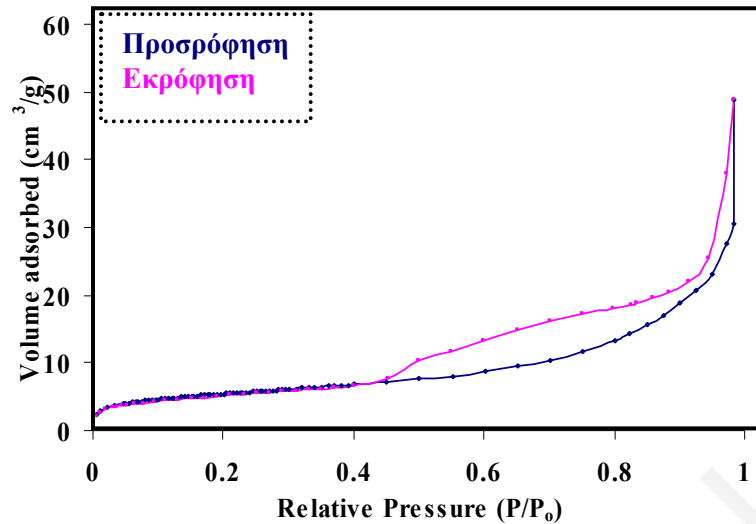


Σχήμα 5.1.6: Γραφικές t-plot του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (α) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,12.

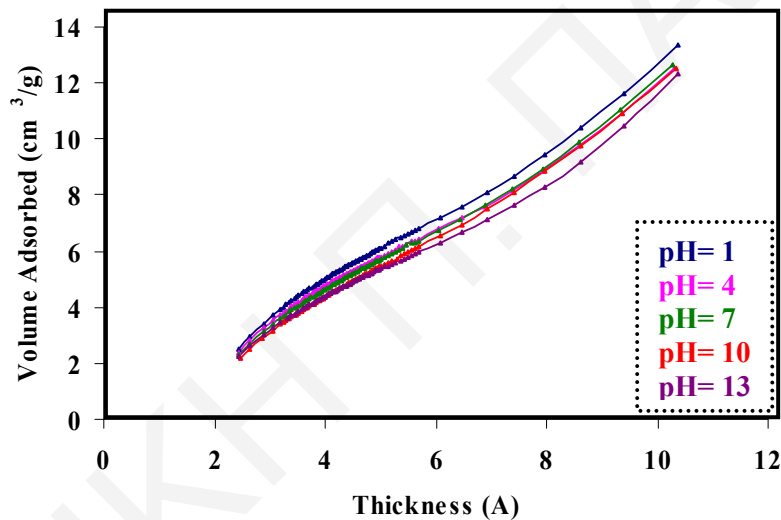
Οι ροφητικές ιδιότητες των δύο δειγμάτων (πυρωμένου και μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120)) επηρεάζονται από την αλλαγή του pH κυρίως σε ψηλά pH λόγω αποπυρίτωσης του ζεόλιθου. Σε χαμηλότερα pH αυτό που επηρεάζει περισσότερο τις ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων είναι η περίσσεια μορίων νερού που εισέρχονται στη δομή του ζεόλιθου παρά η πρόκληση απαργιλώσης. Η διαφορετική συμπεριφορά του μη πυρωμένου με το πυρωμένο δείγμα ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) που παρατηρήθηκε στα *σχήματα 5.1.1-5.1.6* οφείλεται στην παρουσία μήτρας στον αρχικό ζεόλιθο. Η ύπαρξη των οργανικών μορίων μήτρας στον αρχικό ζεόλιθο οδηγεί σε προστασία της δομής του από τα είδη H^+ και OH^- κατά την προσθήκη HCl οξέος (για μείωση του pH) και NaOH (για την αύξηση του pH) αντίστοιχα με αποτέλεσμα τη διαφορετική συμπεριφορά του κάθε ζεόλιθου.

Από τα αποτελέσματα της επίδρασης του pH στους μη πυρωμένους ζεόλιθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80,120) και στο Σιλικαλίτη-1 παρατηρήθηκε ότι η αναλογία Si/Al στους ζεόλιθους επηρεάζει τη συμπεριφορά τους στην παρουσία ιόντων H^+ και OH^- ^{5,10-12}.

Η ισόθερμος προσρόφησης του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH και διατηρείται όπως στο *σχήμα 5.1.7* γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις γραφικές t-plot (*σχήμα 5.1.8*). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα μορίων μήτρας τα οποία προστατεύουν τη δομή από τα ιόντα H^+ και OH^- κι έτσι αυτά δεν προκαλούν απαργιλώση ή αποπυρίτωση αντίστοιχα. Λόγω της παρουσίας της μήτρας ούτε τα μόρια νερού επηρεάζουν τις ροφητικές ιδιότητες του μη πυρωμένου ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80).



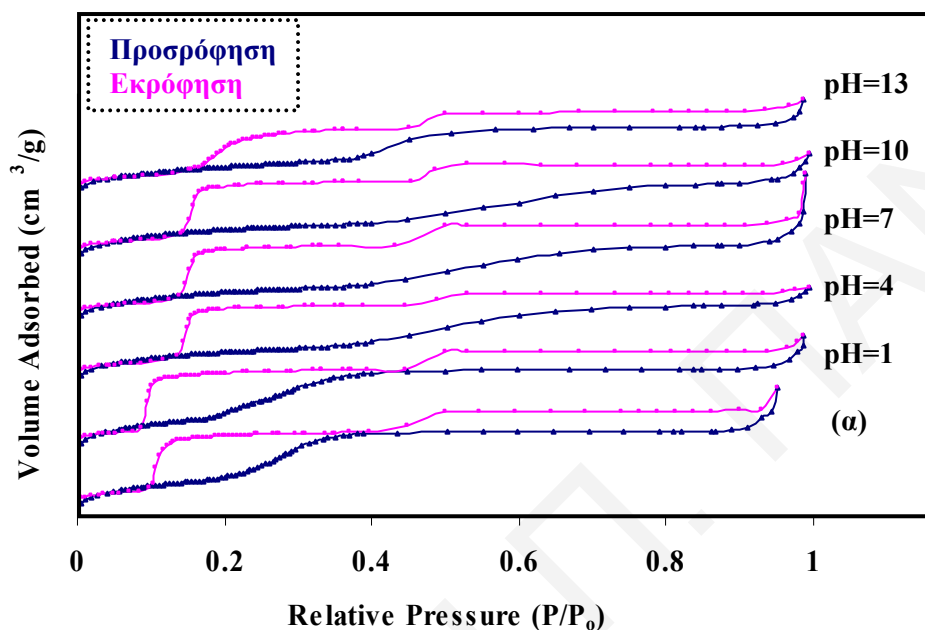
Σχήμα 5.1.7: Απεικόνιση ισοθέρμου προσρόφησης του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.



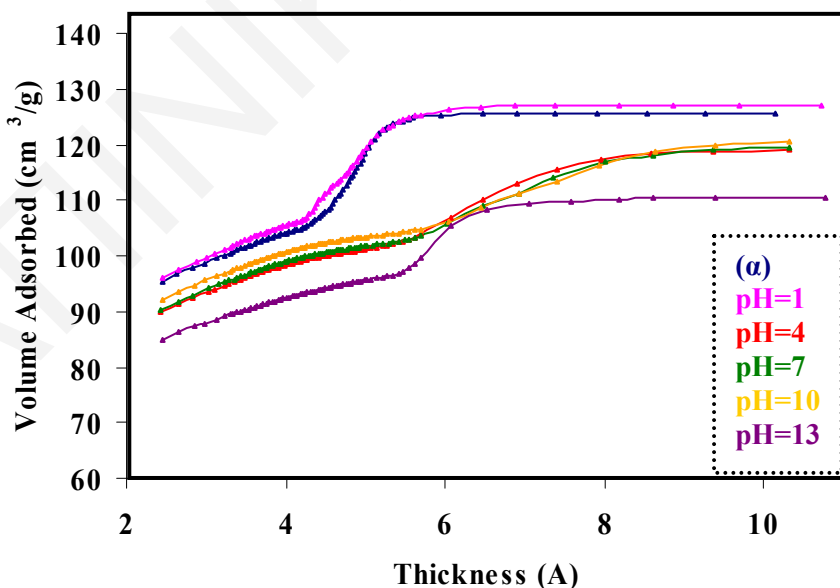
Σχήμα 5.1.8: Γραφικές t-plot του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

Στην περίπτωση του Σιλικαλίτη-1, η ισόθερμος προσρόφησης σε pH=1 δεν επηρεάζεται αφού στο ζεόλιθο αυτό δεν μπορεί να προκληθεί απαργιλίωση¹³. Σε ψηλά pH (pH=13), οι ισόθερμες προσρόφησης του Σιλικαλίτη-1 εμφανίζουν παραμόρφωση λόγω εισαγωγής νερού και δημιουργίας σφαλμάτων στη δομή αλλά και λόγω της αποπυρίτωσης που συμβαίνει (*σχήμα 5.1.9*). Η επίδραση στις ισόθερμες προσρόφησης αντανακλάται στις γραφικές t-plot των δειγμάτων (*σχήμα 5.1.10*). Ο βρόχος σε υψηλές σχετικές πιέσεις, ο οποίος οφείλεται σε συσσωματώματα (ψευδομεσοπόρους), σχετίζεται με την επιφάνεια του ζεόλιθου και την ύπαρξη των σφαλμάτων τα οποία επεκτείνονται στους πόρους (παρουσία βρόχου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις). Για το λόγο αυτό παρατηρείται επέκταση του βρόχου αυτού προς χαμηλότερες σχετικές πιέσεις με

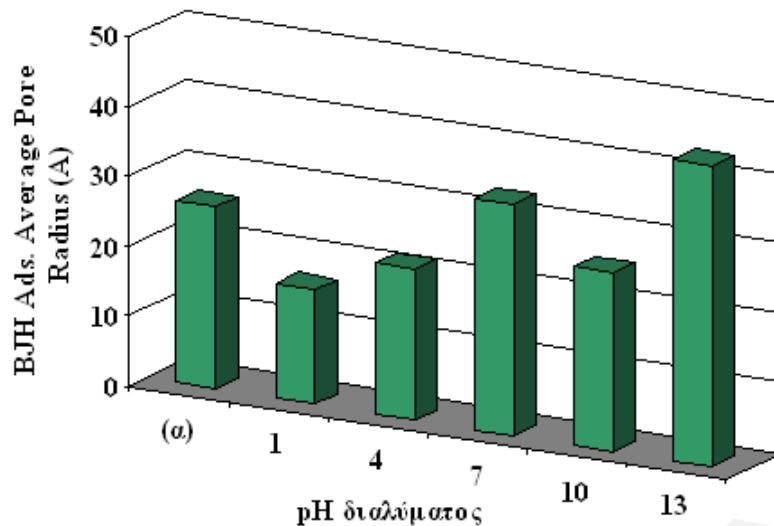
αποτελέσματα οι δύο βρόχοι να ενώνονται. Στην περίπτωση του Σιλικαλίτη-1 σε ψηλά pH, παρατηρείται μικρή αύξηση του μεσοπορώδους, όπως παρουσιάζεται στο συγκριτικό διάγραμμα BJH των δειγμάτων (σχήμα 5.1.11), καθώς επίσης και από τη διατήρηση του τύπου της ισοθέμου. Η μικρή επίδραση στο μικροπορώδη χαρακτήρα του Σιλικαλίτη-1 οφείλεται στην προοδευτική διαλυτοποίηση των κρυστάλλων πυριτίου λόγω της απουσίας των κατευθυντήριων ειδών αργιλίου του πλέγματος για την αποπυρίτωση (Βλ. §2.4)^{5,10,12}.



Σχήμα 5.1.9: Ισοθερμες προσρόφησης του Σιλικαλίτη-1 ((α): δεν έχει υποστεί τη διαδικασία) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13 (οι αριθμοί δίπλα από τις ισοθέρμους αντιστοιχούν στα pH των διαλυμάτων).

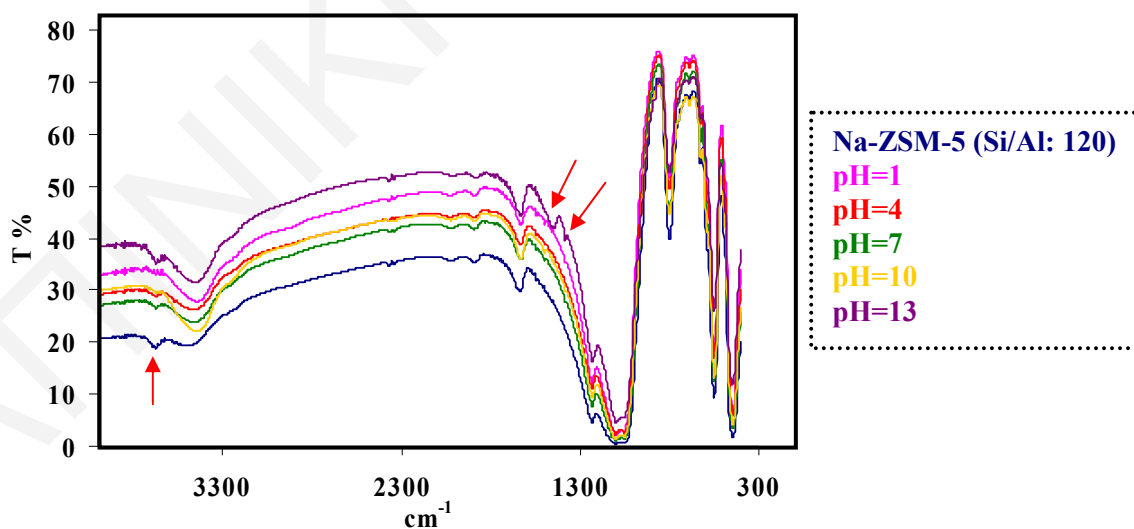


Σχήμα 5.1.10: Γραφικές t-plot του Σιλικαλίτη-1 και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.



Σχήμα 5.1.11: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών BJH (adsorption average pore radius (Å)) του Σιλικάλιτη-1 σε pH=1,4,7,10,13, ((α): ο αρχικός Σιλικάλιτης-1).

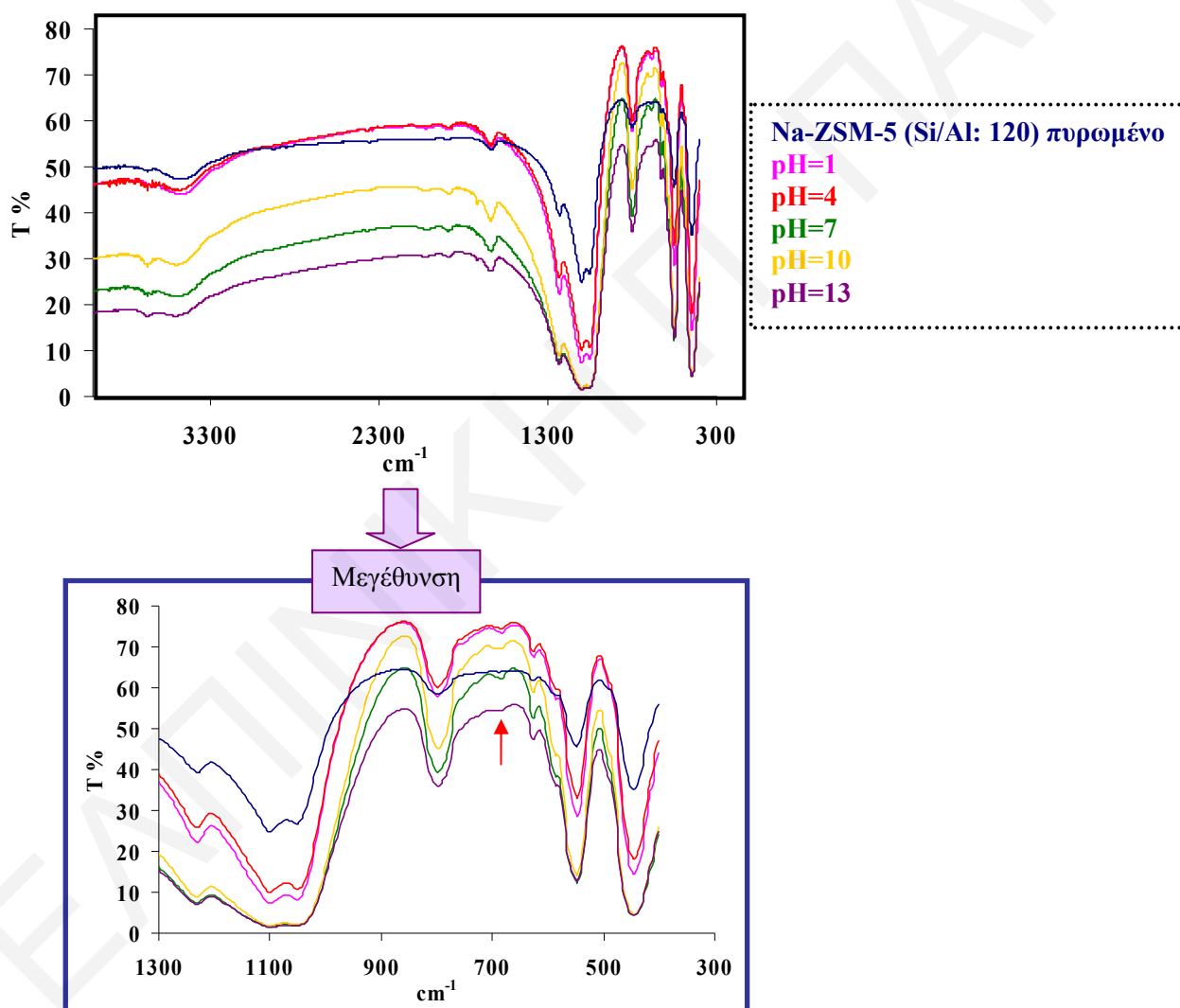
Η επίδραση του pH στα διαλύματα των ζεολίθων όπως έχει συζητηθεί από την ισοθερμική προσρόφηση N₂ επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα FTIR στα οποία παρατηρείται ότι η κύρια ζεολιθική δομή διατηρείται κατά την αλλαγή του pH του διαλύματος¹⁴⁻²⁵. Από τα **σχήματα 5.1.12, 5.1.13** παρατηρείται επίδραση στην κορυφή των δομικών υδροξυλίων στους 3670cm⁻¹²⁶ (**σχήμα 4.2.4 (B)**) κάτι που είναι αναμενόμενο αφού τα ιόντα αυτά δεσμεύονται με Si και Al τα οποία διαλύονται σε ψηλά και σε χαμηλά pH αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1.12: Φάσματα του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

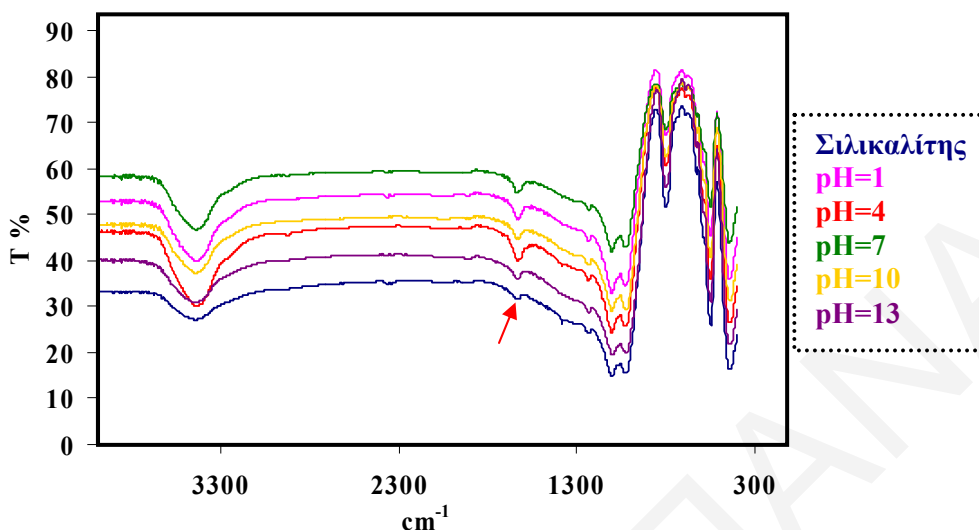
Από το φάσμα του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε pH=13 εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στους 1465 και 1388 cm^{-1} που οφείλονται σε δεσμούς C-H. Οι δεσμοί αυτοί οφείλονται σε μερική διάλυση ποσού μήτρας που υπάρχει στο μη πυρωμένο ζεόλιθο η οποία λόγω της διάλυσης ειδών πυριτίου ελευθερώθηκε στην επιφάνεια.

Στα φάσματα FTIR του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (σχήμα 5.1.13) σε υψηλό pH, παρατηρείται μείωση της κορυφής στους 690 cm^{-1} η οποία οφείλεται σε δονήσεις της δομής του ζεόλιθου και επηρεάζεται λόγω της αποπυρίτωσης. Παρατηρείται επίσης εμφάνιση κορυφής γύρω στους 1735 cm^{-1} λόγω δεσμών C=C που οφείλονται στη μήτρα που υπάρχει στο δείγμα και δεν έχει αφαιρεθεί πλήρως με την πύρωση²⁷.



Σχήμα 5.1.13: Φάσματα του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

Στα φάσματα FTIR του Σιλικαλίτη-1 παρατηρείται έντονα η επίδραση στις κορυφές γύρω στους 3490, 1643 cm^{-1} λόγω διαφορετικής ποσότητας μορίων νερού και υδροξυλίων στις περιοχές σφαλμάτων της δομής του ζεόλιθου (σχήμα 5.1.14).



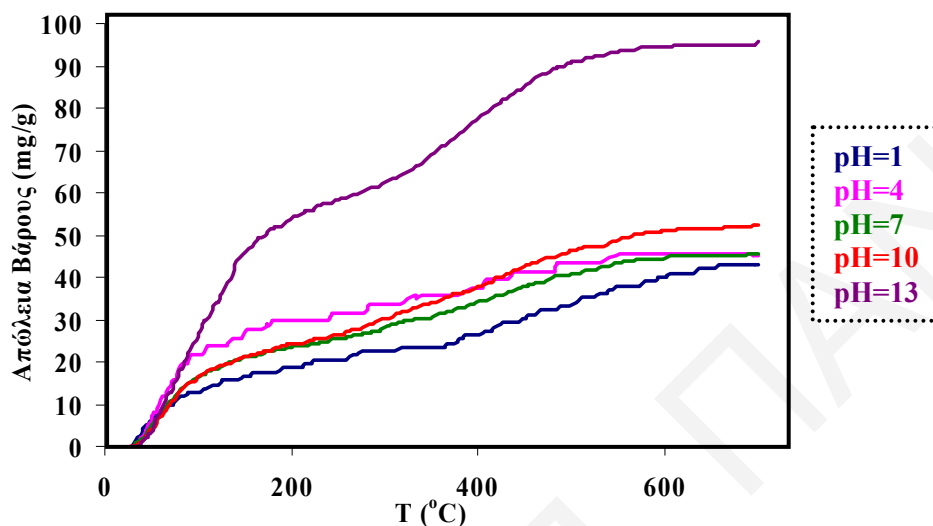
Σχήμα 5.1.14: Φάσματα του Σιλικαλίτη-1 και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

Τα αποτελέσματα που έχουν συζητηθεί στο κεφάλαιο αυτό μέχρι στιγμής, τόσο από τη μέθοδο της ισοθερμικής προσρόφησης N_2 όσο από την τεχνική FTIR, επιβεβαιώνονται ταυτόχρονα και από την τεχνική TGA. Συγκεκριμένα, παρατηρείται σημαντική αύξηση της απώλειας βάρους στα διαγράμματα TGA των δειγμάτων πυρωμένου και μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του Σιλικαλίτη-1, σε $\text{pH}>12$ λόγω της αποπυρίτωσης που προκαλείται (σχήματα 5.1.15-5.1.18).

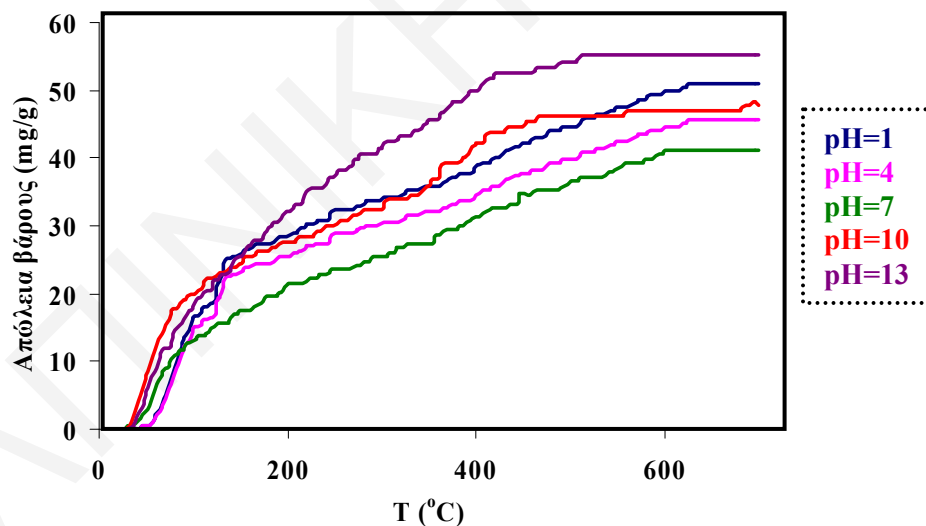
Η μερική διαλυτοποίηση των ειδών πυριτίου της δομής των ζεολίθων προκαλεί και στα τρία δείγματα απώλεια μορίων νερού και υδροξυλίων που βρίσκονται ενωμένα με τα είδη πυριτίου. Στην περίπτωση των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), παρατηρείται αύξηση της απώλειας βάρους μετά τους 400 $^{\circ}\text{C}$ λόγω της απώλειας μορίων μήτρας (σχήματα 5.1.15, 5.1.16)¹⁷. Όπως έχει προαναφερθεί η διαλυτοποίηση των ειδών πυριτίου και κατά συνέπεια η μερική καταστροφή δεσμών στη ζεολιθική δομή, οδηγεί σε απελευθέρωση οργανικών μορίων μήτρας (όπως έχει διαπιστωθεί κι από τα φάσματα FTIR). Τα οργανικά αυτά μόρια με την αύξηση της θερμοκρασίας απομακρύνονται προκαλώντας την αύξηση της απώλειας βάρους των δειγμάτων σε ψηλά pH. Η μήτρα που παρατηρείται στην περίπτωση του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) οφείλεται σε ποσότητες οι οποίες δεν έχουν αφαιρεθεί με τη διαδικασία της πύρωσης.

Στην περίπτωση του δείγματος του Σιλικαλίτη-1, στον οποίο όπως έχουμε αναφέρει η αποπυρίτωση συμβαίνει προοδευτικά, δεν παρατηρείται έντονη απώλεια βάρους (σχήματα 5.1.17, 5.1.18). Η απώλεια βάρους οφείλεται σε μόρια νερού ή υδροξυλίων που

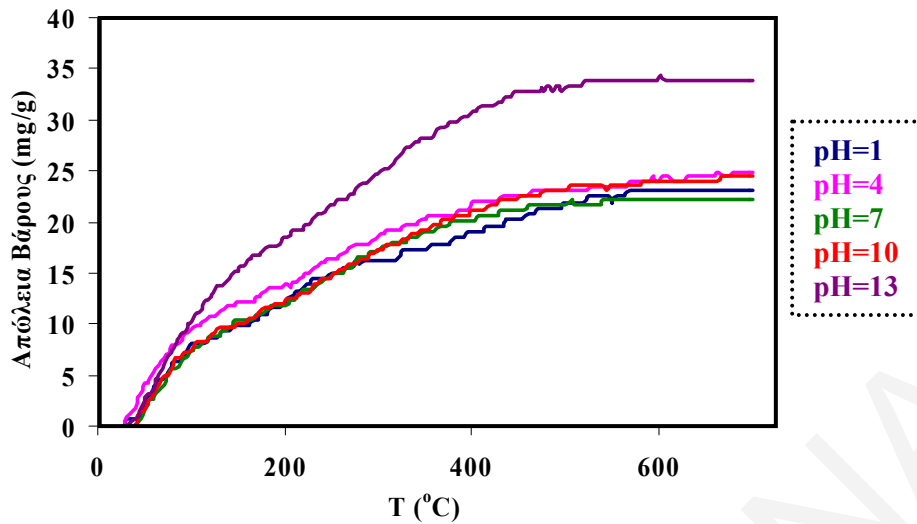
απελευθερώνονται μετά από τη διάλυση ειδών πυριτίου αλλά και πιθανόν λόγω ποσοτήτων μήτρας. Τα υδροξύλια που είναι ενωμένα με άτομο πυριτίου ονομάζονται σιλανόλες (Si-OH) και κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους: (α) απομονωμένες (isolated), (β) γειτονικές (vicinal) όπου οι σιλανόλες φτιάχνουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους και (γ) γεφυρωμένες όπου δύο υδροξύλια ενώνονται με το ίδιο άτομο πυριτίου (σχήμα 5.1.19).



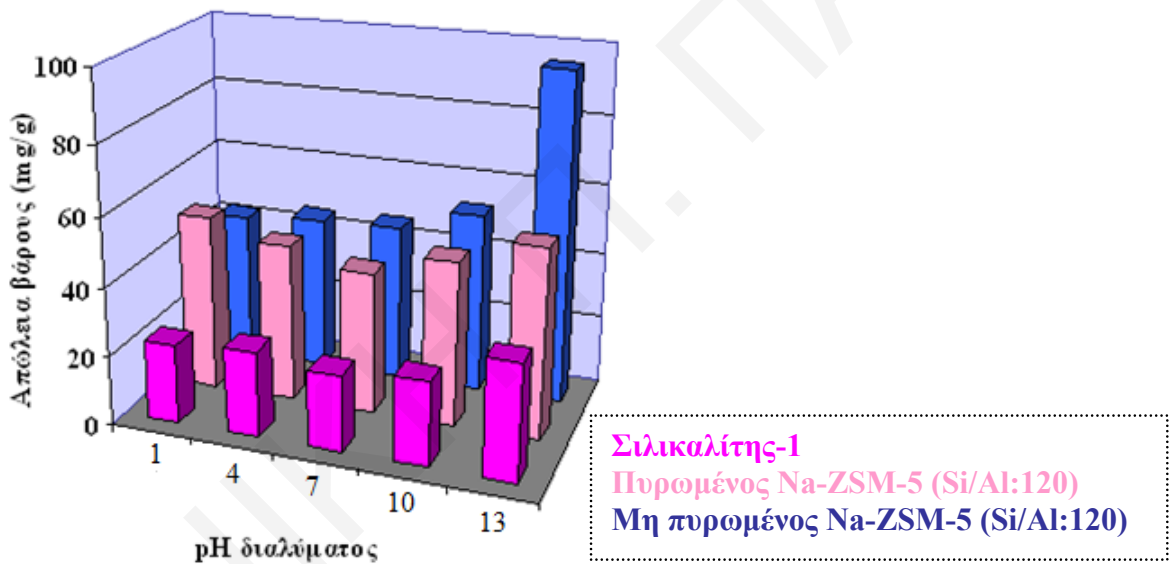
Σχήμα 5.1.15: Διαγράμματα TGA του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε pH=1,4,7,10,13.



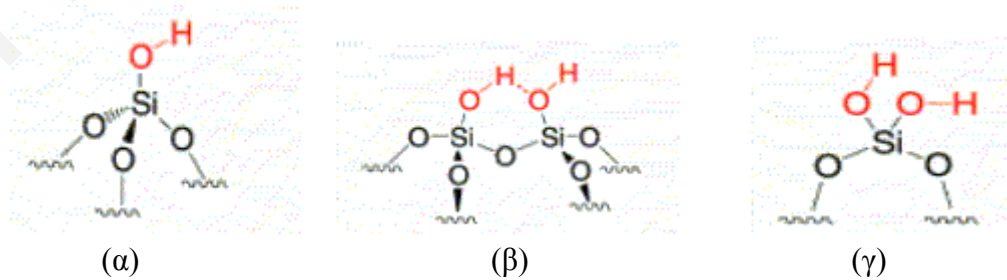
Σχήμα 5.1.16: Διαγράμματα TGA του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε pH=1,4,7,10,13.



Σχήμα 5.1.17: Διαγράμματα TGA του Σιλικαλίτη-1 σε pH=1,4,7,10,13.



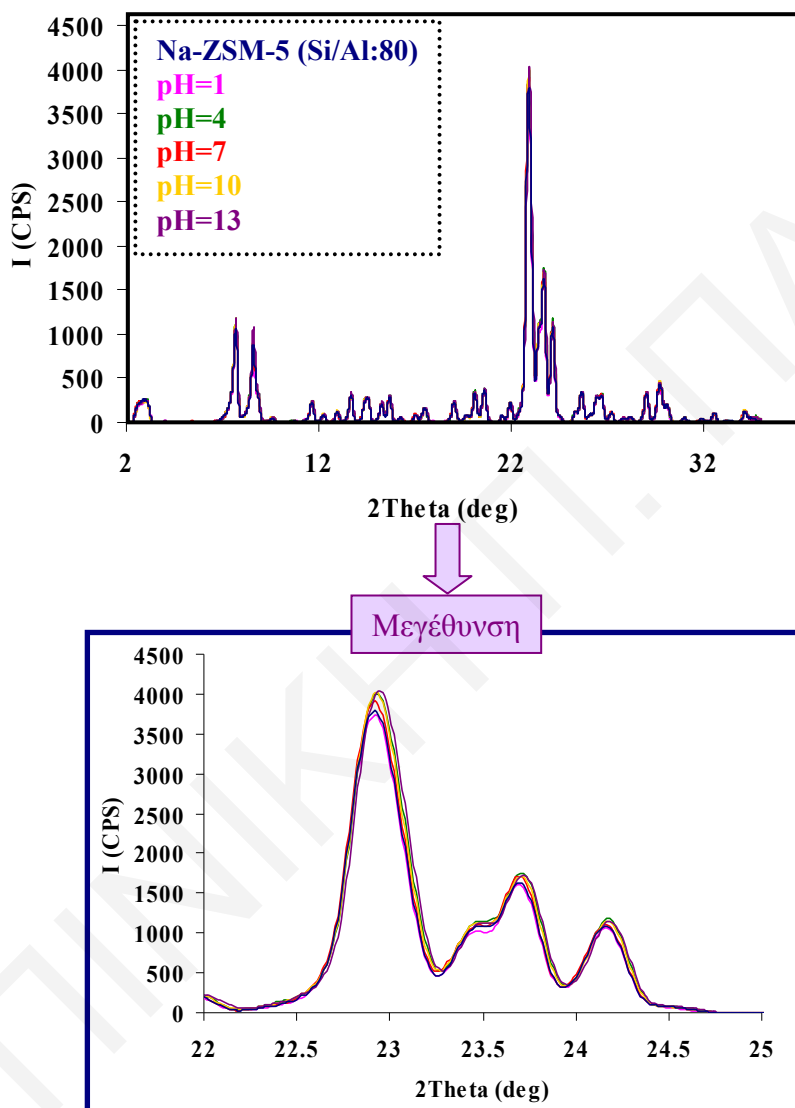
Σχήμα 5.1.18: Συγκριτικό διάγραμμα της απώλειας βάρους του πυρωμένου και μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του Σιλικαλίτη-1 σε pH=1,4,7,10,13.



Σχήμα 5.1.19: Είδη σιλανολών στο Σιλικαλίτη-1: (α) απομονωμένες, (β) γειτονικές και (γ) γεφυρωμένες.

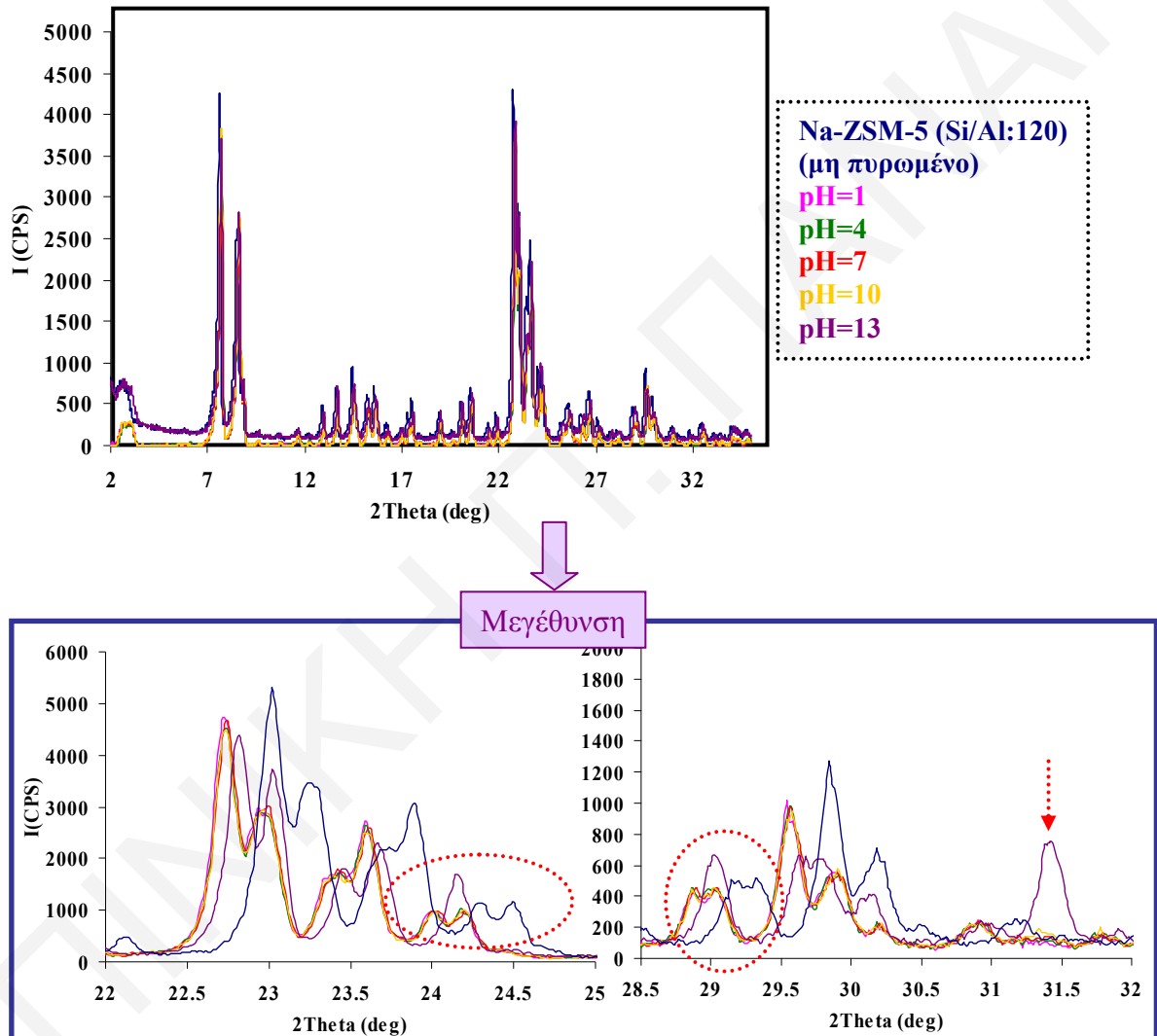
Κατά τη μελέτη της επίδρασης του pH του διαλύματος έχει παρατηρηθεί από τα φάσματα XRD ότι παρά τις αλλαγές στις ροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων και τη μερική διαλυτοποίηση πυριτίου, η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων διατηρείται²⁸⁻³⁵.

Στην περίπτωση του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) δεν παρατηρείται καμιά αλλαγή στο φάσμα XRD αφού όπως έχει αναφερθεί η μεγάλη ποσότητα μήτρας στη δομή προσφέρει προστασία στο ζεόλιθο από τα είδη H^+ και OH^- χωρίς να προκαλούν επίδραση τη δομή (σχήμα 5.1.20).



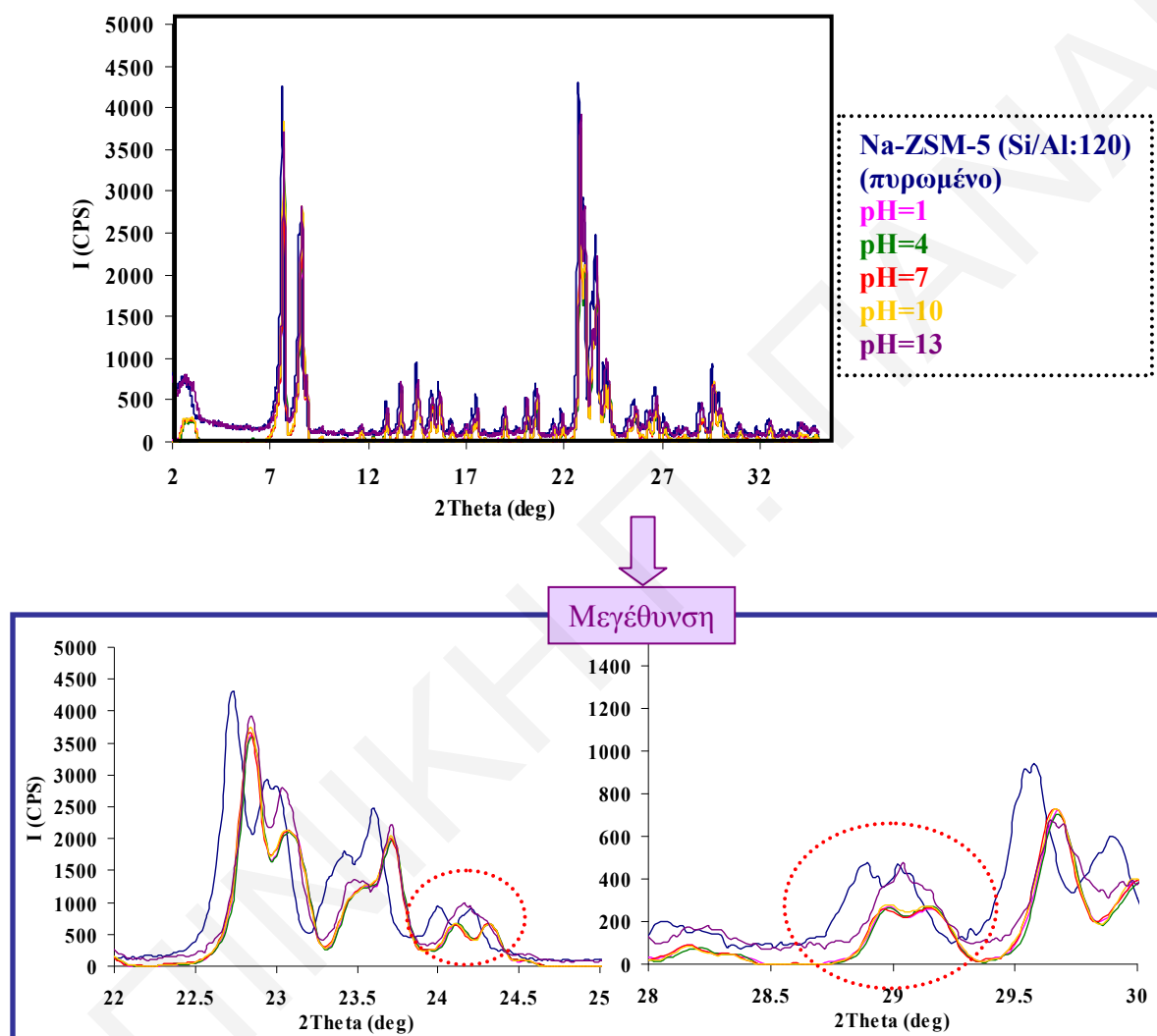
Σχήμα 5.1.20: Φάσματα XRD του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

Στο φάσμα XRD του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), παρατηρείται μικρή μείωση της έντασης των περισσότερων κορυφών λόγω της αφαίρεσης ειδών πυριτίου χωρίς όμως καταστροφή του πλέγματος (σχήμα 5.1.21)⁶. Από το φάσμα του δείγματος παρατηρείται επίσης μετατροπή των διπλών κορυφών στις 24 και 29° σε απλές κάτι που δηλώνει αλλαγή της κρυσταλλικής συμμετρίας από μονοκλινική σε ορθορομβική³⁴⁻³⁹. Σημαντική είναι επίσης η εμφάνιση μιας κορυφής στις 31° η οποία πιθανόν να οφείλεται στα μόρια Si(OH)₄ που απελευθερώθηκε από τη δομή του ζεόλιθου.



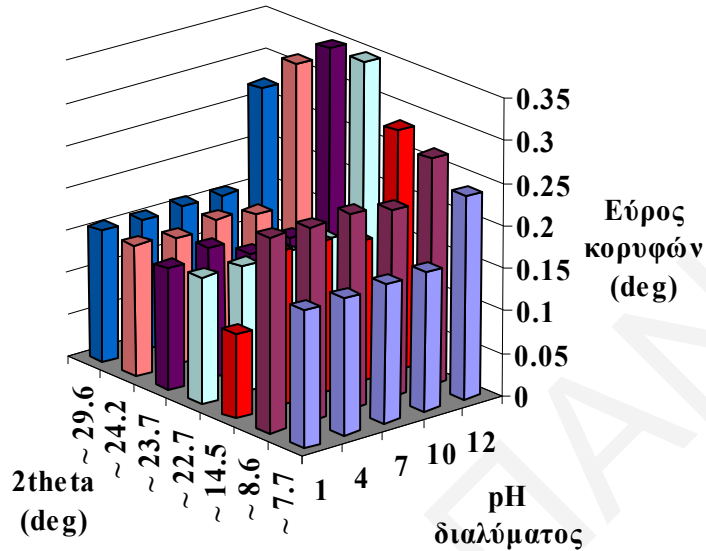
Σχήμα 5.1.21: Φάσματα XRD του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

Στα φάσματα του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) όπως και σε αυτά του μη πυρωμένου, παρατηρείται μικρή μείωση της έντασης των περισσότερων κορυφών λόγω της αφαίρεσης ειδών πυριτίου (σχήμα 5.1.22)⁶. Επίσης, στα φάσματα του πυρωμένου δείγματος, με αλλαγή του pH του διαλύματος παρατηρείται αλλαγή της συμμετρίας από μονοκλινική σε ορθορομβική. Συγκεκριμένα, οι κορυφές γύρω στις 24 και 29° μετατρέπονται από διπλές σε απλές.



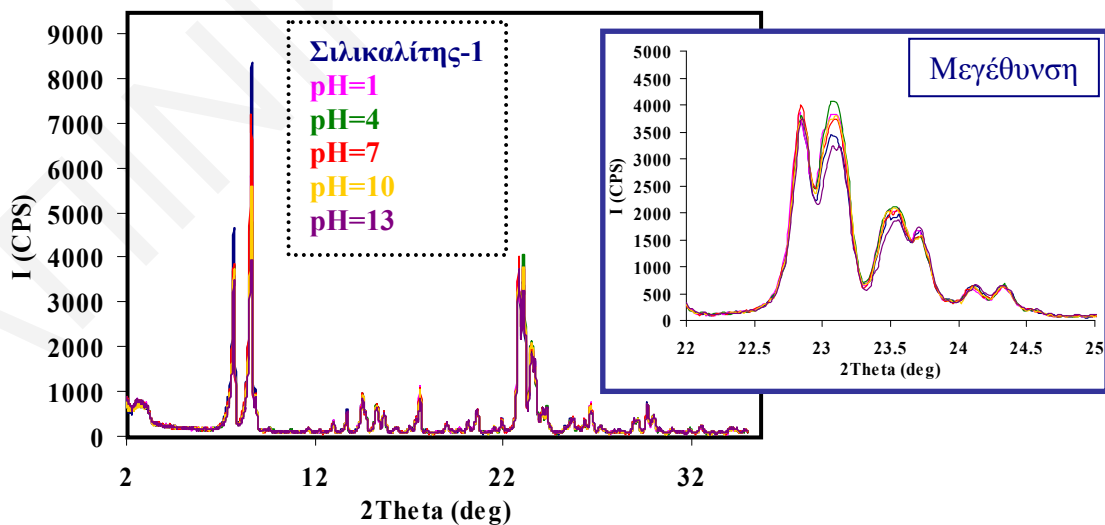
Σχήμα 5.1.22: Φάσματα XRD του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

Η επίδραση στη δομή του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) με την αλλαγή του pH του διαλύματος διαπιστώνεται και από την αλλαγή στο εύρος των κορυφών στα φάσματα XRD. Από το *σχήμα 5.1.23* παρατηρείται ότι σε ψηλά pH οι κορυφές του φάσματος XRD του διαπλατύνονται.



Σχήμα 5.1.23: Συγκριτικό διάγραμμα του εύρους των κορυφών από φάσματα XRD του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) σε pH=1,4,7,10,13.

Από τα φάσματα XRD του Σιλικαλίτη-1 παρατηρείται μόνο μικρή μείωση της έντασης των περισσότερων κορυφών σε ψηλά pH λόγω της αφαίρεσης ειδών πυριτίου (*σχήμα 5.1.24*).

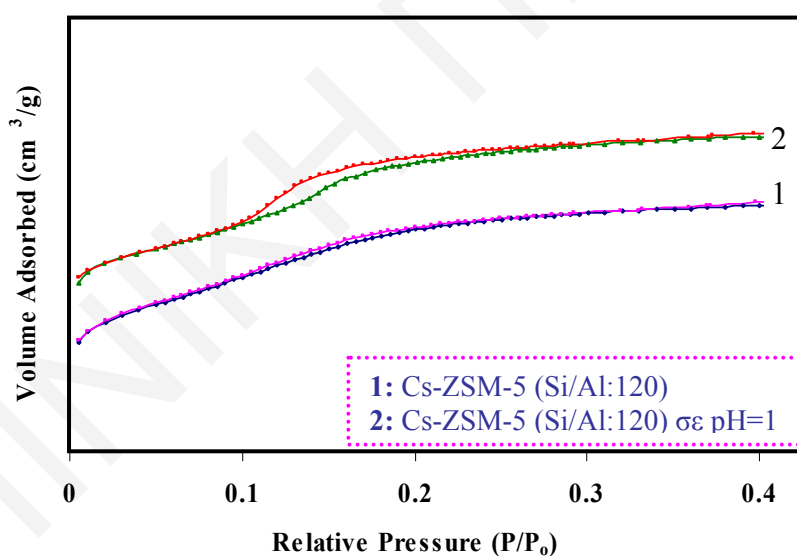


Σχήμα 5.1.24: Φάσματα XRD του Σιλικαλίτη-1 και του ίδιου δείγματος σε pH=1,4,7,10,13.

5.2 Επίδραση του pH στις ροφητικές ιδιότητες δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:120) μετά από ιονανταλλαγή

Κατά τη μελέτη της επίδρασης του pH του διαλύματος των ζεολιθών, εξετάστηκε επίσης η επίδραση του pH του διαλύματος σε ζεόλιθους οι οποίοι έχουν υποστεί ιονανταλλαγή. Όπως έχει προαναφερθεί ο ζεόλιθος Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) δεν εμφανίζει βρόχο υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Από το *σχήμα 5.2.1* παρατηρείται ότι κατά την προσθήκη του ζεόλιθου σε διάλυμα με pH=1 εμφανίζεται βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στην ισόθερμο προσρόφησης N₂ του δείγματος.

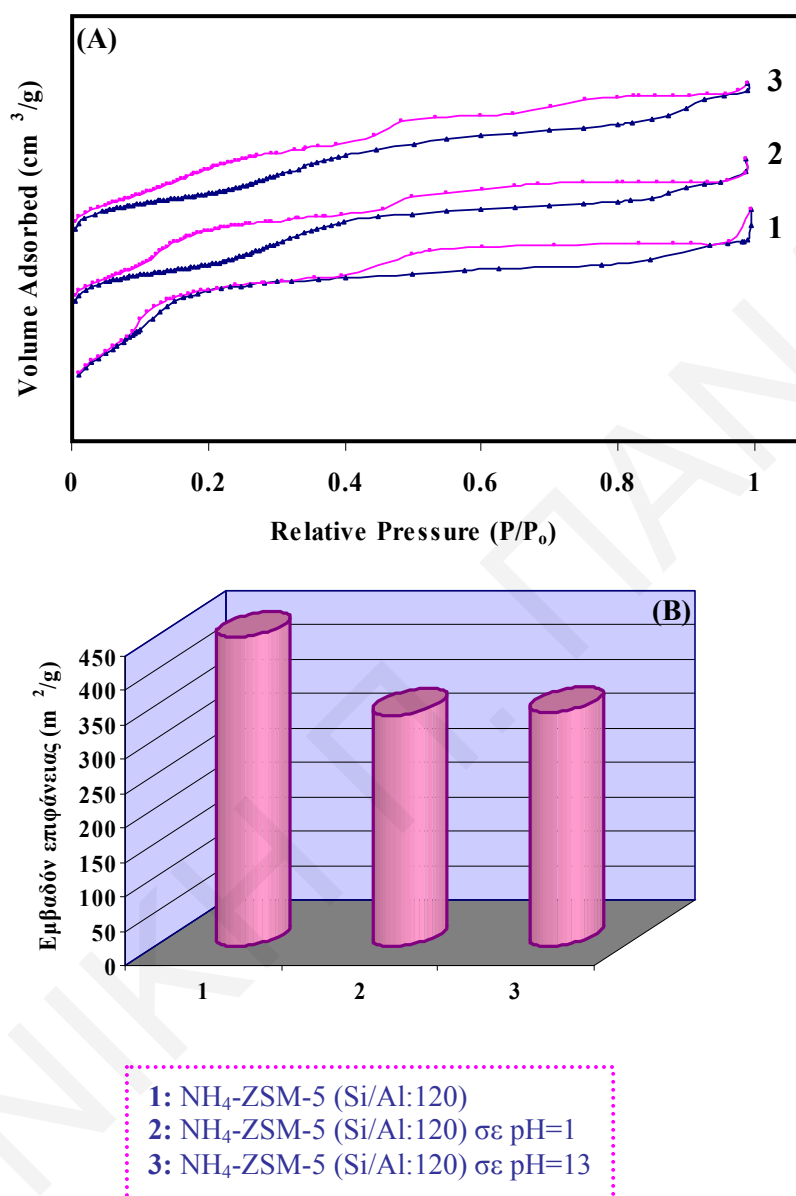
Κατά την προσθήκη του ζεόλιθου σε διάλυμα με pH=1, δηλαδή σε διάλυμα με υψηλή συγκέντρωση H⁺, υπάρχει πιθανότητα ανταλλαγής των ιόντων Cs⁺ με τα H⁺ με αποτέλεσμα την πρόκληση τοπικών αλλαγών στο σχήμα του πόρου και σε αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται και κατ' επέκταση την αλληλεπίδρασή της με τα τοιχώματα των πόρων. Με προσθήκη του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al:120) σε διάλυμα με pH=1 υπάρχει και η πιθανότητα επίσης της δημιουργίας σφαλμάτων στη δομή του ζεόλιθου όπως είναι η δέσμευση μορίων νερού με δεσμούς υδρογόνου στις σιλανόλες της δομής.



Σχήμα 5.2.1: Ισόθερμες προσρόφησης του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1.

Η μελέτη επίδρασης του pH έγινε και στο δείγμα NH₄-ZSM-5 (Si/Al:120). Από τα αποτελέσματα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης N₂, παρατηρήθηκε ότι με προσθήκη του δείγματος σε διάλυμα με pH=1,10,13 η ισόθερμος προσρόφησης παραμορφώνεται και το εμβαδόν επιφάνειας των δειγμάτων μειώνεται (*σχήμα 5.2.2*). Η παραμόρφωση των ισοθέρμων και η μείωση του εμβαδού επιφάνειας και στις τρεις

περιπτώσεις πιθανόν να οφείλεται σε δημιουργία σφαλμάτων στη δομή λόγω δέσμευσης μορίων νερού με δεσμούς υδρογόνου στις σιλανόλες της δομής. Η δημιουργία σφαλμάτων στη δομή του ζεόλιθου σε ψηλά pH οφείλεται και σε αποπυρίτωση του ζεόλιθου.

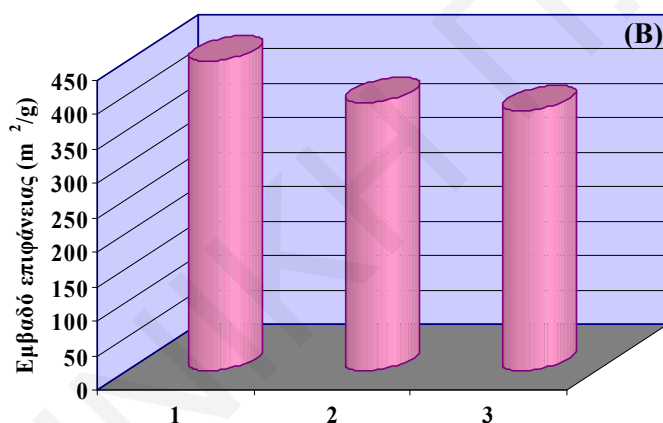
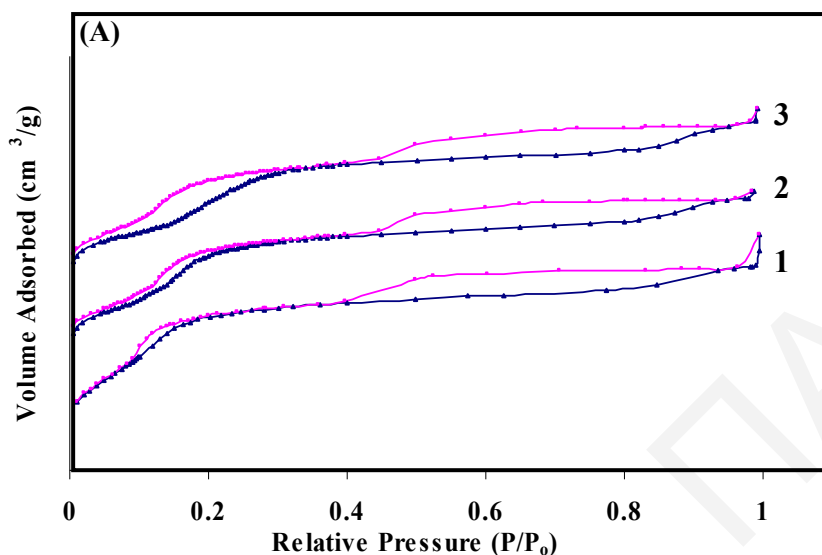


Σχήμα 5.2.2: (A) Ισοθερμες προσρόφησης και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας, του δείγματος NH₄-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος σε pH=1,13.

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του pH του διαλύματος κατά τη διαδικασία ιονανταλλαγής. Ρυθμίστηκε δηλαδή το pH του διαλύματος ιονανταλλαγής (NH₄⁺) σε pH=1,10. Παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των ισοθέρμων προσρόφησης και μείωση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων λόγω της δημιουργίας σφαλμάτων από την προσθήκη μορίων νερού (σχήμα 5.2.3). Στην περίπτωση του pH=10 στο διάλυμα ιονανταλλαγής υπάρχουν τα ιόντα NH₄⁺ όμως υπάρχουν και τα ιόντα OH⁻. Αποτέλεσμα αυτού είναι η

δημιουργία μορίων NH_3 και κατά συνέπεια η μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων NH_4^+ . Στη δημιουργία σφαλμάτων στην περίπτωση του $\text{pH}=10$ συνεισφέρουν και τα ιόντα OH^- .

Σε $\text{pH}=1$ η διαφοροποίηση της ισοθέρμου οφείλεται στην ανταλλαγή και ιόντων NH_4^+ όπως επίσης και H^+ . Αυτό οδηγεί σε τοπικές αλλαγές στο σχήμα του πόρου και κατά συνέπεια στο σχήμα της ισοθέρμου.



- 1: NH_4 -ZSM-5 (Si/Al:120)
2: Ιονανταλλαγή Na-ZSM-5 (Si/Al:120) με διάλυμα NH_4^+ με $\text{pH}=1$
3: Ιονανταλλαγή Na-ZSM-5 (Si/Al:120) με διάλυμα NH_4^+ με $\text{pH}=10$

Σχήμα 5.2.3: (A) Ισόθερμες προσρόφησης και (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας, του δείγματος NH_4 -ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από ιονανταλλαγή σε $\text{pH}=1,10$.

Βιβλιογραφία

1. M. Muller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34*, 135.
2. R.M. Dessau, E.W. Valyocsik, N.H. Goetze, *Zeolites* **1992**, *12*, 776.
3. R. Le Van Mao, S.T. Le, D. Ohayon, F. Caillibot, L. Gelebart, G. Denes, *Zeolites* **1997**, *19*, 270.
4. T. Suzuki, T. Okuhara, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *43*, 83.
5. J. C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4983.
6. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 53.
7. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
8. G. Kyriakou and C.R. Theocharis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science Publishers **2002**, *144*, 709.
9. J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Society* **2007**, *129*, 355.
10. A. Čížmek, B. Subotić, I. Šmit, , A. Tonejc, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, *Micropor. Mater.* **1997**, *8*, 159.
11. T. Sano, Y. Nakajima, Z.B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, A. Iwasaki, *Micropor. Mater.* **1997**, *12*, 71.
12. J. C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121.
13. H. Kalipcilar, A. Culfaz, *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35*, 933.
14. M.A. Ali, B. Brisdon, W.J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, 149.
15. Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 194.
16. Y. Cheng, R. Liao, J. Li, L. Wang, X. Sun, *Rare Metals* **2006**, *25*, 384.
17. Y. Cheng, J.-S. Li, L.-J. Wang, X.-Y. Sun, X.-D. Liu, *Separation and Purification Technology* **2006**, *51*, 210.
18. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1452.
19. P. Wang, B. Shen, D. Shen, J. Gao, *Catalysis Today* **2007**, *125*, 155.
20. P. Wang, B. Shen, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1161.
21. Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6044.
22. D. Jaumain, B.-L. Su, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2003**, *197*, 263.
23. Y. Zhang, D.N. Briggs, E. de Smit, A.T. Bell, *J. Catal.* **2007**, *0*, 1.

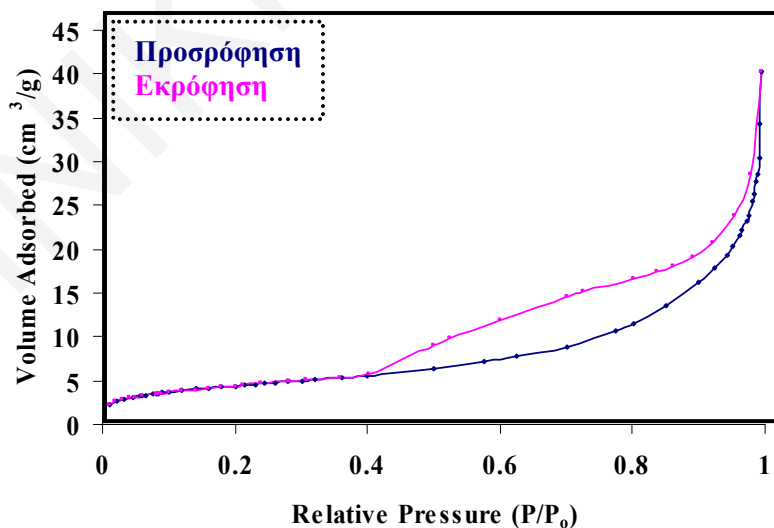
24. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
25. M. Solache-Rios, I. Garcia, F. De M. Ramirez, P. Bosch, and S. Bulbulian, *Langmuir* **1998**, *14*, 6539.
26. Y. Zhang, I.J. Drake, A.T. Bell, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2347.
27. P.K. Tandon, S.B. Singh, M. Srivastava, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 264.
28. N. Kumar, V. Nieminen, K. Demirkan, T. Salmi, D.Y. Murzin, E. Laine, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *235*, 113.
29. C.I. Round, C.D. Williams, K. Latham, C.V.A. Duke, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 468.
30. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1.
31. Y. Tao, H. Kanoh, Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 75.
32. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 727.
33. X. Zang, H. Liu, K.L. Yeung, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1034.
34. N. Kumar, O.V. Masloboischikova, L.M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultrasonic Sonochemistry* **2007**, *14*, 122.
35. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Nature Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
36. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
37. E.A. Havenga, Y. Huang, *Langmuir* **2002**, *18*, 6907.
38. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olsen, W.M. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437.
39. D.B. Shah, D.T. Hayhurst, G. Evanina, C.J. Guo, *AIChE Journal* **1988**, *34*, 1713.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΟΞΕΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5

6.1 Επίδραση της προσθήκης οξέων στις ιδιότητες ζεολιθών Na-ZSM-5

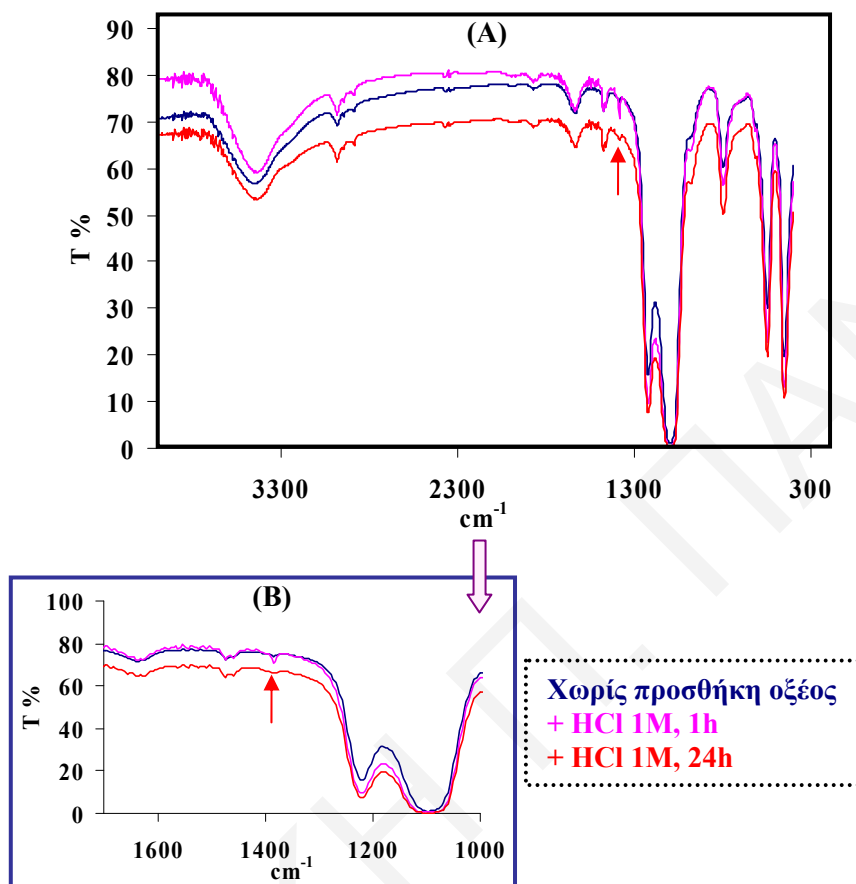
Η επίδραση της προσθήκης των οξέων HCl, H₂SO₄ και CH₃COOH (1M) μελετήθηκε στους μη πυρωμένους και στους πυρωμένους ζεόλιθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120). Παρατηρήθηκε ότι η αναλογία Si/Al στους ζεόλιθους όπως επίσης η διαδικασία πύρωσης των δειγμάτων επηρεάζει τη συμπεριφορά τους στην παρουσία ιόντων H⁺ 1-4.

Με προσθήκη HCl και H₂SO₄ οξέος, οι ροφητικές ιδιότητες του μη πυρωμένου ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) διατηρούνται και αυτό ενισχύεται από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις ισόθερμες προσρόφησης οι οποίες δεν επηρεάζονται και παραμένουν όπως στο **σχήμα 6.1.1** (τα αποτελέσματα μετά από προσθήκη του H₂SO₄ είναι πολύ παρόμοια με αυτά μετά από προσθήκη HCl). Από τα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης N₂ παρατηρήθηκε επίσης διατήρηση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων. Η διατήρηση των ιδιοτήτων του δείγματος κατά την προσθήκη οξέος οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα μήτρας που υπάρχει στο δείγμα αυτό. Η μήτρα προστατεύει τις περιοχές στις οποίες θα δρούσαν τα ιόντα H⁺ με αποτέλεσμα αυτά να μην μπορούν να προκαλέσουν απαργιλίωση ή άλλη επίδραση στη δομή του δείγματος.

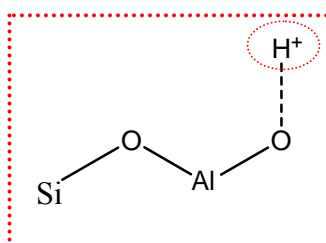


Σχήμα 6.1.1: Ισόθερμος προσρόφησης N₂ του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80).

Από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του οξέος οδηγεί σε αλλαγή στην ένταση της κορυφής στους 1380 cm^{-1} (σχήμα 6.1.2) η οποία οφείλεται στην έκταση υδροξυλίων (σχήμα 6.1.3) τα οποία επηρεάζονται από τη συγκέντρωση των H^+ στη δομή του ζεόλιθου⁵⁻¹⁶.

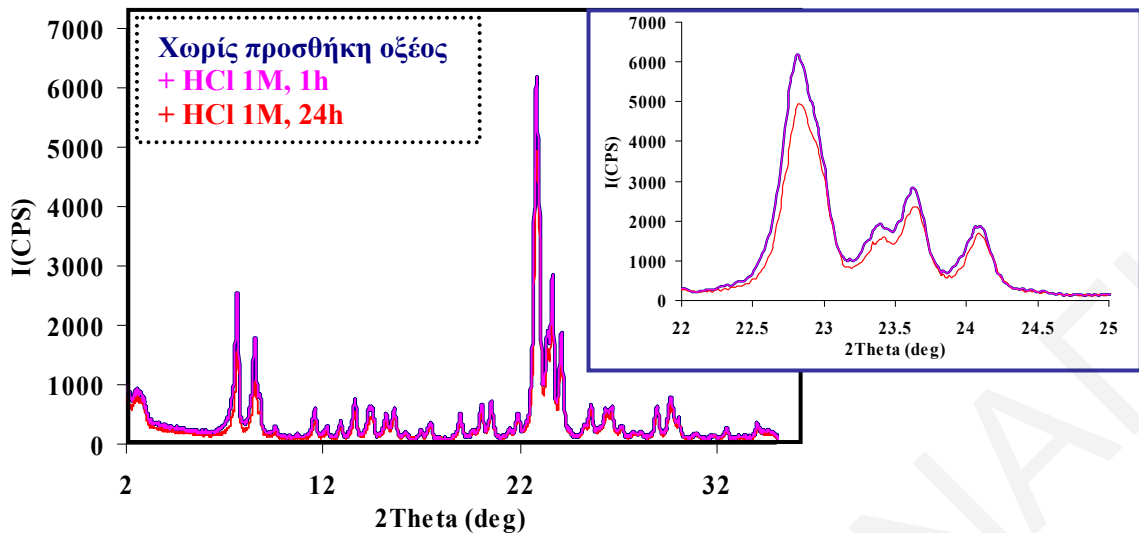


Σχήμα 6.1.2: (A) Φάσματα FTIR του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl, 1M για 1h και 24h και (B) μεγέθυνση των φασμάτων.



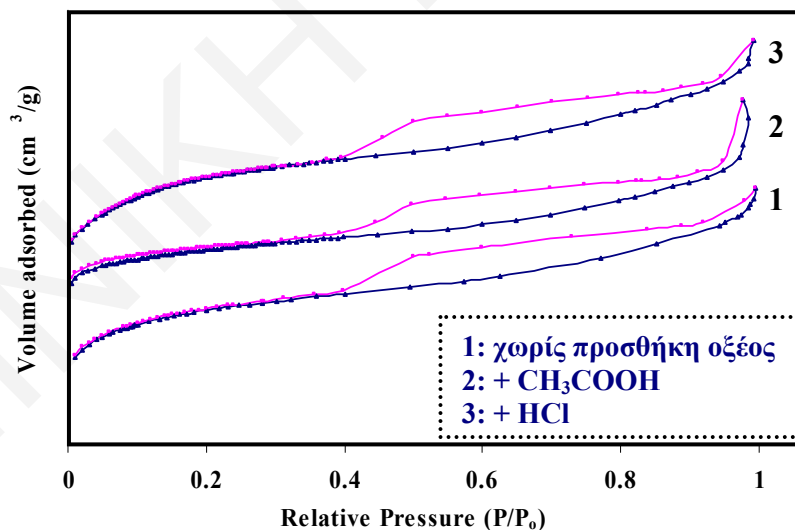
Σχήμα 6.1.3: Απεικόνιση των υδροξυλίων που επηρεάζονται με αλλαγής της περιεκτικότητας H^+ στη δομή του ζεόλιθου.

Από τα φάσματα XRD του δείγματος επιβεβαιώνεται η απουσία επίδρασης της προσθήκης του οξέος στη δομή του ζεόλιθου (σχήμα 6.1.4)¹⁷⁻²⁴. Παρατηρείται μια πολύ μικρή μείωση της έντασης των κορυφών ίσως λόγω της αμελητέας απαργιλώσεως που πιθανόν να συμβαίνει στο δείγμα του ζεόλιθου²⁵.



Σχήμα 6.1.4: Φάσματα XRD του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl, 1M για 1h και 24h.

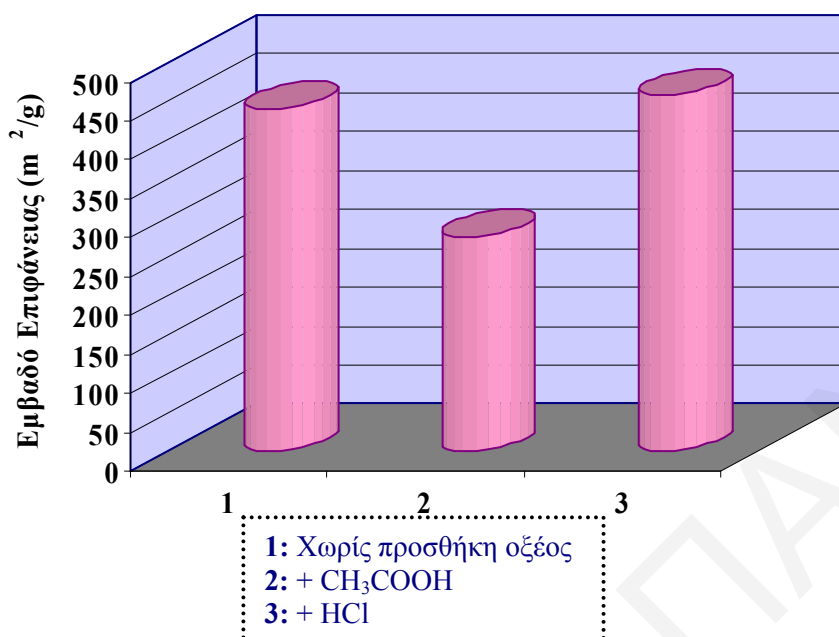
Από την ισοθερμική προσρόφηση N_2 του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) παρατηρείται μικρή επίδραση των ροφητικών ιδιοτήτων του (σχήμα 6.1.5). Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της προσθήκης CH_3COOH παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της ισοθέρμου σε $P/P_0 < 0,4$ και σε P/P_0 κοντά στην πίεση κορεσμού.



Σχήμα 6.1.5: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH_3COOH .

Η σημαντική επίδραση του CH_3COOH φαίνεται επίσης από τη μείωση του εμβαδού επιφάνειας η οποία οφείλεται στη δημιουργία δυσδιάλυτου $(CH_3COO)_3Al$ το οποίο κλείνει τους πόρους του δείγματος με αποτέλεσμα τη μειωμένη προσρόφηση N_2 (σχήμα 6.1.6). Το

$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ δημιουργείται λόγω των CH_3COO^- ιόντων και του ελεύθερου Al^+ που υπάρχει στο διάλυμα λόγω της απαργιλίωσης που συνέβη συνεπεία του χαμηλού pH.

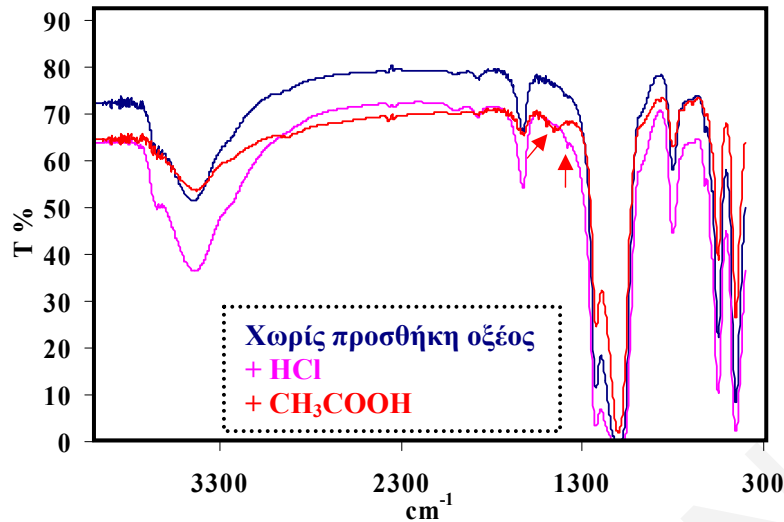


Σχήμα 6.1.6: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.

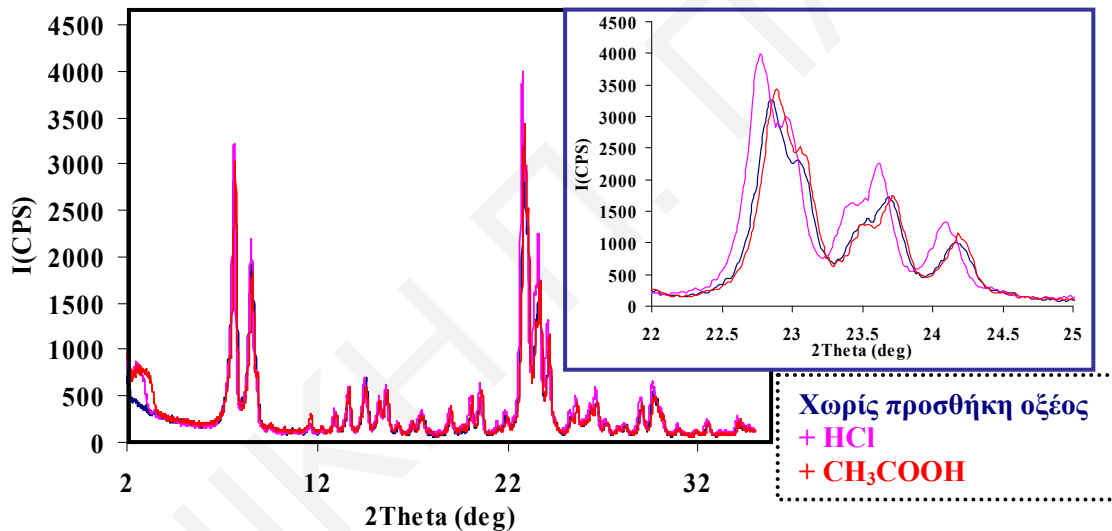
Επιβεβαίωση της δημιουργίας του δυσδιάλυτου $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ αποτελούν να αποτελέσματα FTIR του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80). Από τα φάσματα FTIR του *σχήματος 6.1.7* παρατηρείται σημαντική μείωση της έντασης της κορυφής των δομικών υδροξυλίων του ζεόλιθου (3670 cm^{-1}) λόγω της κάλυψής τους από το $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ ²⁶. Η επίδραση του $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ στη δομή του ζεόλιθου φαίνεται επίσης από την αύξηση της έντασης της κορυφής που οφείλεται στην ασύμμετρη έκταση Si-O-Si (1470 cm^{-1}).

Στην περίπτωση της προσθήκης του HCl, εμφανίζεται η κορυφή λόγω της έκτασης υδροξυλίων (*σχήμα 6.1.3*) τα οποία επηρεάζονται από τη συγκέντρωση των H^+ στη δομή του ζεόλιθου (1380 cm^{-1}). Τα υδροξύλια στην περίπτωση του δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH πιθανόν να καλύπτονται από το $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ που δημιουργείται.

Η μη σημαντική επίδραση της προσθήκης οξέων στη δομή του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) φαίνεται επίσης από τα φάσματα XRD τα οποία παραμένουν κρυσταλλικά χωρίς αλλαγή στις κορυφές τους (*σχήμα 6.1.8*)¹⁷⁻²⁴.



Σχήμα 6.1.7: Φάσματα FTIR του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.



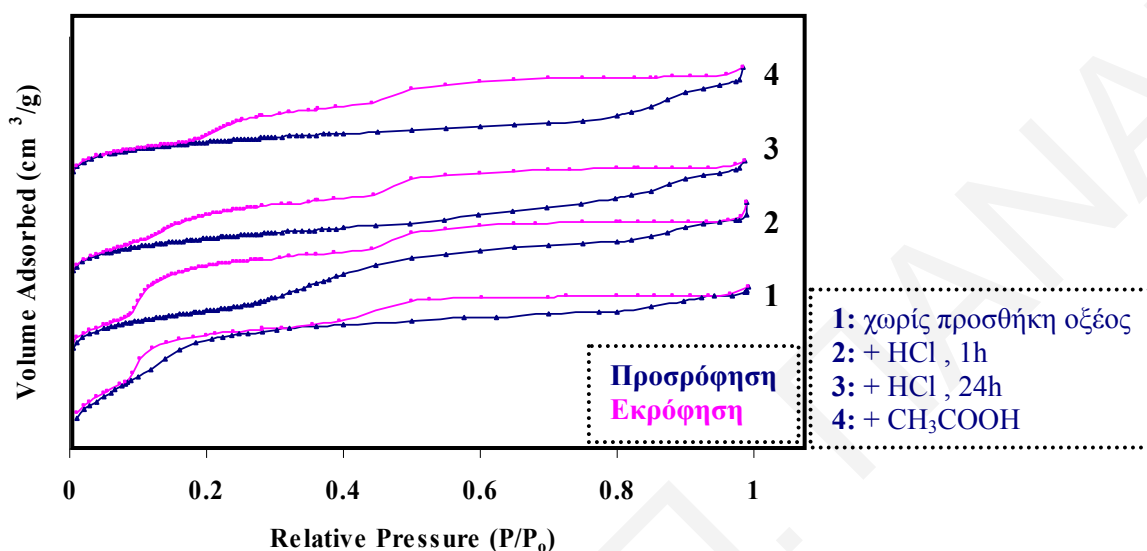
Σχήμα 6.1.8: Φάσματα XRD του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.

Στην περίπτωση τόσο του μη πυρωμένου όσο και του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), παρατηρείται σημαντική επίδραση στις ροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται παραμόρφωση στις ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων με την προσθήκη των οξέων και μείωση του εμβαδού επιφάνειάς τους (**σχήμα 6.1.9-12**). Η παραμόρφωση της ισόθερμου διαφέρει με αύξηση του χρόνου παραμονής του ζεόλιθου με το οξύ λόγω διαφορετικής ένταξης μορίων νερού στη δομή του ζεόλιθου.

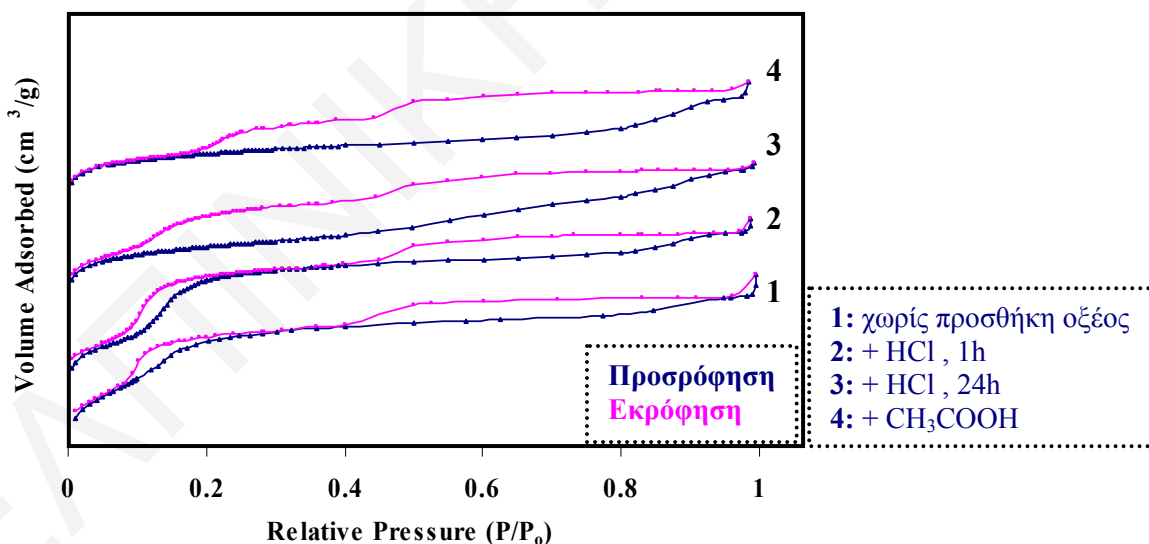
Η μείωση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων μετά από προσθήκη οποιουδήποτε οξέος σε αυτά, οφείλεται κυρίως στη δημιουργία σφαλμάτων στη δομή ενώ στην περίπτωση της προσθήκης CH₃COOH οφείλεται επιπλέον και λόγω της δημιουργίας του

δυσδιάλυτου $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ το οποίο καλύπτει μέρος της επιφάνειας και μέρος των πόρων του ζεόλιθου²⁷.

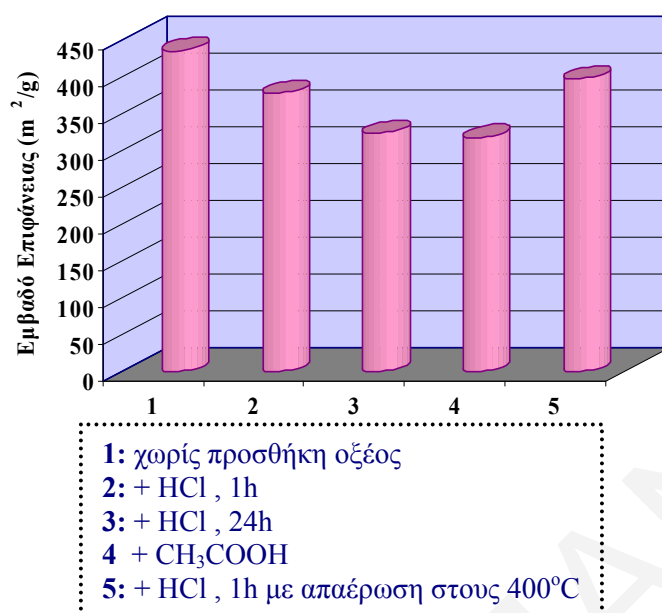
Το γεγονός ότι η παραμόρφωση της ισοθέριμου οφείλεται στην ένταξη μεγάλης ποσότητας μορίων νερού στη δομή, επιβεβαιώνεται από (α) την αλλαγή της ισοθέριμου, και (β) την απουσία της παραμόρφωσης και (γ) την αύξηση του εμβαδού επιφάνειας μετά από απαέρωση του ζεόλιθου στους 400°C όπου αφαιρούνται τα μόρια νερού (σχήμα 6.1.11,13).



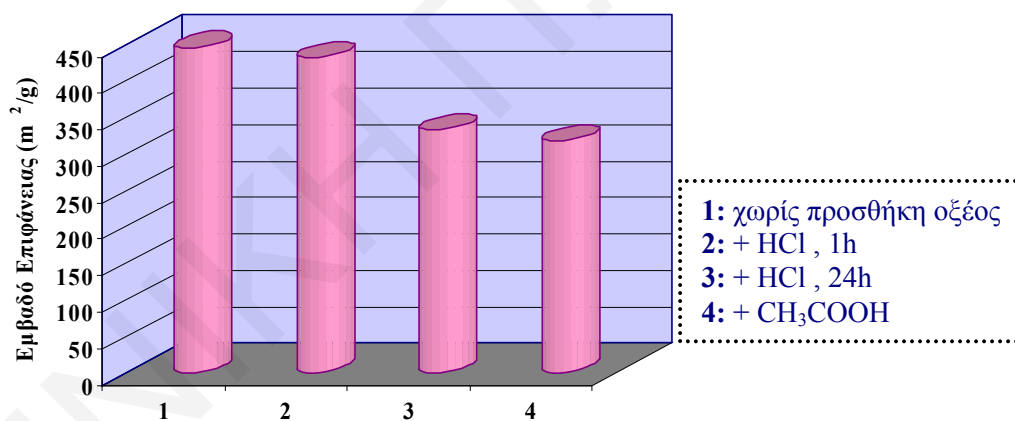
Σχήμα 6.1.9: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.



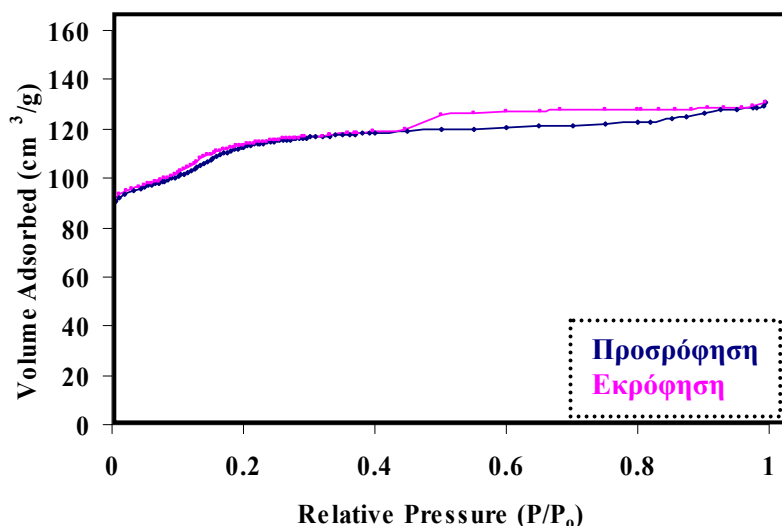
Σχήμα 6.1.10: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.



Σχήμα 6.1.11: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.

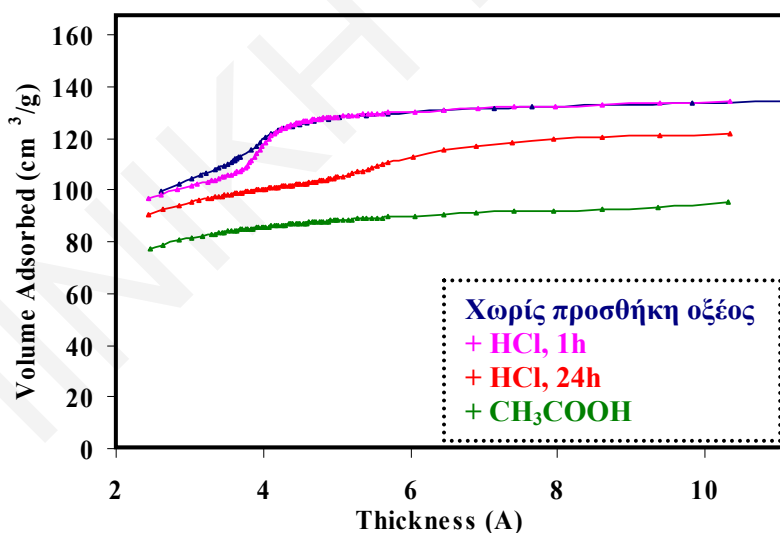


Σχήμα 6.1.12: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.



Σχήμα 6.1.13: Ισόθερμος προσρόφησης N_2 του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl οξέος, για 1h και με απαέρωση στους 400 °C.

Η επίδραση στις ροφητικές ιδιότητες των ζεολιθών μετά από προσθήκη οξέος, η οποία παρουσιάζεται ως παραμόρφωση στις ισοθέρμους προσρόφησης των δειγμάτων, αντανakλάται και στις γραφικές t-plot των δειγμάτων από τις οποίες φαίνεται και η επίδραση στο μικροπορώδη χαρακτήρα τους (*σχήμα 6.1.14*).

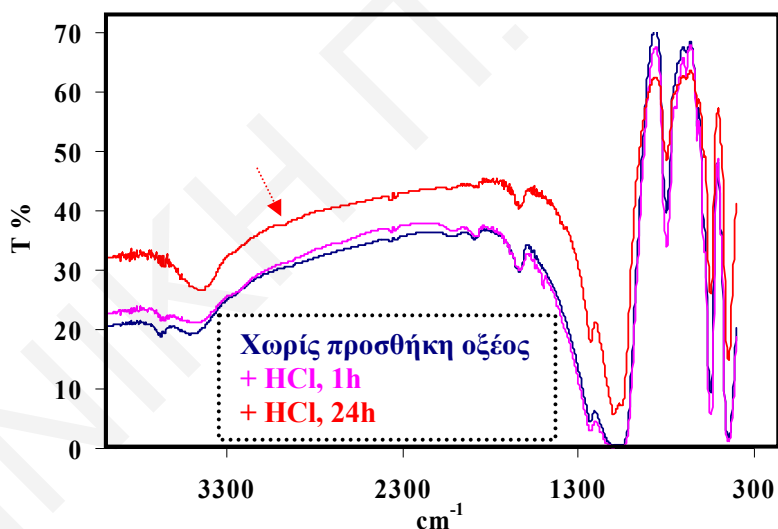


Σχήμα 6.1.14: Γραφικές t-plot του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH_3COOH .

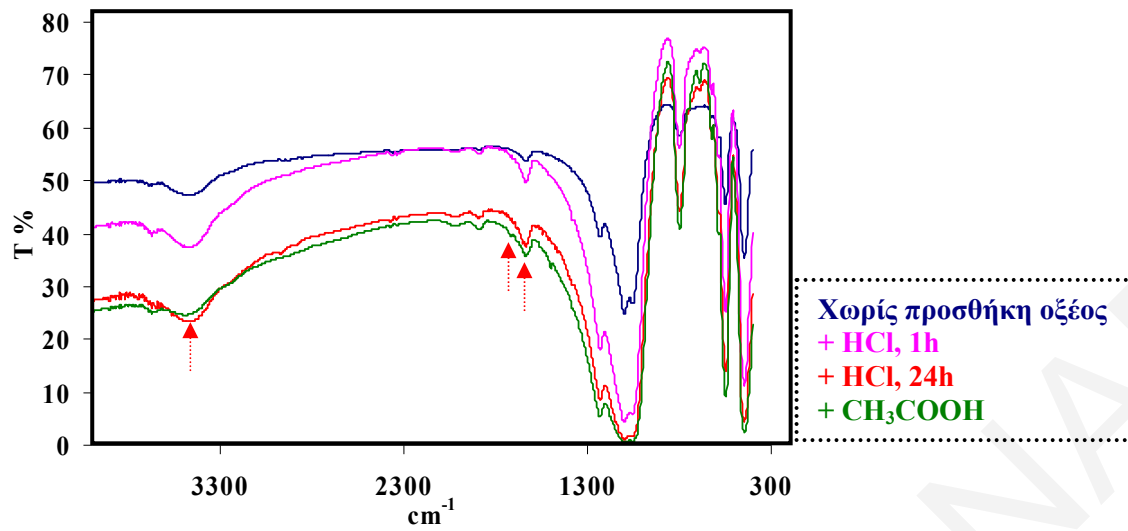
Η κύρια δομή των ζεολίθων μετά την προσθήκη των οξέων διατηρείται όπως παρατηρείται από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων (σχήμα 6.1.15,16)⁵⁻¹⁶. Από τα φάσματα, φαίνεται η διαφορετική ποσότητα μορίων νερού (3480, 1650 cm^{-1}) στα δείγματα η οποία επηρεάζει τις ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων.

Παρατηρείται επίσης στα δείγματα των δύο ζεολίθων μετά από προσθήκη HCl για 24 ώρες, η εμφάνιση κορυφών γύρω στους 2980 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στην παρουσία οργανικών μορίων^{5,8,28,29}. Τα οργανικά μόρια οφείλονται στην ελευθέρωση μήτρας από τη δομή του ζεολίθου λόγω μερικής απαργιλίωσης μετά την προσθήκη του οξέος. Η ελευθέρωση της μήτρας προκαλεί μερική κάλυψη των δομικών υδροξυλίων του ζεολίθου κάτι που επιβεβαιώνεται από την απουσία της κορυφής γύρω στους 3700 cm^{-1} ²⁶.

Μικρή μείωση της κορυφής που οφείλεται στα δομικά υδροξυλία (3700 cm^{-1}) παρατηρείται και στην περίπτωση του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH κυρίως λόγω της κάλυψής τους από το δυσδιάλυτο $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Al}$ που δημιουργείται (σχήμα 6.1.16). Τη δημιουργία του $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Al}$ την επιβεβαιώνει η εμφάνιση της κορυφής λόγω C=O γύρω στους 1735 cm^{-1} ³⁰.

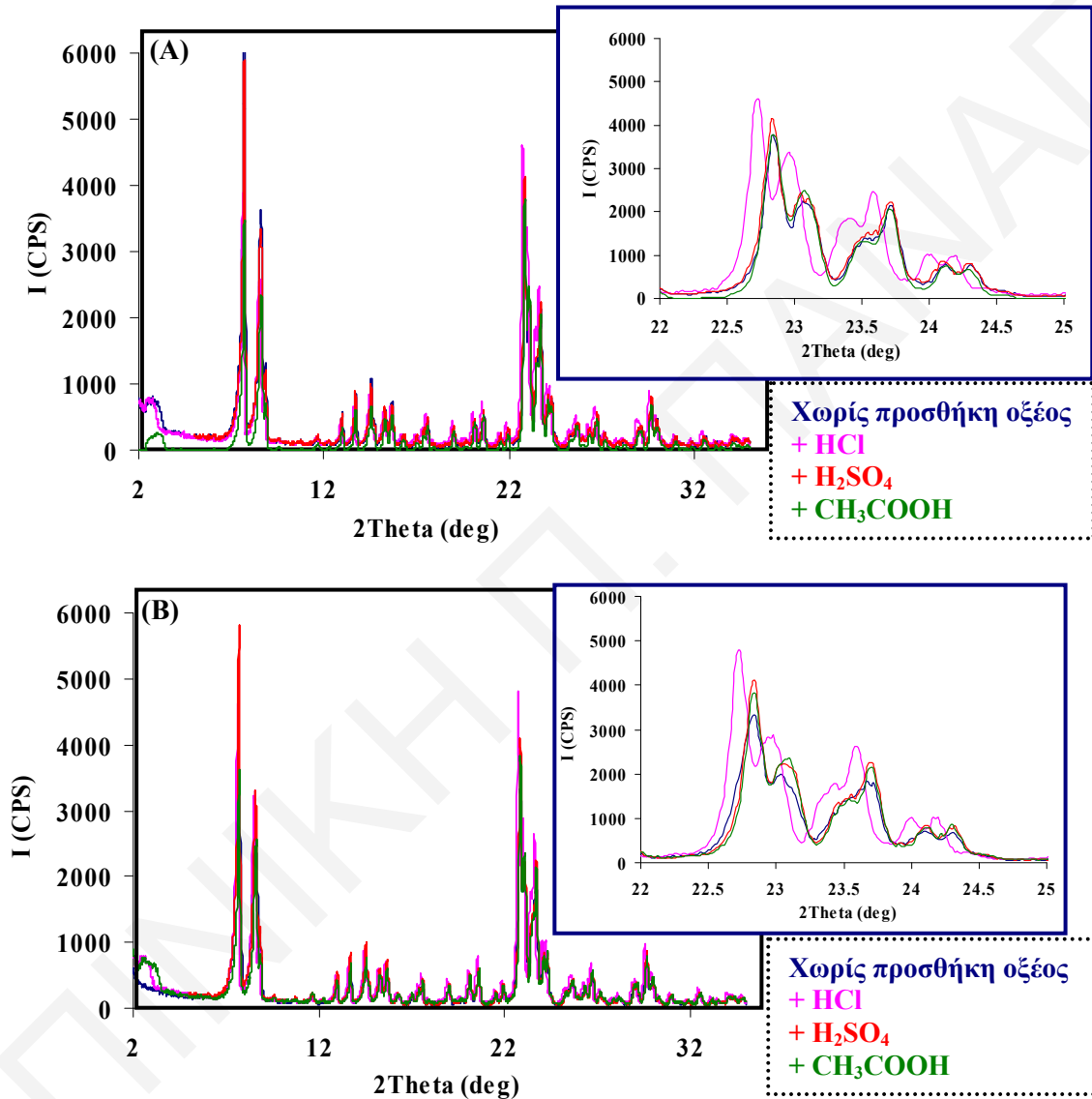


Σχήμα 6.1.15: Φάσματα FTIR του μη πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl.



Σχήμα 6.1.16: Φάσματα FTIR του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και CH₃COOH.

Η διατήρηση της δομής και της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων μετά την προσθήκη οξέων επιβεβαιώνεται από τα φάσματα XRD των δειγμάτων τα οποία δεν εμφανίζουν αισθητές διαφορές (σχήμα 6.1.17)¹⁷⁻²⁴. Μερικά δείγματα παρουσιάζουν μικρές μετατοπίσεις ή αυξομειώσεις στην ένταση των κορυφών τους γεγονός που πιθανόν να αποδίδεται στη μερική απαργιλίωση ή και στην πιθανή ανταλλαγή H^+ με τα ιόντα Na^+ της δομής του ζεόλιθου.



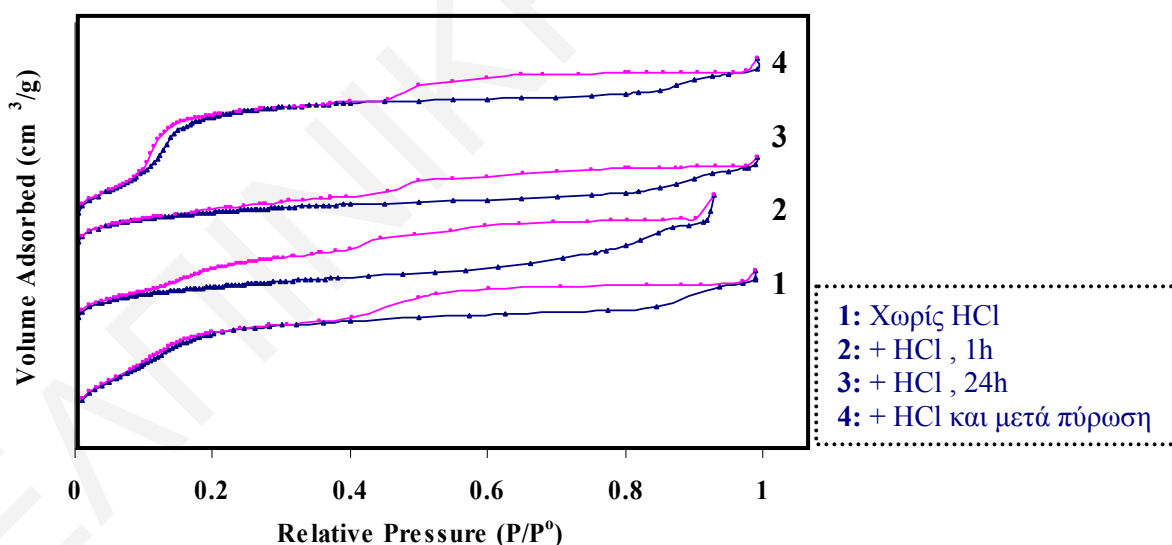
Σχήμα 6.1.17: Φάσματα XRD (A) του μη πυρωμένου και (B) του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και των δειγμάτων μετά από προσθήκη HCl, H₂SO₄ και CH₃COOH.

6.2 Επίδραση της προσθήκης οξέων στις ιδιότητες ζεολίθων Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120)

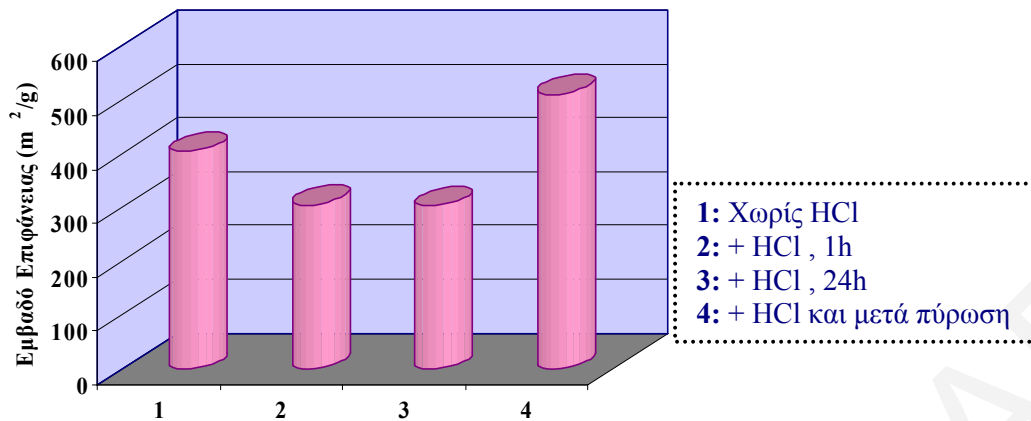
Η επίδραση της προσθήκης HCl μελετήθηκε επίσης στην περίπτωση του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120). Από τη μελέτη αυτή παρατηρήθηκε επίδραση των ροφητικών ιδιοτήτων του δείγματος. Συγκεκριμένα, οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων εμφανίζουν παραμόρφωση μετά από την προσθήκη του οξέος στο ζεόλιθο (σχήμα 6.2.1). Η παραμόρφωση οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα μορίων νερού που εντάσσονται στη δομή του ζεόλιθου κατά τη διαδικασία με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαλμάτων και τη μείωση του εμβαδού επιφάνειας (σχήμα 6.2.2).

Όταν ακολουθήσει πύρωση του δείγματος μετά τη διαδικασία προσθήκης οξέος, δεν εμφανίζεται πλέον η παραμόρφωση της ισόθερμου, η οποία παίρνει το σχήμα αυτής του δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al: 120) (σχήμα 4.5.3) και το εμβαδό επιφάνειας του δείγματος αυξάνεται. Με προσθήκη του οξέος στο δείγμα του ζεόλιθου Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) γίνεται ανταλλαγή των H⁺ του οξέος με τα ιόντα Cs⁺ της δομής. Η ανταλλαγή αυτή επιβεβαιώνεται και από τις γραφικές t-plot των δειγμάτων.

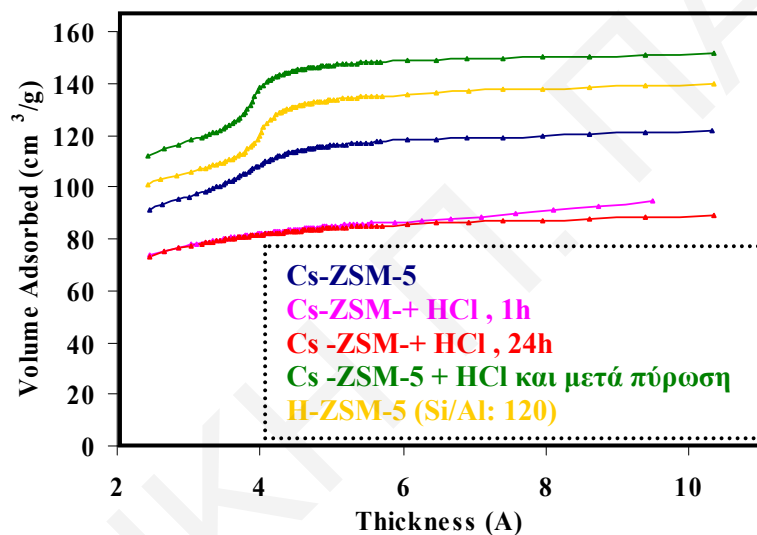
Η μετατροπή του Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) σε H-ZSM-5 (Si/Al: 120) επιβεβαιώνεται επίσης από τα φάσματα XRD των δειγμάτων (σχήμα 6.2.4). Με προσθήκη οξέος η συμμετρία του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετατρέπεται σε μονοκλινική από ορθορομβική και μετά από πύρωση παραμένει μονοκλινική³¹⁻³⁴.



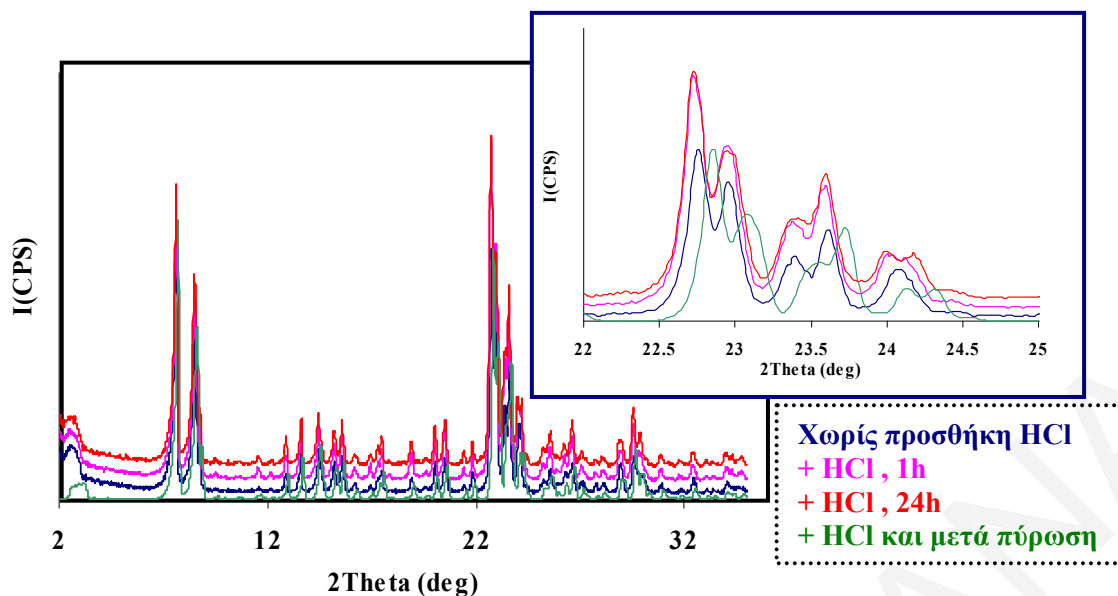
Σχήμα 6.2.1: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl.



Σχήμα 6.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και μετά από πύρωση.

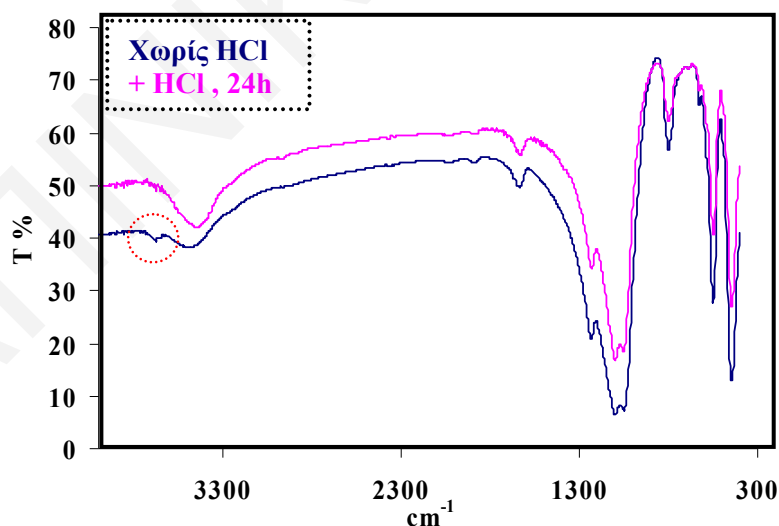


Σχήμα 6.2.3: Γραφικές t-plot του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και μετά από πύρωση και του δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al: 120).



Σχήμα 6.2.4: Φάσματα XRD του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl και μετά από πύρωση.

Η αυξημένη ποσότητα μοριακού νερού, που προκαλεί την παραμόρφωση της ισοθέριμου του ζεόλιθου, φαίνεται και από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων με αύξηση της έντασης της κορυφής γύρω στους 3480 cm^{-1} (σχήμα 6.2.5). Από τα φάσματα FTIR παρατηρείται επίσης απουσία της κορυφής των δομικών υδροξυλίων (3700 cm^{-1}) ίσως λόγω ποσότητας μήτρας που απελευθερώθηκε μετά από πιθανή απαργιλλίωση και προκάλεσε την κάλυψή τους.



Σχήμα 6.2.5: Φάσματα FTIR του δείγματος Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη HCl, 24h.

6.3 Επίδραση της προσθήκης CH₃COOH στις ιδιότητες των πυρωμένων ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120)

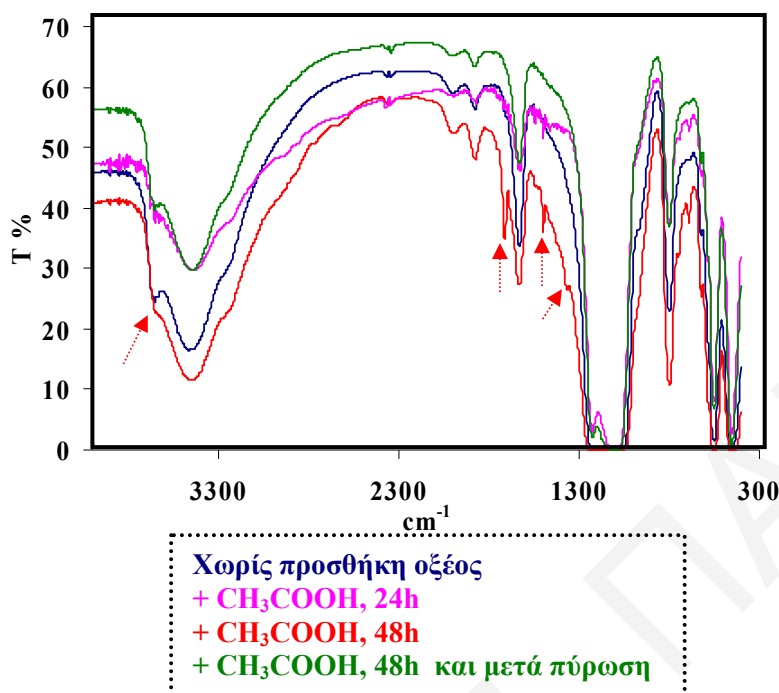
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προηγούμενων παραγράφων του κεφαλαίου 6 έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη του CH₃COOH επηρεάζει τις ιδιότητες των ζεολίθων περισσότερο από τα υπόλοιπα οξέα. Για το λόγο αυτό στη συνέχεια θα συζητηθεί η εκτενέστερη μελέτη που διεκπεραιώθηκε για την επίδραση της προσθήκης του CH₃COOH. Συγκεκριμένα, έγινε μελέτη της επίδρασης (α) της συγκέντρωσης του οξέος, (β) του χρόνου παραμονής και (γ) της θερμοκρασίας κατά την προσθήκη του CH₃COOH στους πυρωμένους ζεόλιθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120).

6.3.1 Επίδραση του χρόνου παραμονής του οξέος με τους ζεόλιθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120)

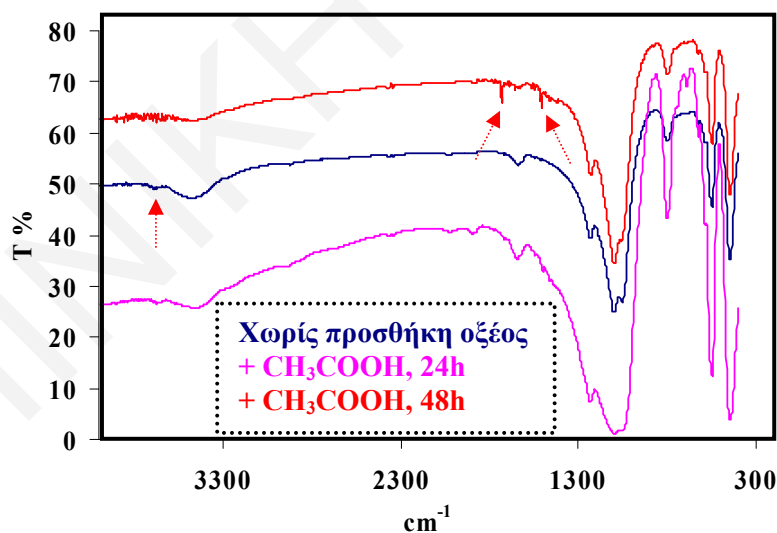
Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως με προσθήκη CH₃COOH σε ποσότητα ζεολίθων δημιουργείται (CH₃COO)₃Al λόγω των CH₃COO⁻ ιόντων του διαλύματος και του Al⁺ που ελευθερώνεται στο διάλυμα λόγω της απαργιλλίωσης²⁵. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι με αύξηση του χρόνου παραμονής του οξέος με το ζεολιθικό δείγμα, παρατηρείται αύξηση της δημιουργίας του (CH₃COO)₃Al. Αυτό διαπιστώνεται αρχικά στα φάσματα FTIR από τη μείωση της κορυφής που οφείλεται στα δομικά υδροξύλια (3670 cm⁻¹), με αύξηση του χρόνου παραμονής, λόγω της κάλυψής τους από το δυσδιάλυτο (CH₃COO)₃Al (σχήματα 6.3.1, 6.3.2)²⁶. Η δημιουργία του (CH₃COO)₃Al στα πειράματα σε θερμοκρασία δωματίου επιβεβαιώνεται και από τις κορυφές γύρω στους 1500 cm⁻¹ (C-H) και 1740 cm⁻¹ (C=O)³⁰. Από τα φάσματα FTIR, με χρόνο παραμονής 48 ώρες, παρατηρείται επίσης εμφάνιση της κορυφής λόγω H⁺ (1380 cm⁻¹) στη δομή του ζεόλιθου που προέρχονται από την παρουσία του οξέος⁵⁻¹⁶. Οι παρατηρήσεις αυτές παρουσιάζονται πιο έντονα στην περίπτωση του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και λιγότερο στην περίπτωση του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) πιθανών λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας του (CH₃COO)₃Al που δημιουργείται λόγω της περισσότερης απαργιλλίωσης που συνέβη αφού η περιεκτικότητα του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) σε Al είναι μεγαλύτερη.

Η μελέτη του χρόνου παραμονής έγινε και στην περίπτωση της προσθήκης οξέος στους ζεόλιθους με ανάδευση στους 100°C υπό συνθήκες απόσταξης ολικής επαναροής (reflux). Από τα αποτελέσματα αυτά παρατηρήθηκε ότι έστω κι αν με αύξηση του χρόνου παραμονής δημιουργείται περισσότερο (CH₃COO)₃Al, σε θερμοκρασία 100°C πιθανόν να διεισδύει στους πόρους των ζεολίθων με αποτέλεσμα τη μείωση των κορυφών γύρω στους

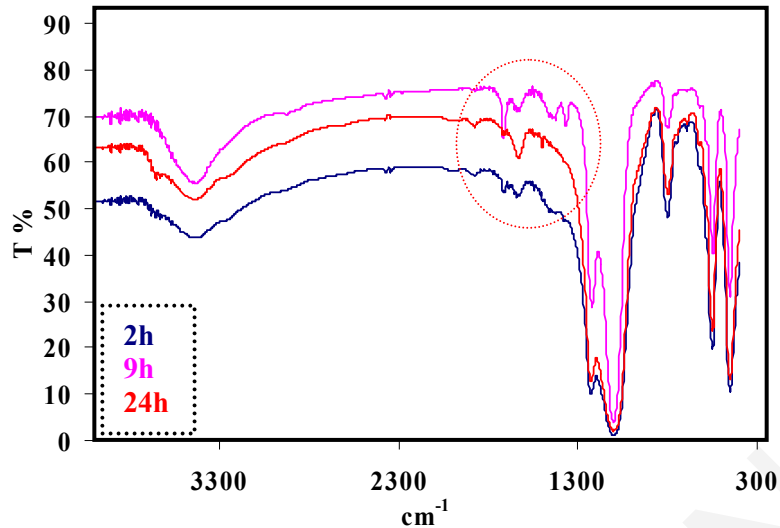
1500 cm^{-1} (C-H) και 1740 cm^{-1} (C=O) (λόγω της παρουσίας του $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$) και την επανεμφάνιση της κορυφής λόγω των δομικών υδροξυλίων (3670 cm^{-1}) (σχήματα 6.3.3, 6.3.4)^{26,30}.



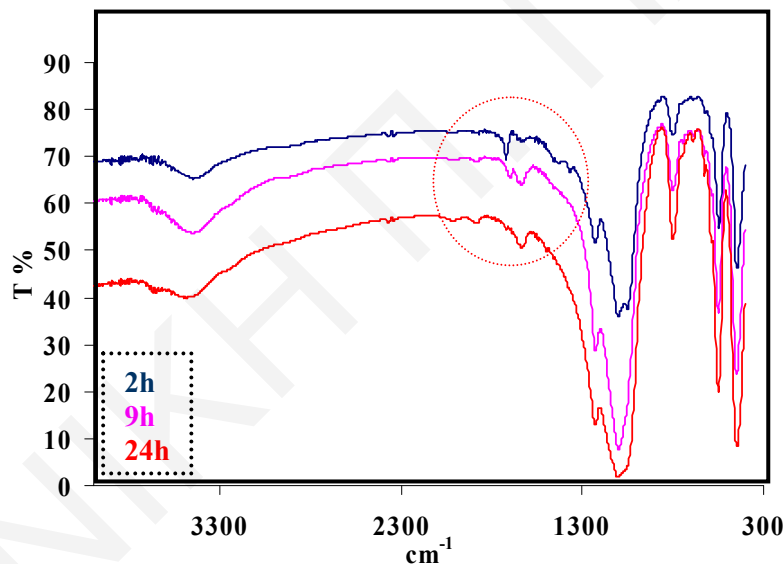
Σχήμα 6.3.1: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση.



Σχήμα 6.3.2: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH για 24h και 48h.



Σχήμα 6.3.3: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C .



Σχήμα 6.3.4: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C .

Η δημιουργία του δυσδιάλυτου $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ μετά από την προσθήκη του CH_3COOH στα δείγματα φαίνεται επίσης από την ισοθερμική προσρόφηση N_2 και συγκεκριμένα τη μείωση του εμβαδού επιφάνειας των ζεολίθων και την επίδραση του μικροπορώδους χαρακτήρα (*σχήματα 6.3.5 (B,Γ), 6.3.6 (B, Γ)*) λόγω της κάλυψης της επιφάνειας από το $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$.

Οι ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) δεν παρουσιάζουν διαφορές και εμφανίζονται όπως στο *σχήμα 6.3.5 (A)* ενώ οι ισόθερμες του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH εμφανίζουν

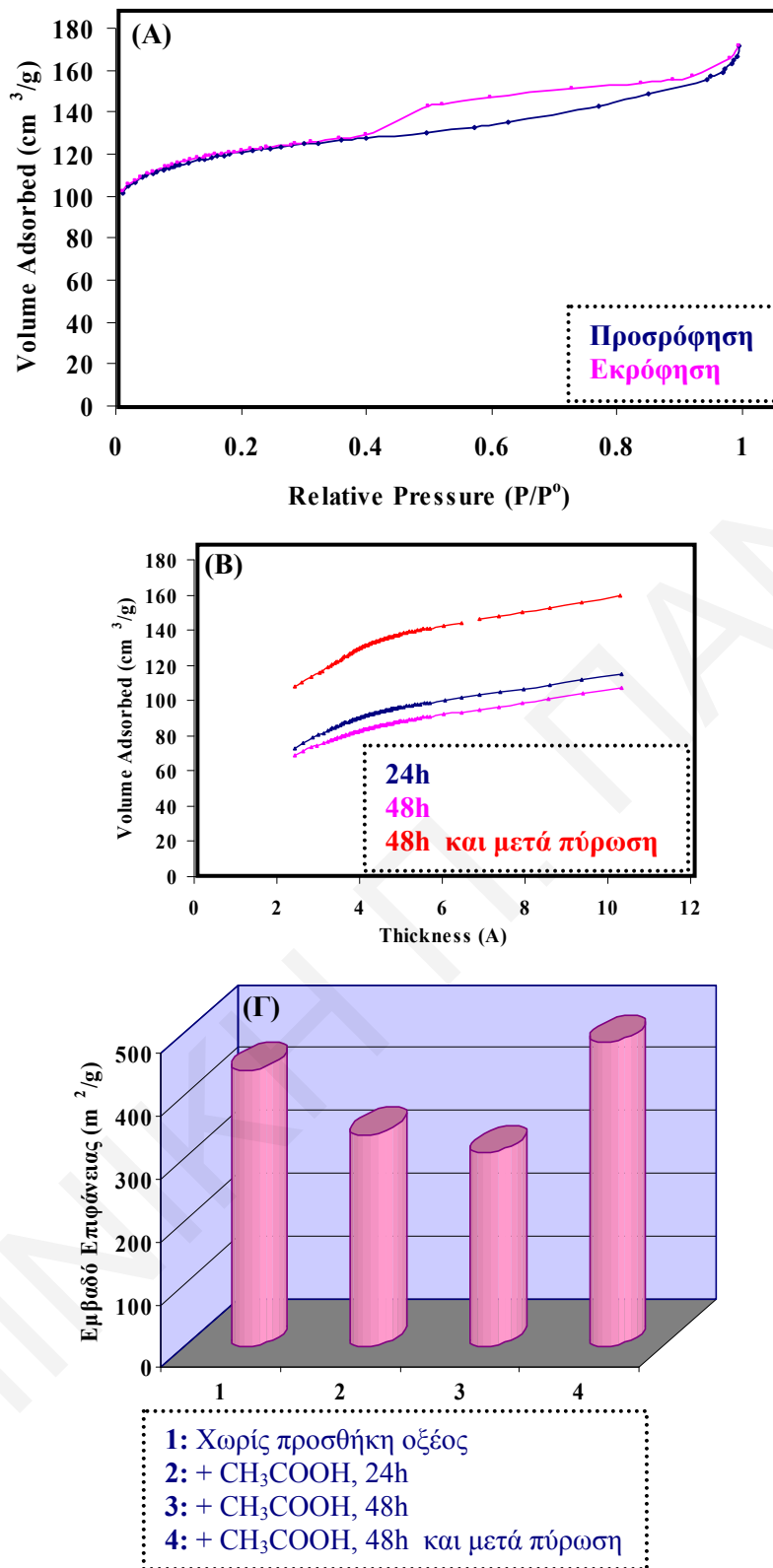
παραμόρφωση (*σχήμα 6.3.6 (A)*) που αντανακλάται στις γραφικές t-plot (*σχήμα 6.3.6 (B)*). Η παραμόρφωση αυτή οφείλεται σε φαινόμενα όπως: (α) στην απαργιλλίωση των δειγμάτων λόγω της προσθήκης του οξέος, (β) στην ένταξη μεγάλης ποσότητας μορίων νερού στη δομή του ζεόλιθου όπως επίσης και (γ) στις αλλαγές στη δομή των δειγμάτων λόγω της δημιουργίας του $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ και της δημιουργίας σφαλμάτων²⁷.

Μετά από πύρωση των δειγμάτων η παραμόρφωση των ισοθερμών φεύγει και το εμβαδό επιφάνειας αυξάνεται κυρίως λόγω αφαίρεσης της περίσσειας νερού από τη δομή. Από το σχήμα της ισοθέρμου 4 του *σχήματος 6.3.6 (A)*, φαίνεται ότι πιθανόν να γίνεται ανταλλαγή των ιόντων Na^+ με τα H^+ του οξέος αφού η ισόθερμος όπως επίσης η γραφική t-plot του δείγματος μετά από πύρωση σχεδόν ταυτίζεται με αυτήν του δείγματος H-ZSM-5 (Si/Al: 120) (*σχήμα 6.2.3*).

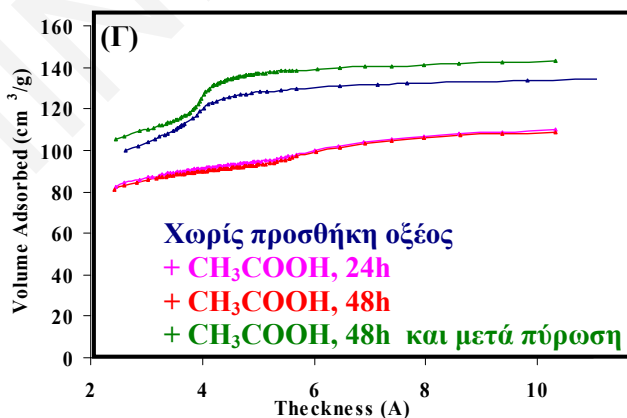
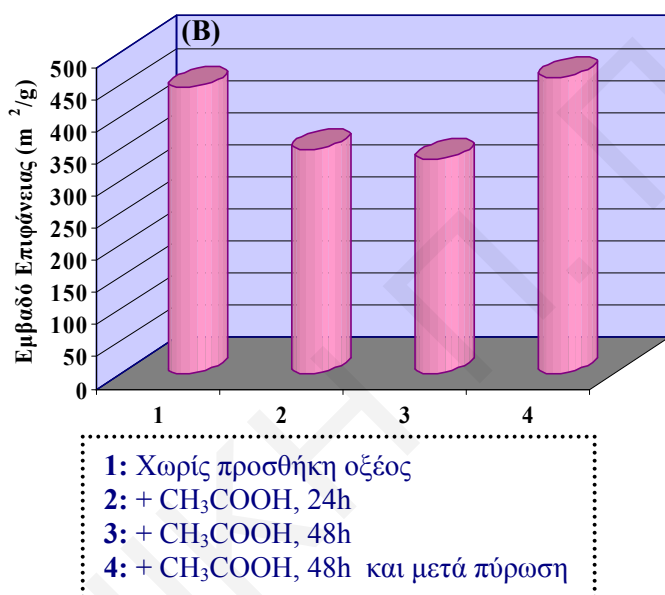
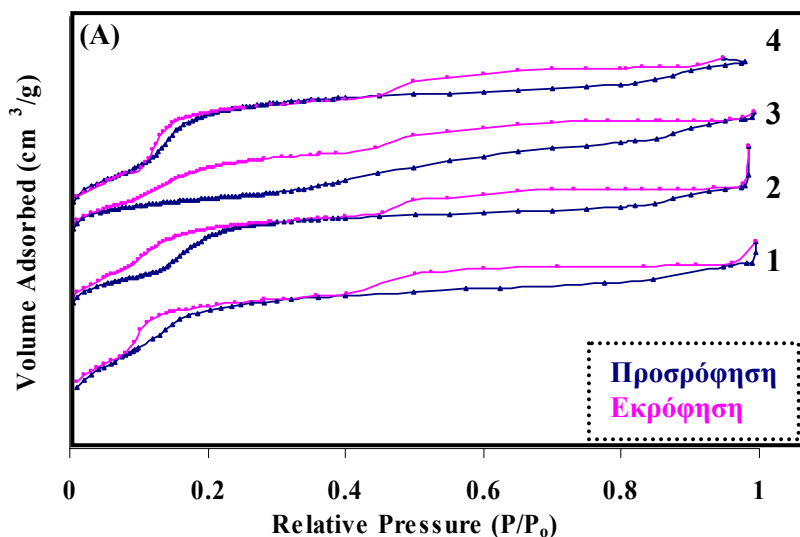
Η παρουσία των μορίων νερού στους ζεόλιθους είναι μεγαλύτερη με αύξηση του χρόνου παραμονής όπως επιβεβαιώνεται και από τα γραφήματα TGA-DTG (*σχήματα 6.3.9 - 12*). Η απώλεια του νερού από τα δείγματα με αύξηση της θερμοκρασίας συμβαίνει κυρίως στους 100°C όμως όπως φαίνεται από τα διαγράμματα παρατηρείται και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (300°C) λόγω ισχυρότερα δεσμευμένου νερού.

Η διείδυση του $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ στους πόρους των δειγμάτων σε θερμοκρασία 100°C διαπιστώνεται και από την τεχνική ισοθερμικής προσρόφησης N_2 λόγω της μεγαλύτερης μείωσης του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων (*σχήματα 6.3.7, 6.3.8*) όπως επίσης και από τα γραφήματα TGA-DTG λόγω της μεγαλύτερης απώλειας βάρους που οφείλεται σε περισσότερα μόρια νερού που εντάσσονται στη δομή σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη ποσότητα $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ που δημιουργείται (*σχήματα 6.3.11, 12*).

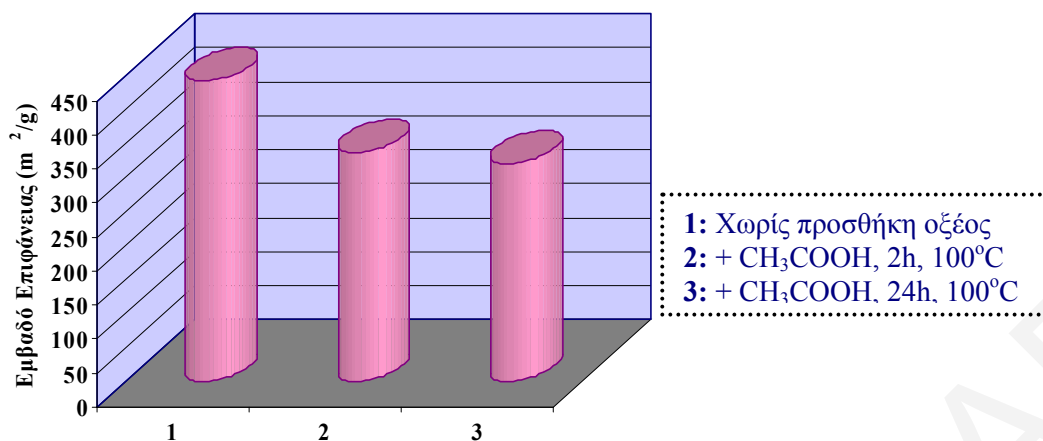
Όπως παρουσιάζεται στα γραφήματα DSC των δειγμάτων (*σχήματα 6.3.9 - 12*), με αύξηση του χρόνου παραμονής παρατηρείται μετατόπιση της ενδόθερμης μεταβολής στους 100°C από την απώλεια μορίων νερού λόγω αλλαγών στις δυνάμεις προσρόφησης του νερού. Η εξώθερμη μεταβολή στα διαγράμματα γύρω στους 450°C οφείλεται στην αποσύνθεση του οργανικού μορίου δηλαδή της μήτρας⁸.



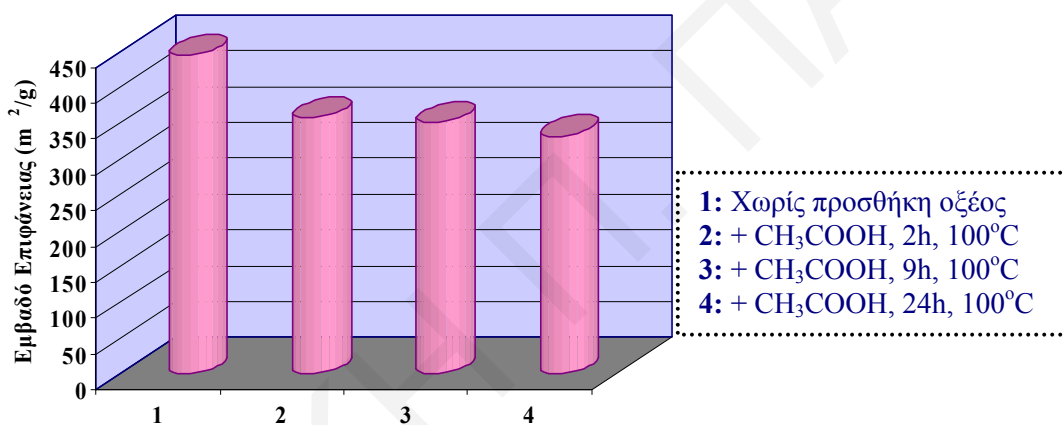
Σχήμα 6.3.5: (A) Ισόθερμος προσρόφησης N_2 , (B) γραφικές t-plot και (Γ) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση.



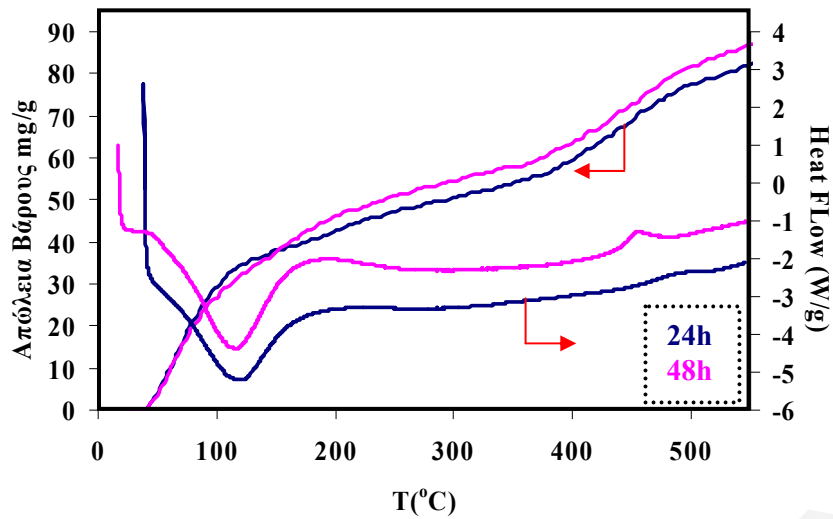
Σχήμα 6.3.6: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N_2 , (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας και (Γ) γραφικές t-plot του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση.



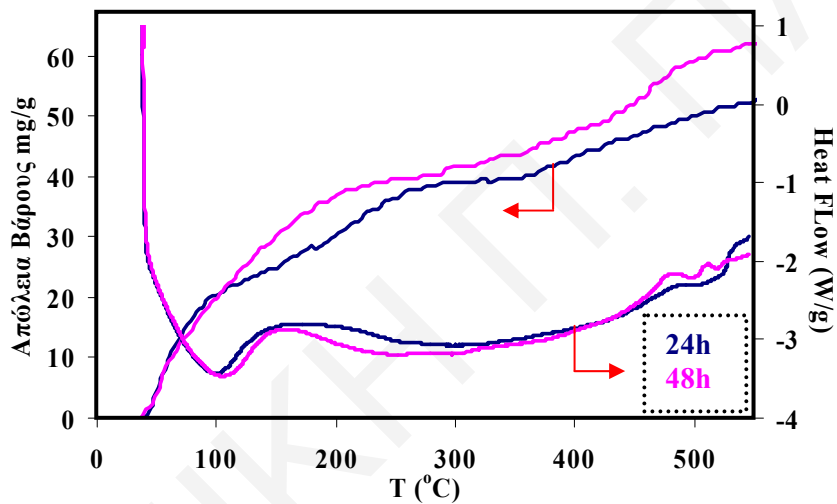
Σχήμα 6.3.7: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2 και 24h στους 100°C.



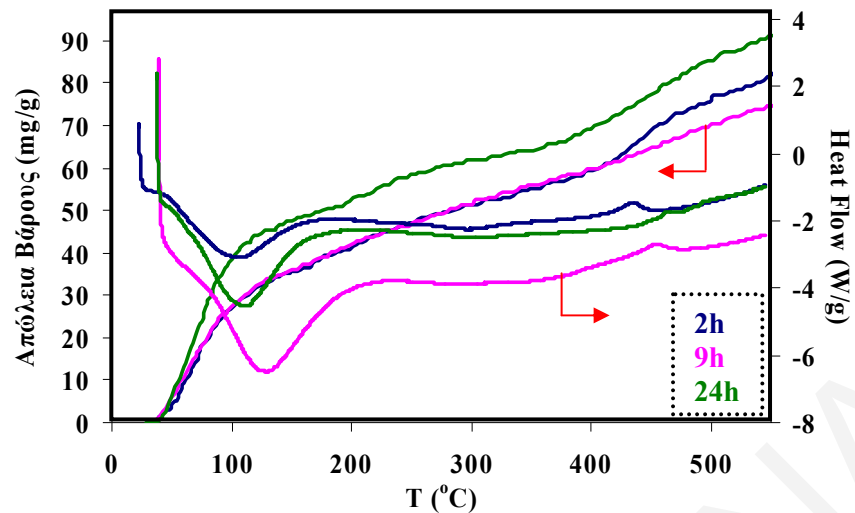
Σχήμα 6.3.8: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C.



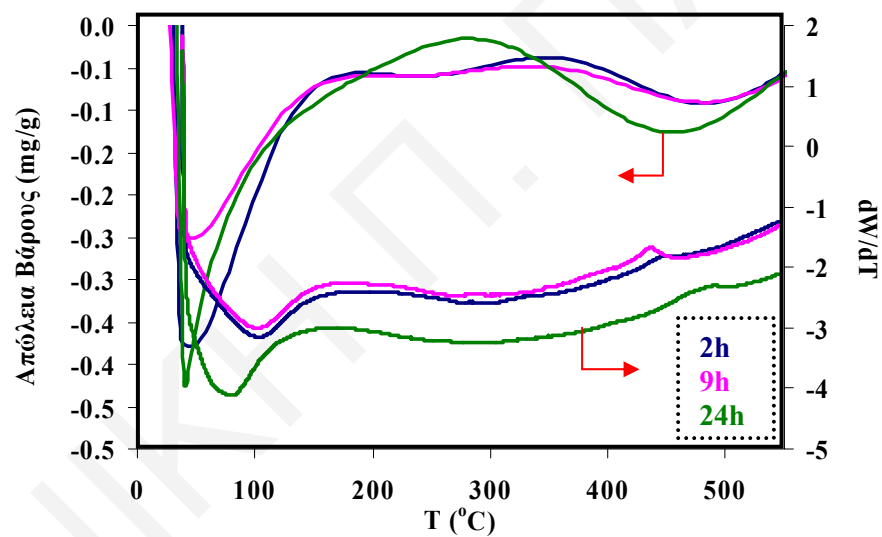
Σχήμα 6.3.9: Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h.



Σχήμα 6.3.10: Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h.



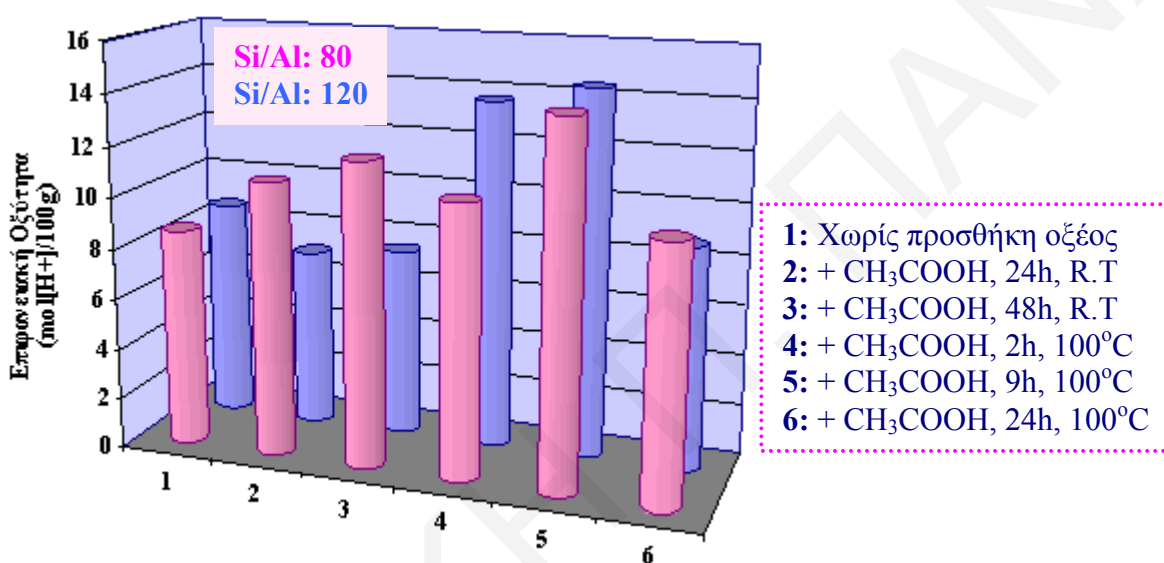
Σχήμα 6.3.11: Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH_3COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C .



Σχήμα 6.3.12: Διαγράμματα DTG και DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C .

Από τις μετρήσεις της επιφανειακής οξύτητας (*σχήμα 6.3.13*) των δειγμάτων κυρίως στην περίπτωση του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), παρατηρείται μικρή αύξηση της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων με αύξηση του χρόνου παραμονής του CH₃COOH με το ζεολιθικό δείγμα. Αυτό οφείλεται στην παρουσία H⁺ λόγω του οξέος τα οποία παρατηρήθηκαν και από τα φάσματα FTIR (*σχήματα 6.3.1, 6.3.2*).

Η επιφανειακή οξύτητα των δειγμάτων στις 2h και 9h αυξάνεται περισσότερο με αύξηση της θερμοκρασίας στους 100°C αφού λόγω της διείσδυσης του (CH₃COO)₃Al ελευθερώνονται όξινες περιοχές. Στην περίπτωση της παραμονής του οξέος για 24h στους 100°C λόγω της μεγάλης ποσότητας του (CH₃COO)₃Al που δημιουργείται καλύπτονται όξινα κέντρα έτσι η επιφανειακή οξύτητα μειώνεται.

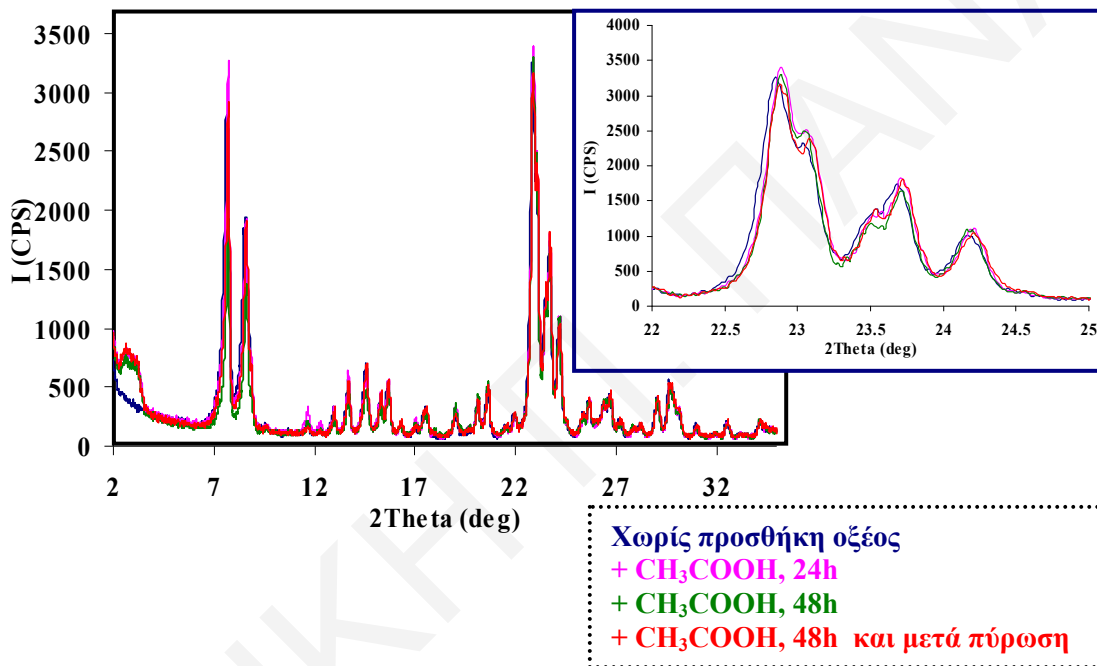


Σχήμα 6.3.13: Συγκριτικό διάγραμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) μετά από προσθήκη CH₃COOH για 24h και 48h σε R.T και για 2h, 9h και 24h στους 100°C.

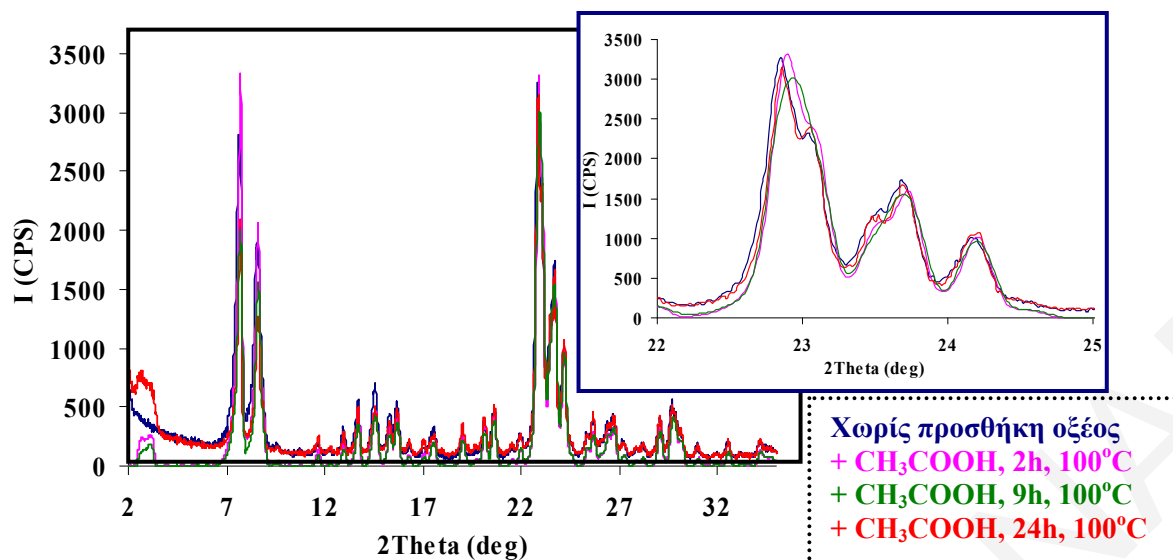
Μετά από την προσθήκη του CH₃COOH στα δείγματα των ζεολίθων δεν επηρεάζεται σημαντικά η δομή των δειγμάτων κάτι που παρατηρήθηκε από τα φάσματα FTIR και παρουσιάζεται επίσης στη συνέχεια από τα φάσματα XRD (*σχήματα 6.3.14-17*).

Στην περίπτωση του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη του CH₃COOH σε θερμοκρασία δωματίου τα φάσματα XRD των δειγμάτων παραμένουν αναλλοίωτα (*σχήμα 6.3.14*) ενώ στους 100°C η κορυφή γύρω στις 23° από διπλή μετατρέπεται σε απλή (*σχήμα 6.3.15*)¹⁷⁻²⁴. Η αλλαγή αυτή είναι πιο έντονη στις 9h αφού όπως προαναφέρθηκε στις 9h σε 100°C δημιουργείται το (CH₃COO)₃Al το οποίο όμως διεισδύει στους πόρους έτσι επηρεάζει περισσότερο τη δομή του ζεόλιθου.

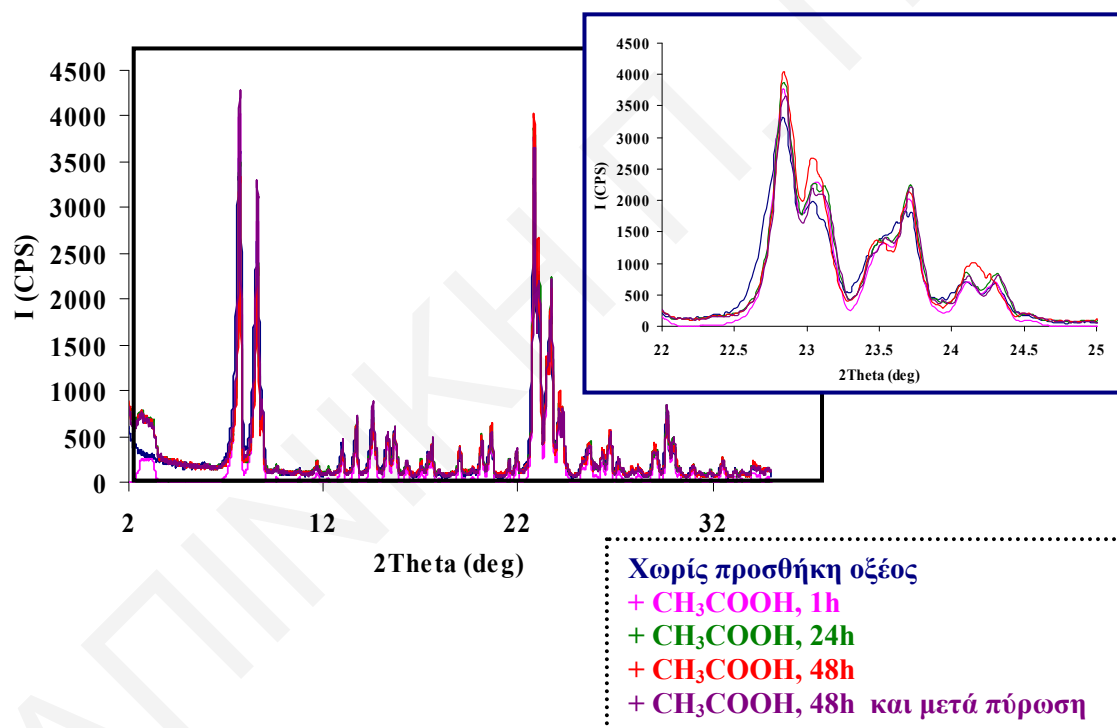
Τα δείγματα Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη του CH_3COOH σε θερμοκρασία δωματίου, εμφανίζουν μικρές αλλοιώσεις στις κορυφές του φάσματος XRD λόγω της δημιουργίας του $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ που προκαλεί αλλαγή στη συμμετρία του ζεόλιθου από μονοκλινική σε ορθορομβική αφού η διπλή κορυφή γύρω στις 24° μετατρέπεται σε απλή³¹⁻³⁴. Η αλλαγή στη συμμετρία μετά από πύρωση του δείγματος επανέρχεται (σχήμα 6.3.16). Στην περίπτωση του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη του CH_3COOH στους 100°C , η επίδραση στη δομή του ζεόλιθου φαίνεται στο φάσμα από την σχεδόν απλή κορυφή στις 23° η οποία γίνεται ευκρινώς διπλή (σχήμα 6.3.17).



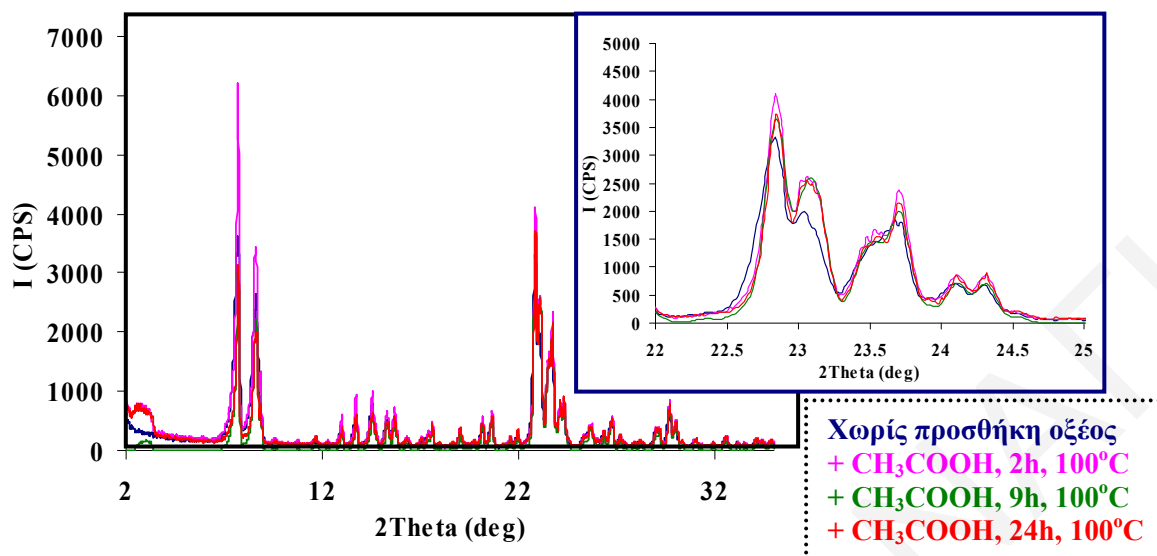
Σχήμα 6.3.14: Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH για 24h και 48h και μετά από πύρωση.



Σχήμα 6.3.15: Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 2h, 9h και 24h στους 100°C.



Σχήμα 6.3.16: Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH₃COOH για 1h, 24h και 48h και μετά από πύρωση.



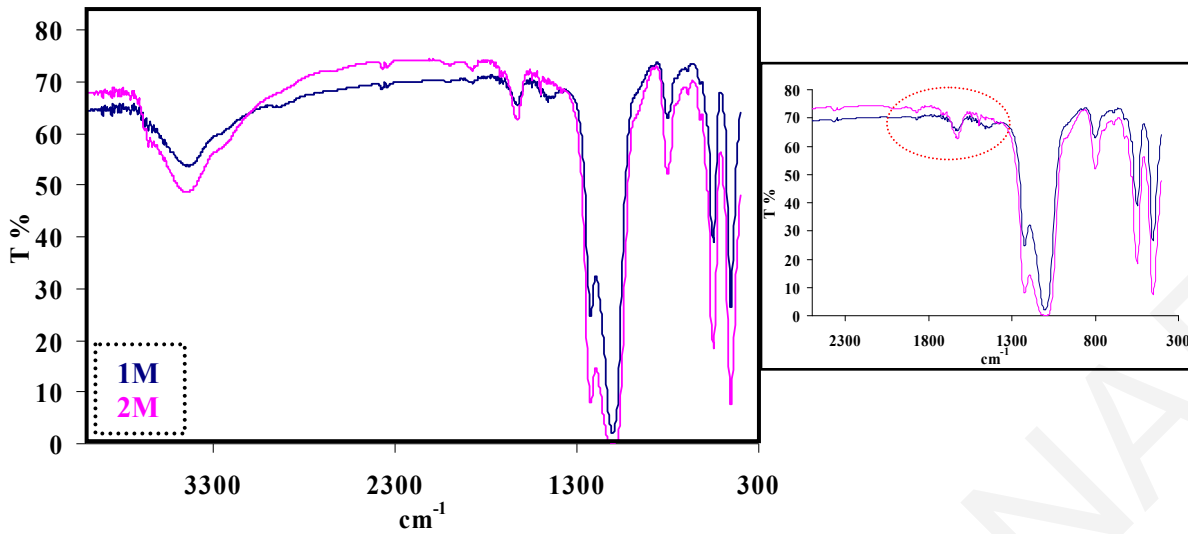
Σχήμα 6.3.17: Φάσματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και του ίδιου δείγματος μετά από προσθήκη CH_3COOH οξέος για 2h, 9h και 24h στους 100°C .

6.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος κατά την προσθήκη του τους ζεολίθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120)

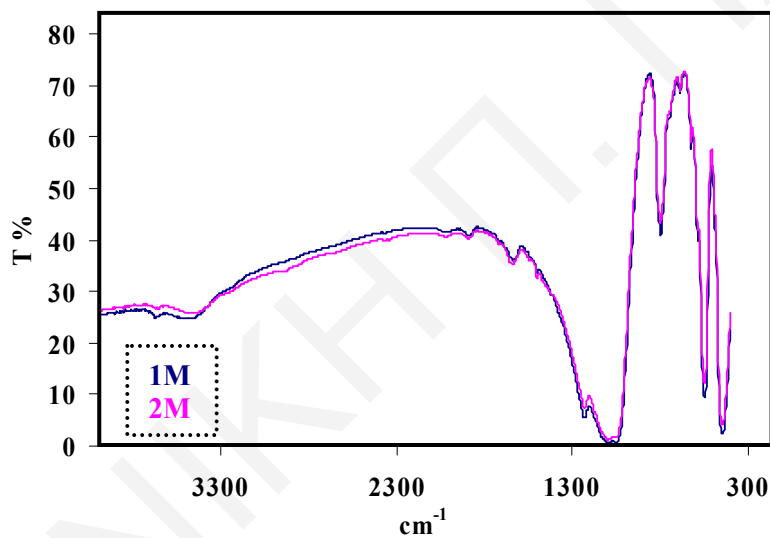
Για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων της προσθήκης του CH_3COOH μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσής του. Παρατηρήθηκε ότι η αλλαγή της συγκέντρωσης του οξέος από 1M σε 2M δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των ζεολίθων.

Από τα φάσματα FTIR παρατηρείται εμφάνιση των κορυφών λόγω του $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ που δημιουργείται ($1900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$: C=O, C-C, C-H)³⁰, επίδραση των δομικών υδροξυλίων (3670 cm^{-1})²⁶ τα οποία καλύπτονται από το $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ και εμφάνιση της κορυφής που οφείλεται σε ύπαρξη H^+ (1380 cm^{-1}) λόγω της παρουσίας του οξέος (σχήματα 6.3.18,19)⁵⁻¹⁶. Οι κορυφές αυτές στην περίπτωση του ζεολίθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) είναι λίγο πιο έντονες με αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος ενώ στην περίπτωση του Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) δεν εμφανίζουν διαφορές.

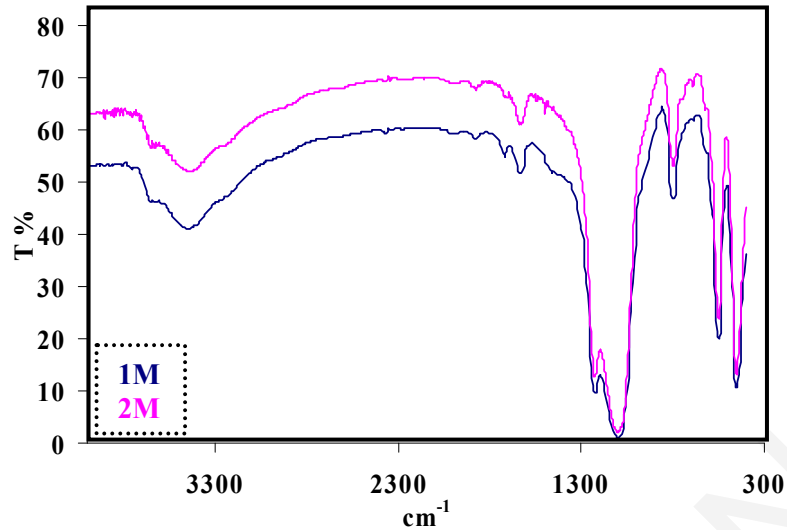
Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και κατά την προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M στους 100°C (σχήματα 6.3.20,21).



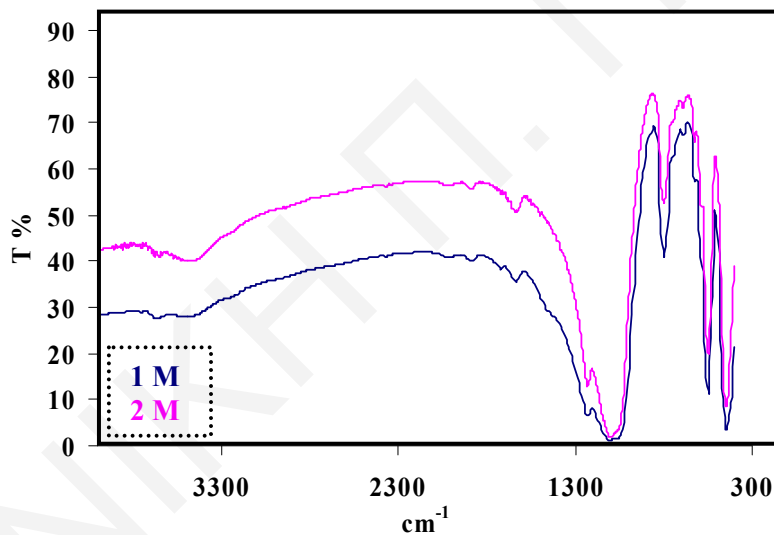
Σχήμα 6.3.18: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h.



Σχήμα 6.3.19: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h.



Σχήμα 6.3.20: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h στους 100°C .



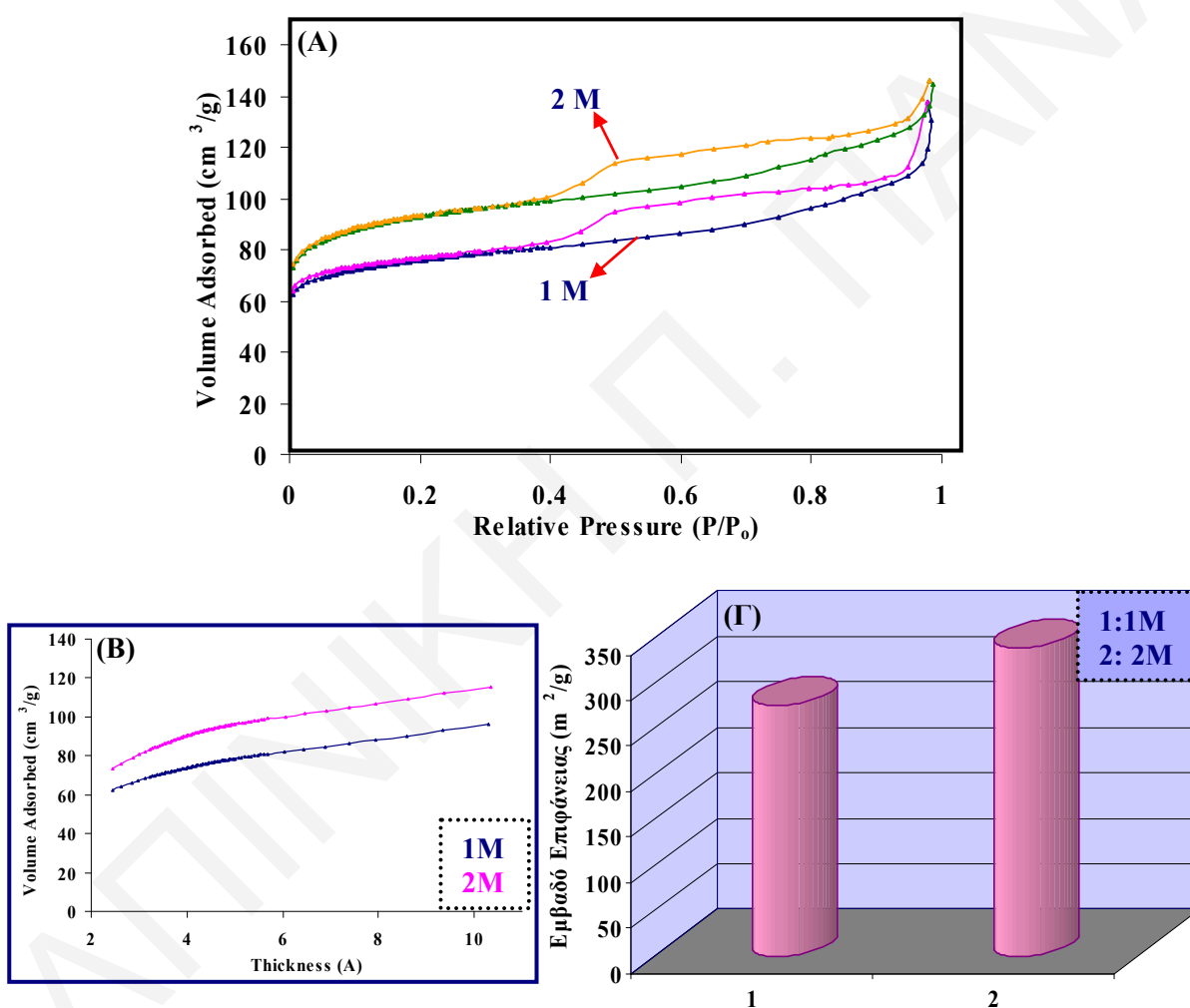
Σχήμα 6.3.21: Φάσματα FTIR του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h στους 100°C .

Οι ροφητικές ιδιότητες του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη συγκέντρωση του οξέος, εκτός από μικρή επίδραση του μικροπορώδους χαρακτήρα και του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος (**σχήμα 6.3.22**). Η επίδραση στο μικροπορώδη χαρακτήρα οφείλεται στο διαφορετικό ποσοστό απαργιλίωσης που συμβαίνει στο δείγμα^{1,35,36}.

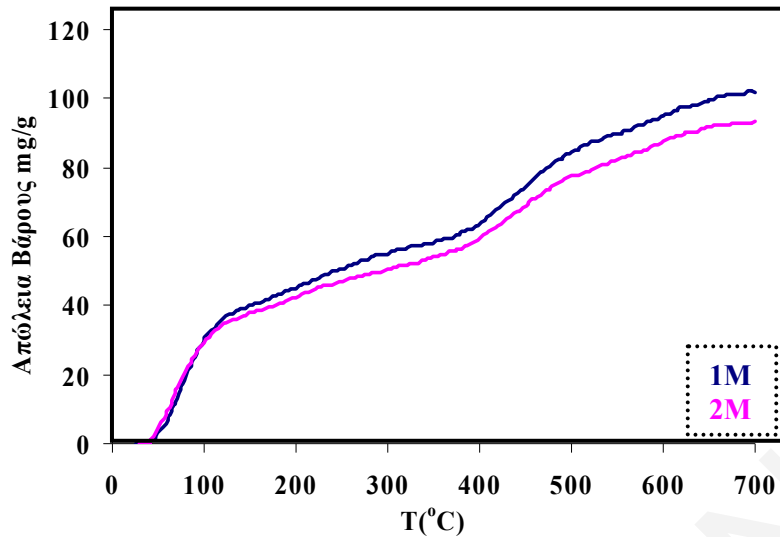
Κατά την προσθήκη του CH_3COOH με μικρότερη συγκέντρωση (1M), στο διάλυμα υπάρχει περισσότερη ποσότητα μορίων νερού σε σχέση με το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης οξέος (2M). Άρα κατά την προσθήκη οξέος συγκέντρωσης 1M,

εντάσσονται στη δομή του ζεόλιθου, περισσότερα μόρια νερού τα οποία δημιουργούν περισσότερα σφάλματα και μικρότερη τιμή του εμβαδού επιφάνειας²⁷.

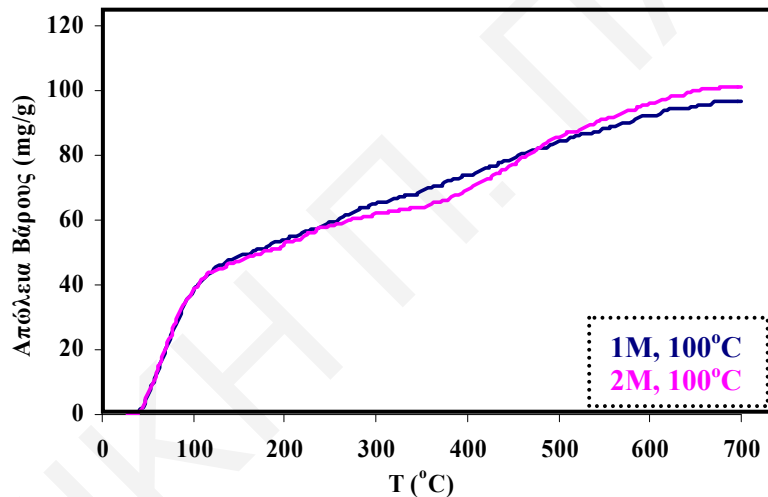
Η παρουσία περισσότερων μορίων νερού στη δομή του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) διαπιστώνεται και από την τεχνική TGA των δειγμάτων όπου στην περίπτωση της προσθήκης οξέος 1M παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια βάρους σε σχέση με την προσθήκη οξέος συγκέντρωσης 2M (σχήμα 6.3.23). Στην περίπτωση όμως της προσθήκης οξέος στους 100°C η απώλεια βάρους των δειγμάτων δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του οξέος αφού η περίσσεια του νερού φεύγει από τη δομή του ζεόλιθου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας (σχήμα 6.3.24).



Σχήμα 6.3.22: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂, (B) γραφικές t-plot και (Γ) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH₃COOH 1M και 2M για 24h.



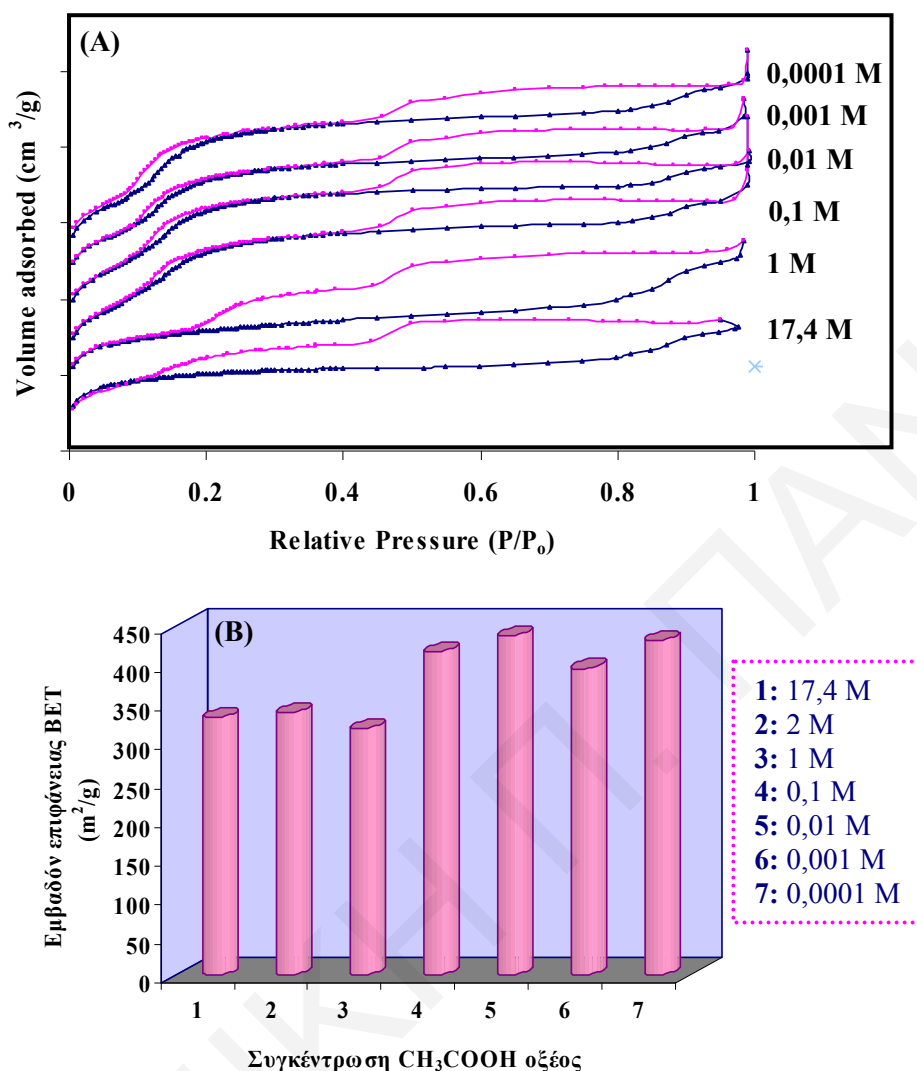
Σχήμα 6.3.23: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h.



Σχήμα 6.3.24: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h στους 100°C .

Κατά την προσθήκη οξέος με διαφορετικές συγκεντρώσεις στον ζεόλιθο Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), παρατηρείται επίδραση στις ροφητικές ιδιότητες του δείγματος. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται αλλαγή στο σχήμα της ισοθέρμου των δειγμάτων κάτι που δηλώνει διαφορετική ένταξη των μορίων στη δομή του ζεόλιθου και κατά συνέπεια διαφορετική αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται (σχήμα 6.3.25)²⁷. Σε συγκεντρώσεις οξέος μικρότερες του 1M παρουσιάζεται επίδραση του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις χωρίς σημαντική επίπτωση στο εμβαδό επιφάνειας των δειγμάτων. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1M παρουσιάζεται παραμόρφωση της ισοθέρμου του δείγματος και μείωση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού

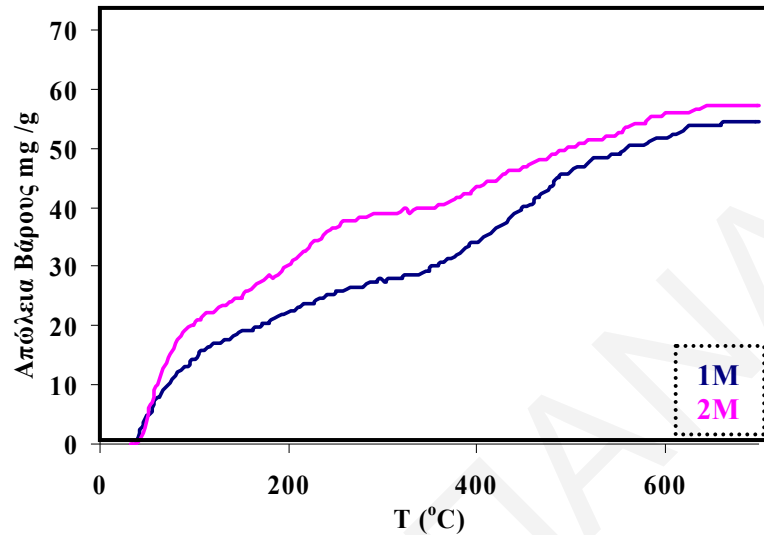
απαργιλίωσης, περισσότερης δημιουργίας σφαλμάτων στη δομή και πιθανών μεγαλύτερης ποσότητας $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ (σχήμα 6.3.25).



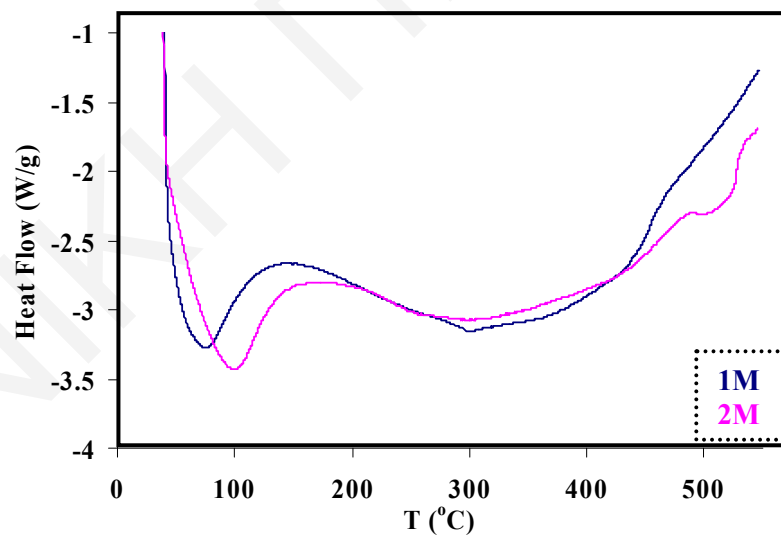
Σχήμα 6.3.25: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂, (B) συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH₃COOH συγκεντρώσεων από 0,0001 M μέχρι 17,4 M για 24h.

Από τα αποτελέσματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη οξέος δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση στη συνολική απώλεια βάρους των δειγμάτων. Είναι εμφανής εντούτοις η μεγαλύτερη απώλεια βάρους του δείγματος μετά από προσθήκη οξέος συγκέντρωσης 2M μέχρι τους 300°C και του δείγματος μετά από προσθήκη οξέος συγκέντρωσης 1M στην περιοχή 300-500°C (σχήμα 6.3.26). Η διαφορές αυτές στα διαγράμματα TGA των δειγμάτων οφείλονται στην αφαίρεση κυρίως μορίων νερού τα οποία είναι δεσμευμένα με διαφορετικές δυνάμεις σύνδεσης στη δομή του ζεόλιθου.

Η ύπαρξη μορίων νερού με διαφορετικές δυνάμεις σύνδεσης διαπιστώνεται επίσης από τα διαγράμματα DSC των δειγμάτων λόγω της μετατόπισης της ενδόθερμης κορυφής που οφείλεται κυρίως στην απώλεια νερού (σχήμα 6.3.27).

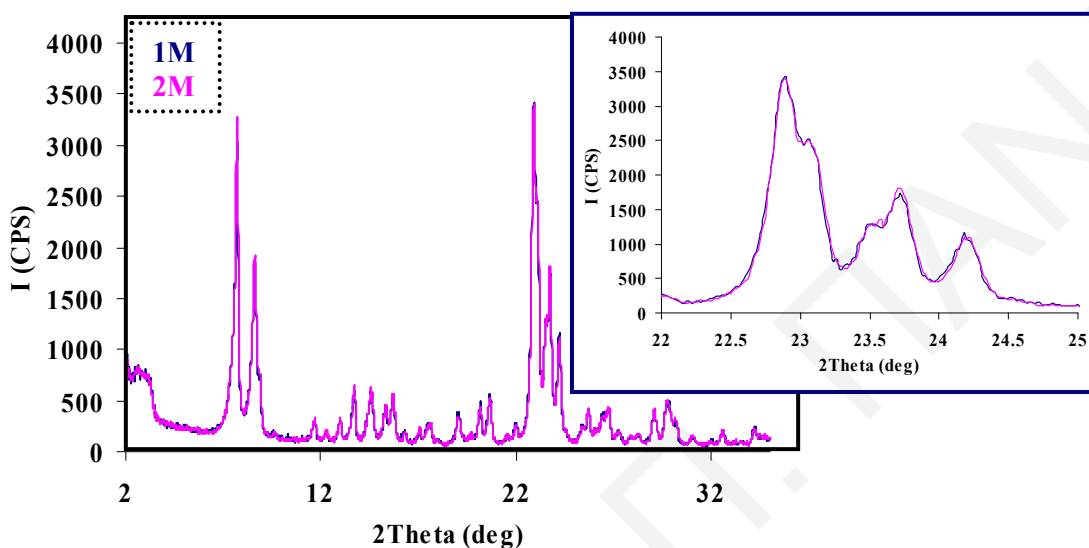


Σχήμα 6.3.26: Διαγράμματα TGA του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h.

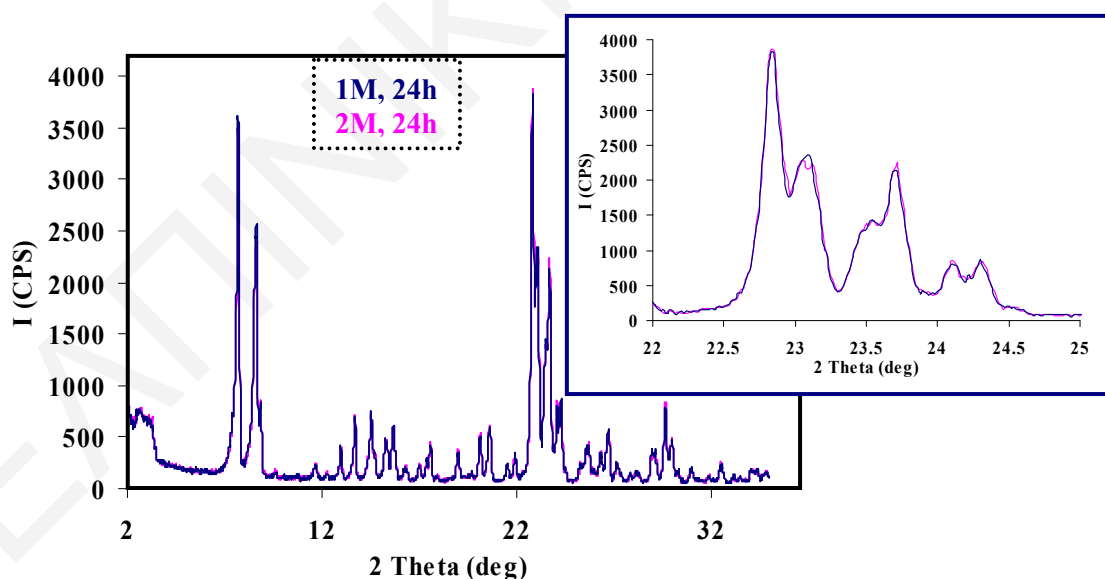


Σχήμα 6.3.27: Διαγράμματα DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h.

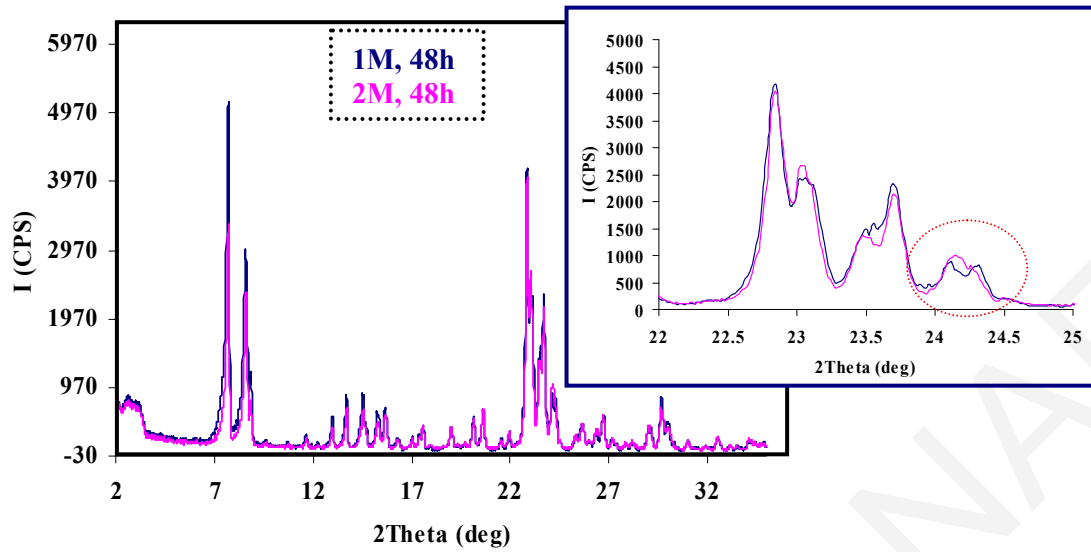
Η διαφορετική συγκέντρωση του CH_3COOH (1M, 2M) που προστίθεται στο ζεολιθικό δείγμα στις 24h δεν επηρεάζει τη δομή των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80,120) όπως παρατηρείται από τα φάσματα XRD (σχήμα 6.3.28,29)¹⁷⁻²⁴. Στην περίπτωση όμως του ζεολίθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) με αύξηση της συγκέντρωσης (2M) για 48h παρατηρείται αλλαγή της συμμετρίας του δείγματος από μονοκλινική σε ορθορομβική κάτι που παρουσιάζεται στο φάσμα με μετατροπή της διπλής κορυφής στις 24° σε απλή (σχήμα 6.3.30)³¹⁻³⁴.



Σχήμα 6.3.28: Διαγράμματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h.



Σχήμα 6.3.29: Διαγράμματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH_3COOH 1M και 2M για 24h.



Σχήμα 6.3.30: Διαγράμματα XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά από προσθήκη CH₃COOH 1M και 2M για 48h.

Βιβλιογραφία

1. J. C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4983.
2. A. Čižmek, B. Subotić, I. Šmit, , A. Tonejc, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, *Micropor. Mater.* **1997**, *8*, 159.
3. T. Sano, Y. Nakajima, Z.B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, A. Iwasaki, *Micropor. Mater.* **1997**, *12*, 71.
4. J. C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121.
5. M.A. Ali, B. Brisdon, W.J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, 149.
6. Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 194.
7. Y. Cheng, R. Liao, J. Li, L. Wang, X. Sun, *Rare Metals* **2006**, *25*, 384.
8. Y. Cheng, J.-S. Li, L.-J. Wang, X.-Y. Sun, X.-D. Liu, *Separation and Purification Technology* **2006**, *51*, 210.
9. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1452.
10. P. Wang, B. Shen, D. Shen, J. Gao, *Catalysis Today* **2007**, *125*, 155.
11. P. Wang, B. Shen, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1161.
12. Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6044.
13. D. Jaumain, B.-L. Su, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2003**, *197*, 263.
14. Y. Zhang, D.N. Briggs, E. de Smit, A.T. Bell, *J. Catal.* **2007**, *0*, 1.
15. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
16. M. Solache-Rios, I. Garcia, F. De M. Ramirez, P. Bosch, and S. Bulbulian, *Langmuir* **1998**, *14*, 6539.
17. N. Kumar, V. Nieminen, K. Demirkan, T. Salmi, D.Y. Murzin, E. Laine, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *235*, 113.
18. C.I. Round, C.D. Williams, K. Latham, C.V.A. Duke, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 468.
19. J.C.Groen, L.A.A Peffer, J. Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1.
20. Y. Tao, H. Kanoh, Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 75.
21. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 727.
22. X. Zang, H. Liu, K.L. Yeung, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1034.

23. N. Kumar, O.V. Masloboischikova, L.M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultrasonic Sonochemistry* **2007**, *14*, 122.
24. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Nature Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
25. M. Muller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34*, 135.
26. Y. Zhang, I.J. Drake, A.T. Bell, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2347.
27. G. Kyriakou and C.R. Theocharis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science Publishers **2002**, *144*, 709.
28. A. Itadani, Y. Kuroda, M. Nagao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *70*, 119.
29. C.I. Round, C.D. Williams, K. Latham, C.V.A. Duke, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 468.
30. P.K. Tandon, S.B. Singh, M. Srivastava, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 264.
31. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
32. E.A. Havenga, Y. Huang, *Langmuir* **2002**, *18*, 6907.
33. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olsen, W.M. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437.
34. D.B. Shah, D.T. Hayhurst, G. Evanina, C.J. Guo, *AIChE Journal* **1988**, *34*, 1713.
35. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 53.
36. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ Na-ZSM-5 ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΒΕΝΖΑΛΔΕΪΔΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Στο κεφάλαιο 7 θα συζητηθεί η καταλυτική ιδιότητα των πυρωμένων ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120) κατά την οξείδωση της βενζαλδεΐδης και η επίδραση της αντίδρασης αυτής στις ιδιότητες των ζεολίθων. Η βενζαλδεΐδη σε διαλύτη μεθανόλη και στην παρουσία όξινων ομάδων οξειδώνεται παράγοντας βενζοϊκό οξύ. Στην αντίδραση αυτή της βενζαλδεΐδης παρουσία ζεολίθων η οξείδωση υποβοηθείται από τον ζεόλιθο ο οποίος έχει το ρόλο του καταλύτη¹.

Το νερό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση αυτή. Συγκεκριμένα, ο ζεόλιθος πιθανότατα λειτουργεί ως πηγή νερού με επακόλουθο να επιτυγχάνεται η παρουσία ισχυρού όξινου μέσου το οποίο είναι απαραίτητο για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Επιπρόσθετα, παρουσία νερού το υπόστρωμα ενεργοποιείται και αυτό επιτυγχάνεται με την παρεμβολή ή ακόμα με τη σύνδεση του νερού σε όξινες θέσεις Lewis².

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα φαίνεται στο *σχήμα 7.1*. Μετά την αιώρηση του ζεόλιθου στο μίγμα βενζαλδεΐδης/Μεθανόλης προκύπτουν τα σύμπλοκα που φαίνονται στην εξίσωση του *σχήματος 7.1 (α)*. Τα μόρια της βενζαλδεΐδης ενεργοποιούνται από τα όξινα κέντρα Lewis του ζεόλιθου με αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικού φορτίου σε αυτά. Το θετικό αυτό φορτίο έλκει το OH⁻ του συμπλόκου με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του βενζοϊκού οξέος όπως φαίνεται στο *σχήμα 7.1 (β)*.

Ο σκοπός της μελέτης αυτής, είναι η διερεύνηση της επίδρασης μεγάλων μορίων της βενζαλδεΐδης και του βενζοϊκού οξέος που παράγονται στη δομή του ζεόλιθου.

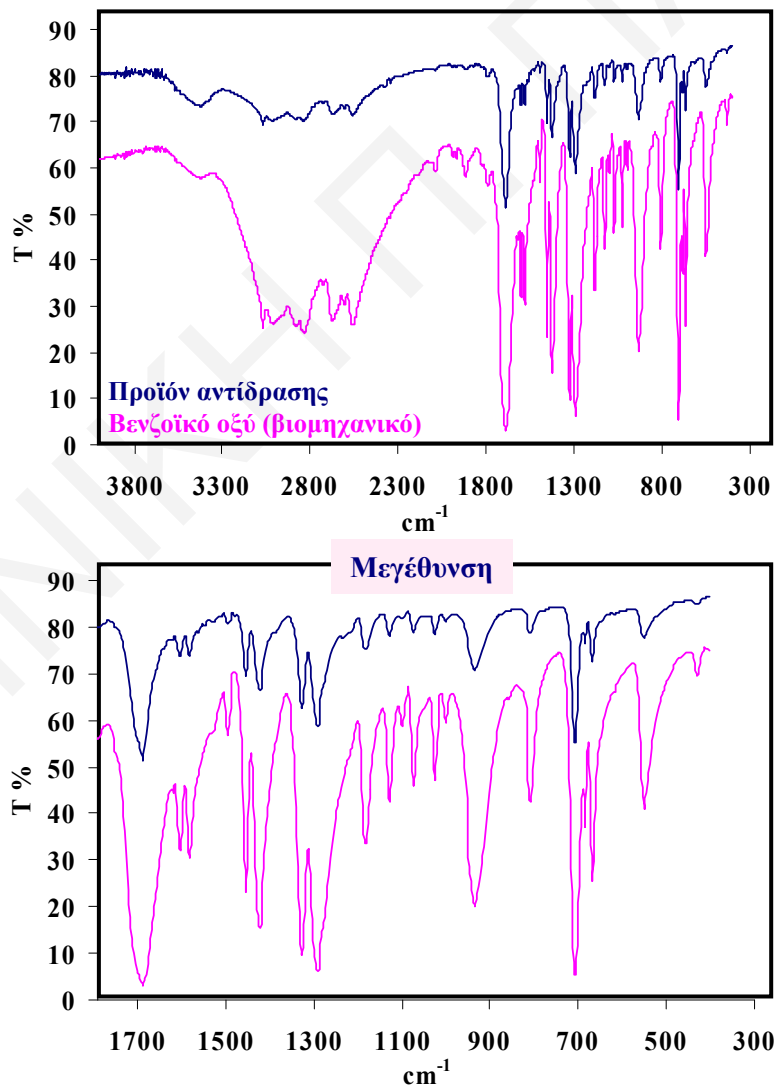
Για τη μελέτη της αντίδρασης του μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης, εξετάστηκαν δύο παράγοντες: η επίδραση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα και η θερμοκρασία της αντίδρασης.

7.1 Ταυτοποίηση του προϊόντος που παράγεται μετά την αντίδραση της βενζαλδεΐδης παρουσία του ζεόλιθου

Όπως έχει αναφερθεί, η βενζαλδεΐδη οξειδώνεται παράγοντας βενζοϊκό οξύ. Στα πειράματα που έχουν διεκπεραιωθεί στη διδακτορική αυτή διατριβή χρησιμοποιήθηκε ο ζεόλιθος ως όξινος καταλύτης υποβοηθώντας την οξείδωση της βενζαλδεΐδης. Όπως έχει συζητηθεί στην παράγραφο 3.1.6, λήφθηκε το προϊόν που παράγεται και έγινε ταυτοποίηση του με λήψη του σημείου τήξεως και του φάσματος FTIR.

Το σημείο τήξεως του προϊόντος μετά την ανακρυστάλλωση, ήταν 121°C ενώ το θεωρητικό σημείο τήξεως του βενζοϊκού οξέος ήταν 122°C³ άρα το προϊόν που λαμβάνεται με την αντίδραση αναμένεται να είναι το βενζοϊκό οξύ.

Η ταυτοποίηση επιβεβαιώνεται από τα φάσματα FTIR του προϊόντος που λαμβάνεται από την αντίδραση και του βιομηχανικού βενζοϊκού οξέος (σχήμα 7.1.1)^{1,3-13}.



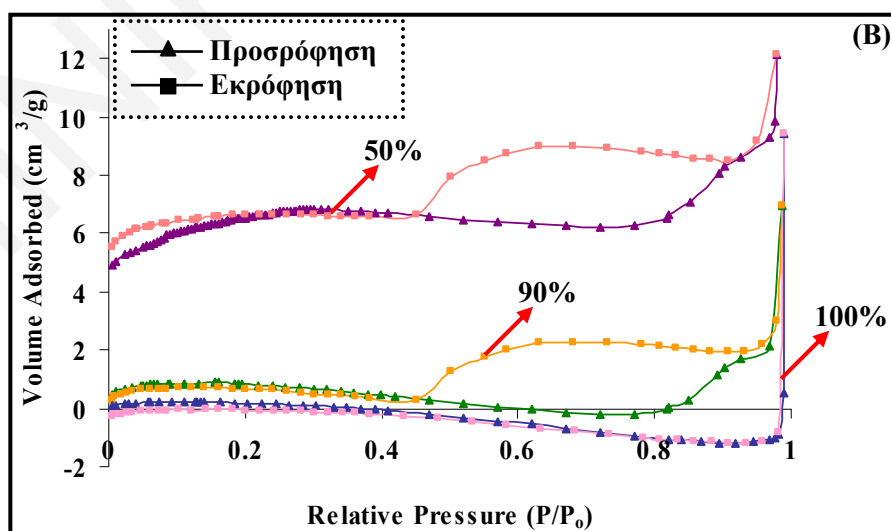
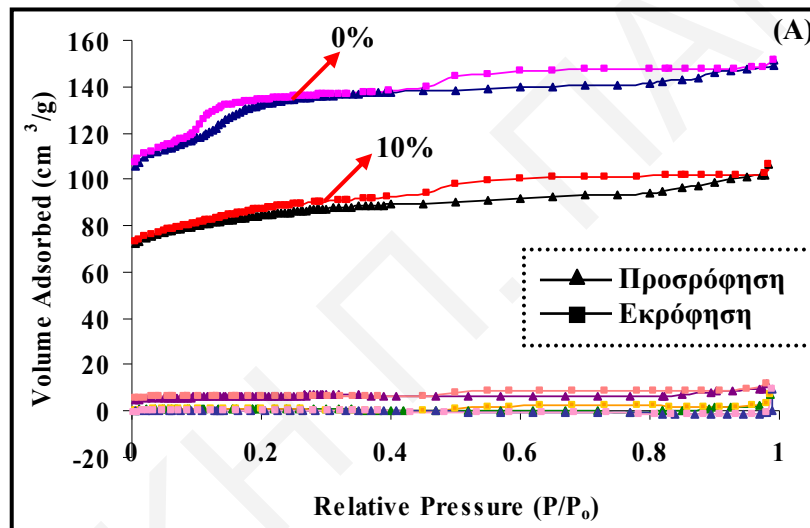
Σχήμα 7.1.1: Φάσματα FTIR του προϊόντος που λήφθηκε από την αντίδραση βενζαλδεΐδης με τους ζεόλιθους και του βιομηχανικού βενζοϊκού οξέος.

Πίνακας 7.1.1: Χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα FTIR του προϊόντος που λήφθηκε από την αντίδραση βενζαλδεύδης με τους ζεόλιθους.

Προσδιορισμός κορυφών	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
Έκταση O-H προσφορημένου νερού	3470
Έκταση του O-H του καρβοξυλίου	2500-3000
Ασύμμετρη έκταση C=O	1693
Κάμψη H-O-H	1604
Λειτουργικές ομάδες καρβοξυλίου	1580, 1423
Έκταση C-O	1292

7.2 Επίδραση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης κατά την αντίδραση σε δείγματα των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al:80 και 120)

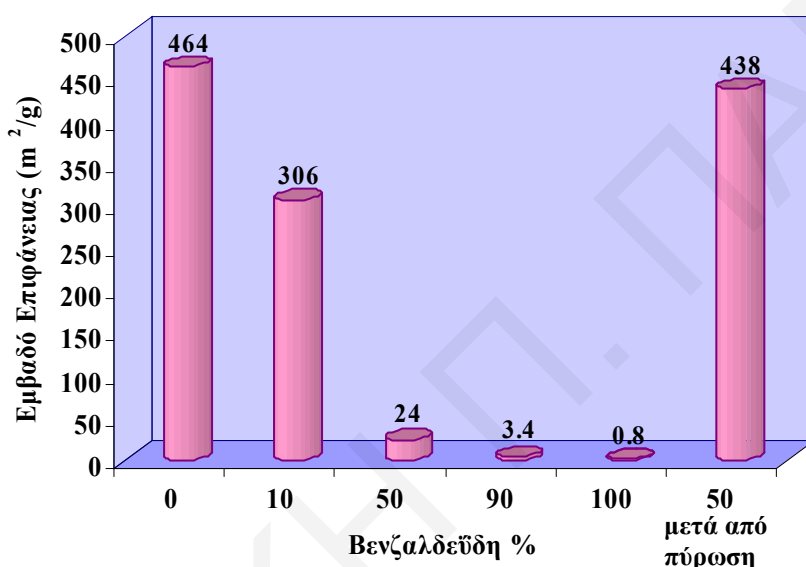
Από τα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης N_2 του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:120) παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης, ο όγκος προσρόφησης N_2 των δειγμάτων μειώνεται μέχρι το σημείο όπου δεν είναι πλέον δυνατή η προσρόφηση (σχήμα 7.2.1). Η μείωση της ικανότητας προσρόφησης των δειγμάτων οφείλεται στο κλείσιμο των πόρων τους και την κάλυψη της επιφάνειάς τους λόγω της αύξησης της παραγωγής του βενζοϊκού οξέος όπως επίσης και της παρουσίας μορίων βενζαλδεΐδης τα οποία δεν αντέδρασαν.



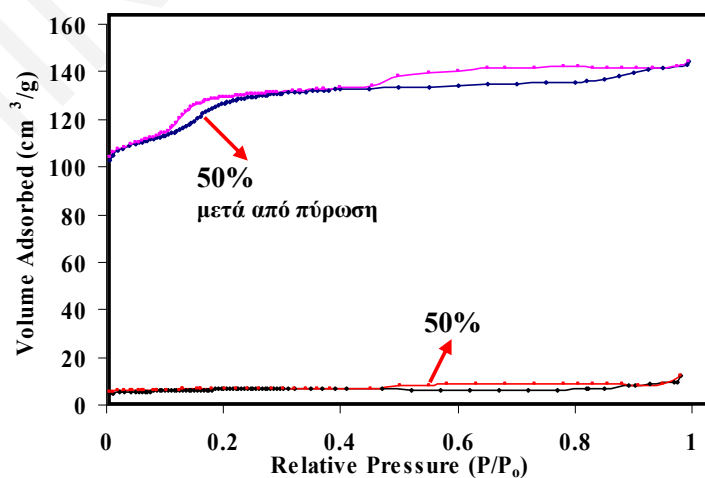
Σχήμα 7.2.1: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: (A) 0, 10, 50, 90 και 100% και (B) 50, 90 και 100% σε μεγέθυνση.

Η αύξηση της παραγωγής του βενζοϊκού οξέος οφείλεται στο φαινόμενο της μεταφοράς μάζας (Ρυθμός διάχυσης= $k_L(C_L-C_S)$, όπου k_L : σταθ. διάχυσης, C_L : τελική συγκέντρωση και C_S : αρχική συγκέντρωση). Με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσής της με αποτέλεσμα περισσότερη διείσδυση των μορίων της στους πόρους του ζεόλιθου και κατ' επέκταση αύξηση της παραγωγής βενζοϊκού οξέος σε αυτούς.

Η επίδραση στις ροφητικές ιδιότητες του ζεόλιθου από την παρουσία βενζαλδεΐδης και βενζοϊκού οξέος διαπιστώνεται επίσης από την πολύ σημαντική μείωση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων (σχήμα 7.2.2). Μετά από πύρωση των ζεολίθων οι ροφητικές τους ιδιότητες επανέρχονται (σχήματα 7.2.2,3).



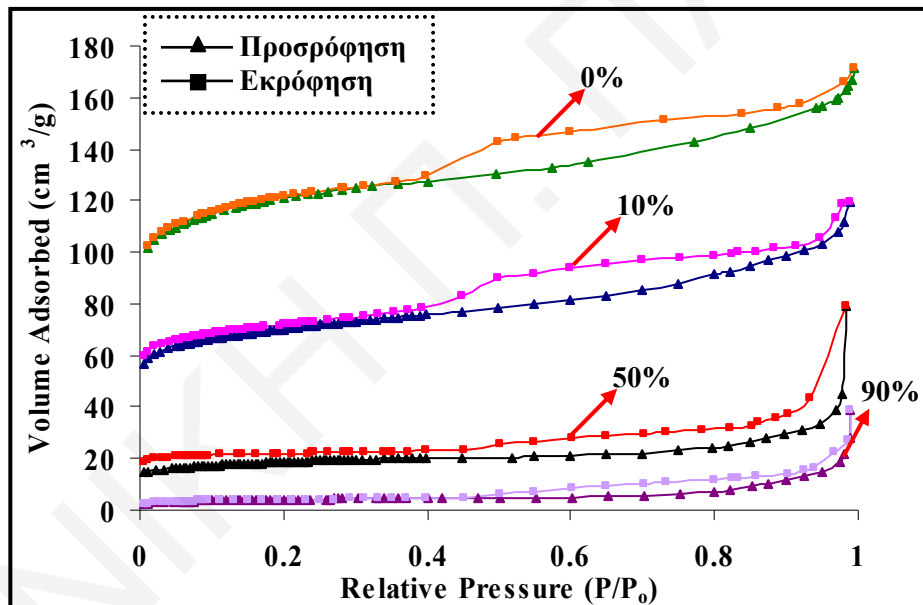
Σχήμα 7.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: 0, 10, 50, 90 και 100% και του δείγματος με περιεκτικότητα 50% μετά από πύρωσή του.



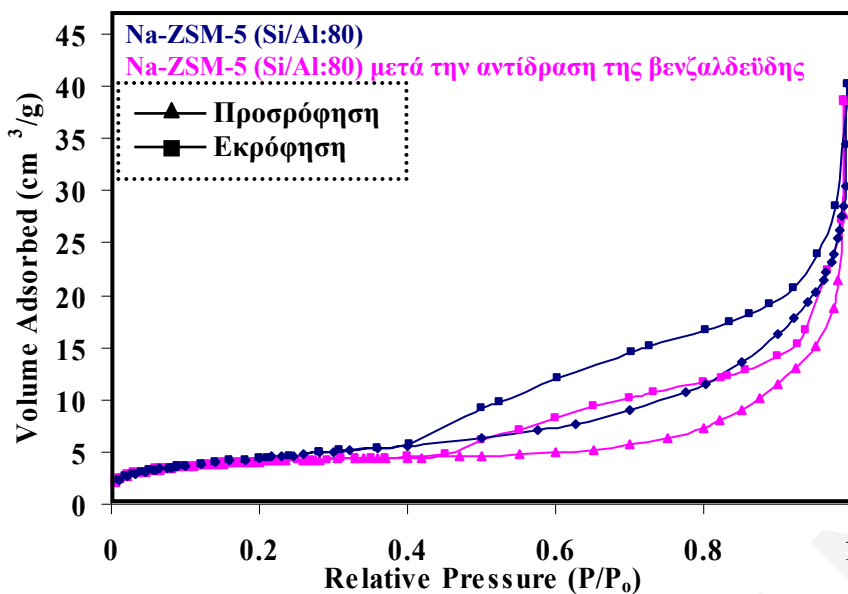
Σχήμα 7.2.3: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) μετά την αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 50% και του ίδιου δείγματος μετά πύρωσή του.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και στην περίπτωση του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80). Από τις ισόθερμες προσρόφησης N_2 του πυρωμένου δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση με βενζαλδεΐδη, παρατηρείται μείωση της προσρόφησης N_2 και του εμβαδού επιφάνειας του δείγματος λόγω της παρουσίας της βενζαλδεΐδης και του βενζοϊκού οξέος που παράγεται τα οποία φράσσουν τους πόρους του ζεόλιθου (σχήμα 7.2.4,6).

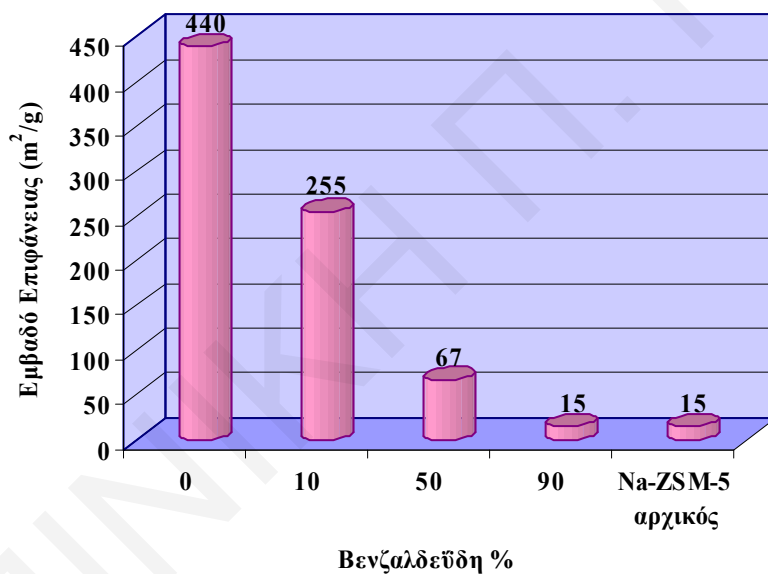
Σημαντική είναι επίσης η ομοιότητα της ισοθέριμου του μη πυρωμένου ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), με τον πυρωμένο ζεόλιθο Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 90% (σχήμα 7.2.5,6). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ο χώρος όπου προηγουμένως ήταν καλυμμένος με τη μήτρα του ζεόλιθου τώρα έχει καλυφτεί από τα μόρια του βενζοϊκού οξέος και της βενζαλδεΐδης.



Σχήμα 7.2.4: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: 0, 10, 50 και 90 %.

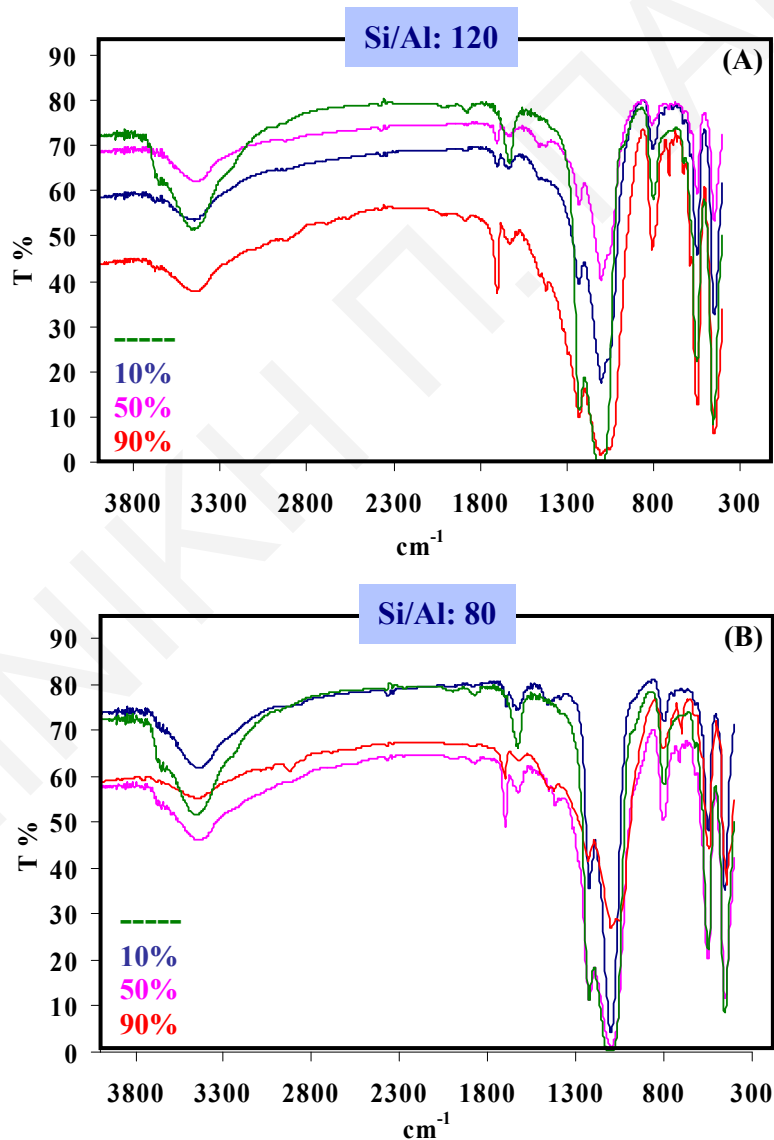


Σχήμα 7.2.5: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 90 %.



Σχήμα 7.2.6: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του μη πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) και του πυρωμένου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά την αντίδραση, με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη: 0, 10, 50 και 90 %.

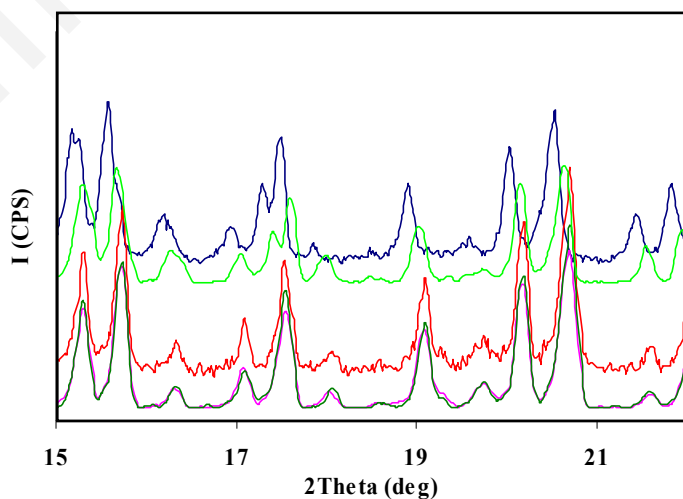
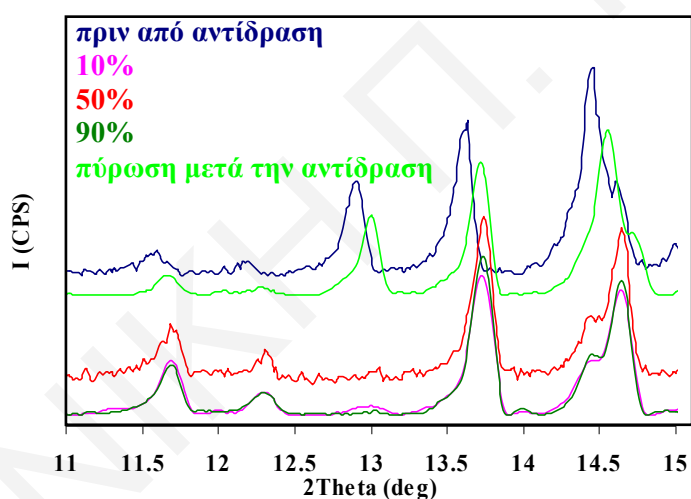
Η παρουσία του βενζοϊκού οξέος που παράγεται στους πόρους του ζεόλιθου γίνεται επίσης αισθητή από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων μετά την αντίδραση. Στα φάσματα του *σχήματος* 7.2.7 παρατηρείται διατήρηση της κύριας δομής του ζεόλιθου¹⁴⁻²⁵ ενώ η παρουσία του βενζοϊκού οξέος είναι εμφανής με την παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του^{1,4-13}. Συγκεκριμένα, μετά την αντίδραση και ιδιαίτερα με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα, εμφανίζονται οι κορυφές στους 2970 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης του υδροξυλίου του καρβοξυλίου, στους 1700 cm^{-1} λόγω της παρουσίας του C=O, στους 1423 και 1580 cm^{-1} λόγω των λειτουργικών ομάδων του καρβοξυλίου και στους 1292 cm^{-1} λόγω της έκτασης του δεσμού C-O. Μετά την αντίδραση παρατηρείται επίσης απουσία της κορυφής λόγω των δομικών υδροξυλίων στους 3675 cm^{-1} λόγω της προσρόφησής τους από το βενζοϊκό οξύ²⁶.

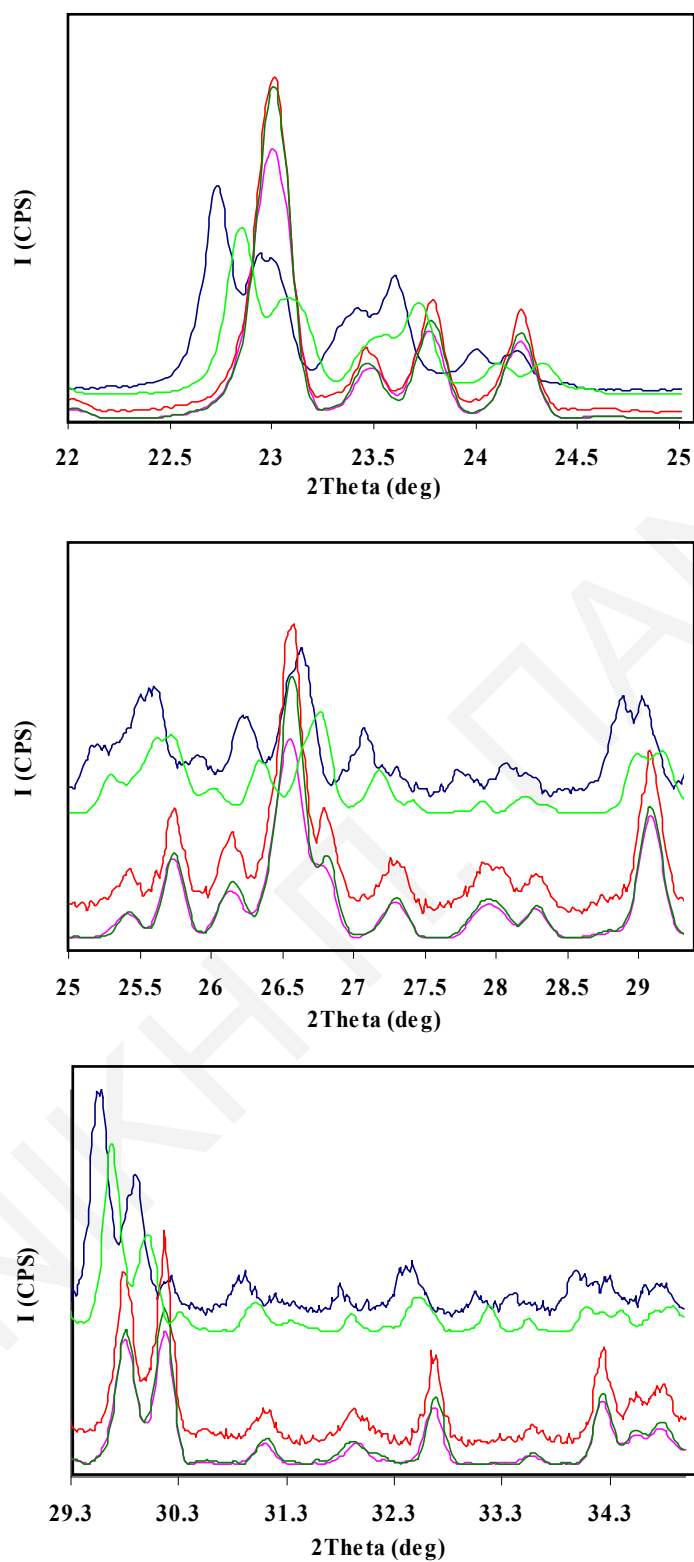


Σχήμα 7.2.7: Φάσματα FTIR του δείγματος (A) Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και (B) Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) πριν από την αντίδραση και μετά την αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%.

Η παρουσία του βενζοϊκού οξέος στη δομή των ζεολίθων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) επιβεβαιώνεται επίσης από την επίδραση στα φάσματα XRD των δειγμάτων μετά την αντίδραση (σχήμα 7.2.8,9). Η κύρια δομή των ζεολίθων διατηρείται μετά την αντίδραση²⁷⁻³⁴.

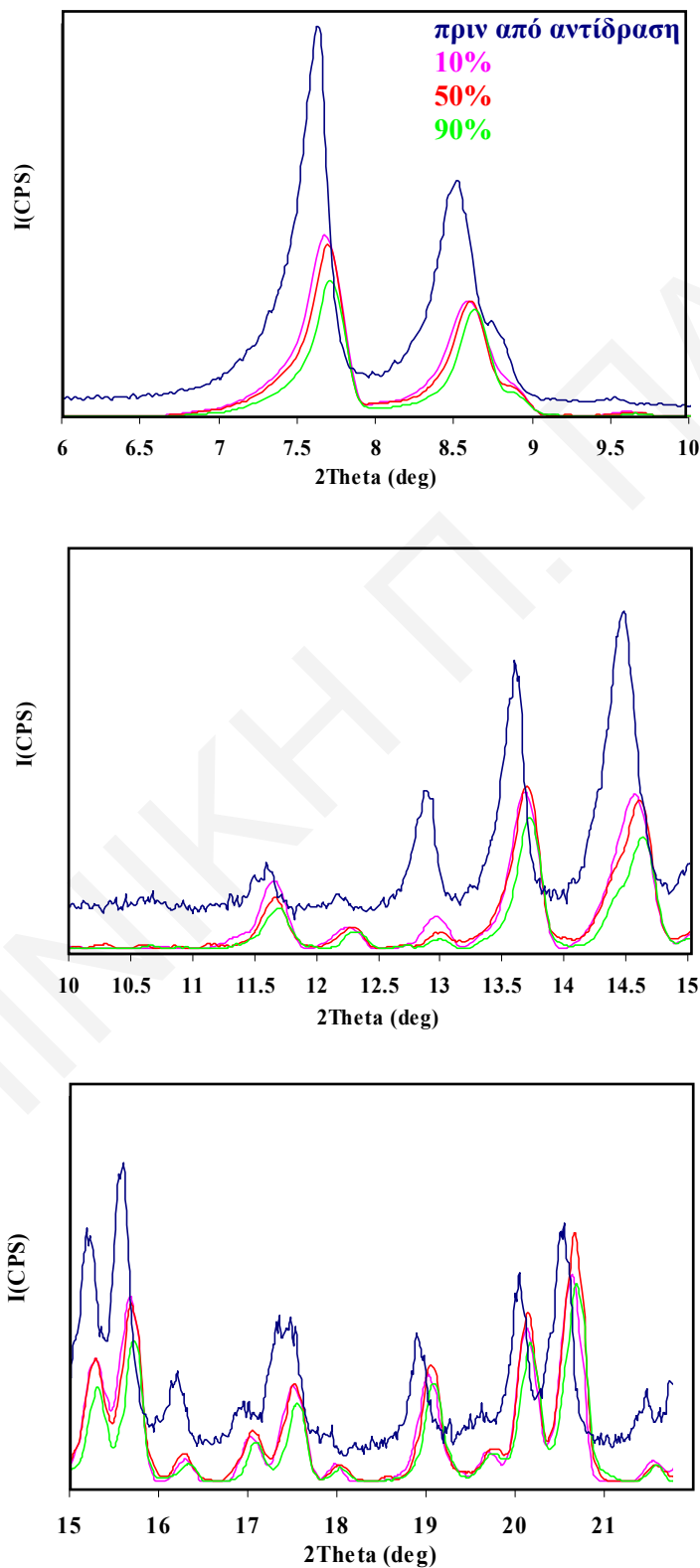
Από τα φάσματα XRD των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (σχήμα 7.2.8) μετά την αντίδραση της βενζαλδεΰδης παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών, εμφάνιση νέων κορυφών ($12,3^\circ$, $34,2^\circ$) ή απουσία κάποιων κορυφών (13° , 33°) λόγω της επίδρασης στα φάσματα από τη δημιουργία του βενζοϊκού οξέος. Η επίδραση φαίνεται επίσης από κορυφές οι οποίες από διπλές γίνονται απλές ($17,5^\circ, 23^\circ$, $24,25^\circ$, 29°), ή από απλές γίνονται διπλές ($26,6^\circ$), από αυξήσεις ($14,7^\circ$, $25,7^\circ$, 28° , $28,3^\circ$, $29,92^\circ$, $32,7^\circ$) ή μειώσεις ($14,5^\circ$, $21,46^\circ$, $29,56^\circ$) στις εντάσεις των κορυφών ή από αλλαγή του εύρους κάποιων κορυφών. Η κορυφή επίσης στις $23,5^\circ$ από σχεδόν διπλή γίνεται ευδιάκριτα διπλή μετά την αντίδραση. Οι αλλαγές αυτές των φασμάτων XRD των ζεολίθων μετά την αντίδραση ερμηνεύουν την αλλαγή στη συμμετρία από μονοκλινική σε ορθορομβική³⁵⁻³⁸ η οποία επανέρχεται μετά από πύρωση των δειγμάτων.

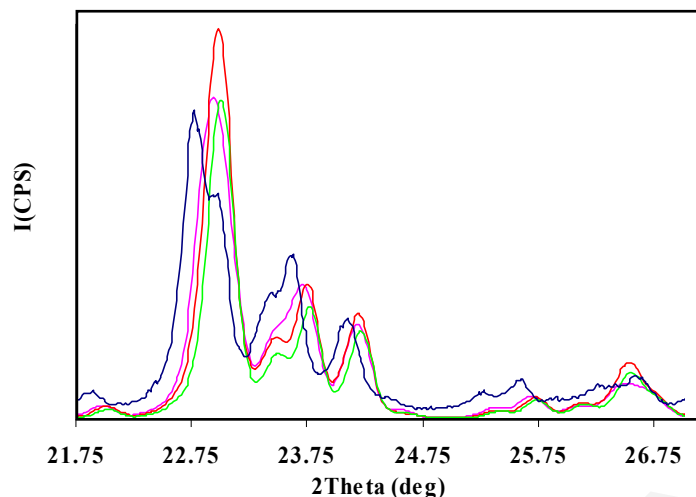




Σχήμα 7.2.8: Μεγεθύνσεις των φασμάτων XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) πριν από την αντίδραση, μετά την αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90% και του δείγματος με πύρωση μετά από την αντίδραση.

Η αλλοίωση στη δομή του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) φαίνεται στο σχήμα (σχήμα 7.2.9). Από τα φάσματα XRD των δειγμάτων μετά την αντίδραση της βενζαλδεΐδης παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών, η κορυφή στις $23,5^{\circ}$ από διπλή γίνεται απλή. Η αλλοίωση της δομής του δείγματος μετά την αντίδραση φαίνεται επίσης από αυξήσεις ($11,6^{\circ}$, $12,3^{\circ}$, $25,56^{\circ}$) ή μειώσεις ($7,64^{\circ}$, $8,54^{\circ}$, $12,9^{\circ}$, $13,6^{\circ}$, $14,5^{\circ}$, $16,2^{\circ}$) στις εντάσεις των κορυφών.

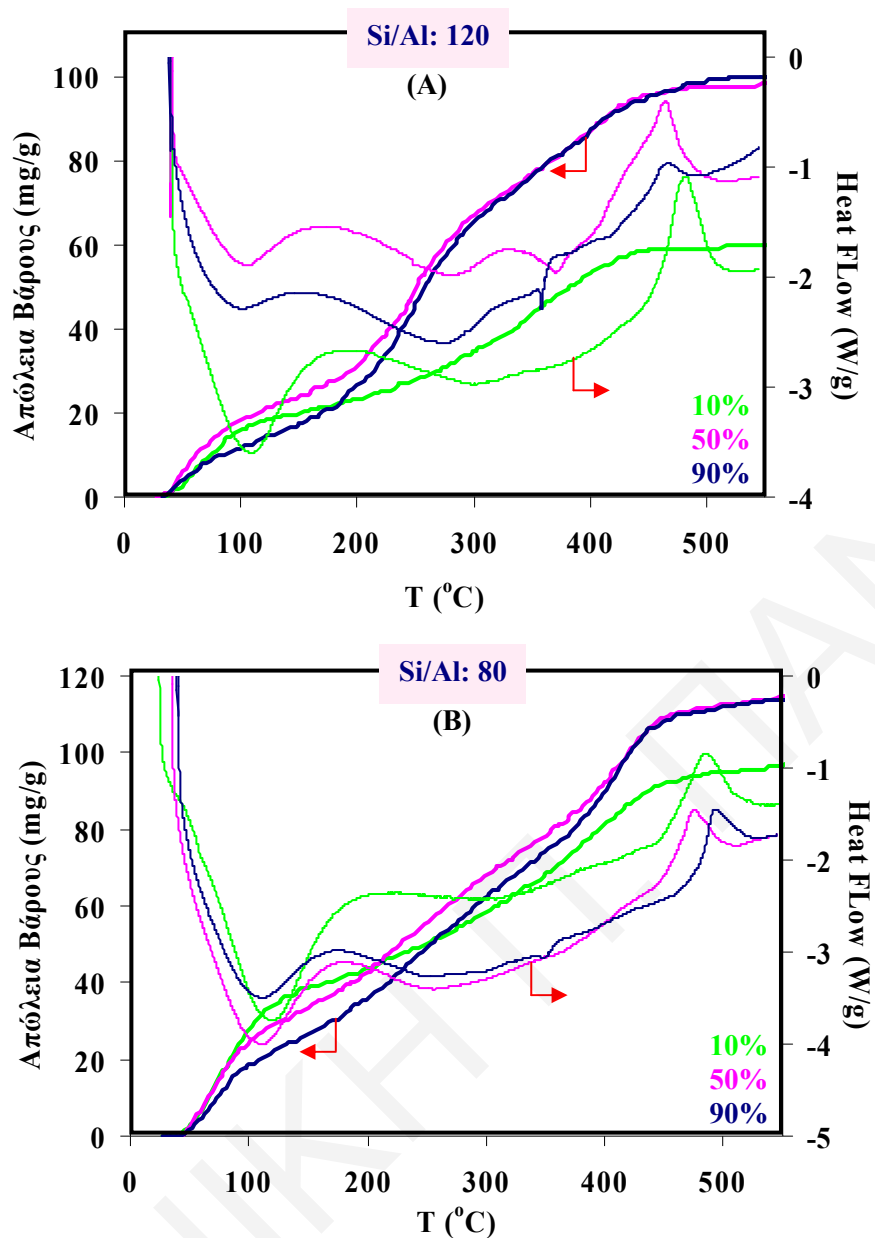




Σχήμα 7.2.9: Μεγεθύνσεις των φασμάτων XRD του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) πριν από την αντίδραση και μετά την αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%.

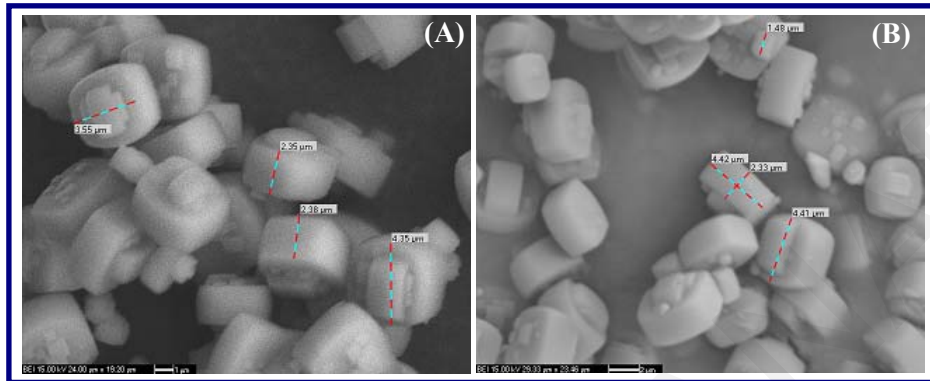
Η παρουσία του βενζοϊκού οξέος στη δομή των ζεολιθών εκτός από τα φάσματα FTIR και XRD που αναλύθηκαν πιο πάνω παρουσιάζεται επίσης από τα διαγράμματα TGA και DSC των δειγμάτων μετά την αντίδραση της βενζαλδεΐδης (*σχήμα 7.2.10*). Από τα διαγράμματα των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) μετά την αντίδραση και με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα, παρατηρείται μείωση της απώλειας βάρους γύρω στους 110°C που οφείλεται στην παρουσία υγρασίας. Η απώλεια των μορίων νερού στους 110°C μειώνεται γιατί οι περιοχές με υγρασία καλύπτονται με είδη βενζοϊκού οξέος με αποτέλεσμα τη δυσκολία στην εξάτμισή της.

Σε ψηλότερες θερμοκρασίες μεταξύ 200-400°C με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα, παρατηρείται αύξηση της απώλειας βάρους των δειγμάτων αφού όπως έχει αναφερθεί με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης παράγονται περισσότερα μόρια βενζοϊκού οξέος. Η απώλεια βάρους στη θερμοκρασιακή αυτή περιοχή αντιστοιχεί σε ενδόθερμες μεταβολές στο διάγραμμα DSC λόγω της απώλειας ισχυρά δεσμευμένων μορίων νερού ή και λόγω της εξάτμισης της βενζαλδεΐδης που τυχόν παρέμεινε στη δομή (σ.ζ.: 179°C) και του βενζοϊκού οξέος (σ.ζ.: 249°C)³⁹. Η εξώθερμη κορυφή γύρω στους 500 °C οφείλεται σε κατάρρευση της μήτρας των δειγμάτων⁴⁰.



Σχήμα 7.2.10: Διαγράμματα TGA και DSC του δείγματος (A) Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και (B) Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%.

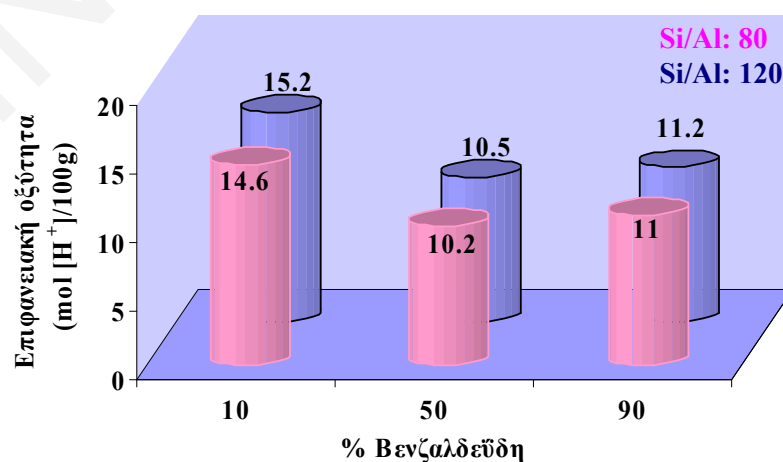
Από τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που παρουσιάζονται στα *σχήματα 7.2.11 (A)* και *(B)*, παρατηρείται ότι μετά την αντίδραση της βενζαλδεΐδης η μορφολογία των δειγμάτων διατηρείται έχοντας κατανομή μεγέθους σωματιδίων ομοιόμορφη με σωματίδια σχήματος κυβικού^{14,16,18,20,27,31-35,38}.



Σχήμα 7.2.11: Εικόνες SEM του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) (A) πριν και (B) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης.

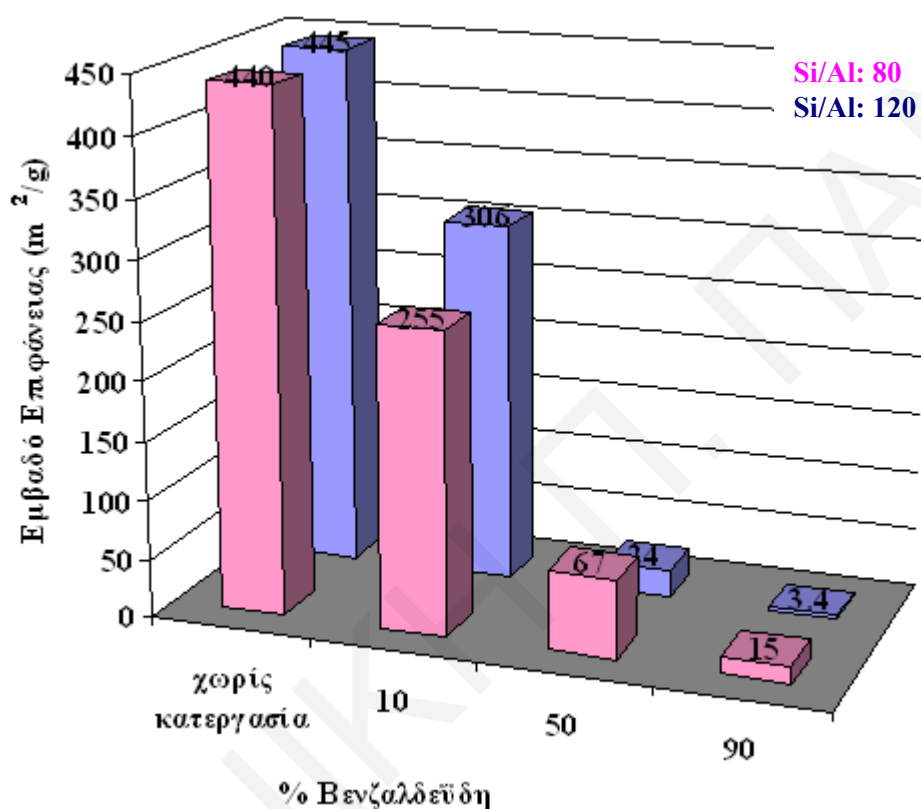
Η μελέτη της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων είναι μια επιπρόσθετη τεχνική με την οποία διαπιστώνεται η επίδραση στη δομή των ζεολίθων της παρουσίας του βενζοϊκού οξέος που παράγεται. Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα η τιμή της επιφανειακής οξύτητας των ζεολίθων μειώνεται λόγω της αυξημένης κάλυψης των όξινων περιοχών τους από τα μόρια του βενζοϊκού οξέος που παράγονται (*σχήμα 7.2.12*).

Συγκρίνοντας του δύο ζεολίθους Na-ZSM-5 (Si/Al: 80,120), δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στη συμπεριφορά τους.



Σχήμα 7.2.12: Συγκριτικό διάγραμμα της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80,120) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 10, 50 και 90%.

Παρατηρώντας το διάγραμμα σύγκρισης των εμβαδών επιφάνειας (σχήμα 7.2.13) των δύο ζεολίθων διαπιστώνεται ότι το εμβαδό επιφάνειας του ζεόλιθου με αναλογία Si/Al: 120 επηρεάζεται περισσότερο. Είναι γνωστό ότι ο ζεόλιθος με αναλογία Si/Al: 80 διαθέτει περισσότερα όξινα κέντρα Lewis όμως τα όξινα κέντρα του ζεόλιθου με αναλογία Si/Al: 120 είναι πιο ισχυρά (αφού είναι πιο απομακρυσμένα μεταξύ τους, Βλ. § 2.3). Η αυξημένη ισχύς των όξινων κέντρων Lewis του ζεόλιθου με αναλογία Si/Al: 120 οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή βενζοϊκού οξέος με αποτέλεσμα τη μείωση του εμβαδού επιφάνειάς του.

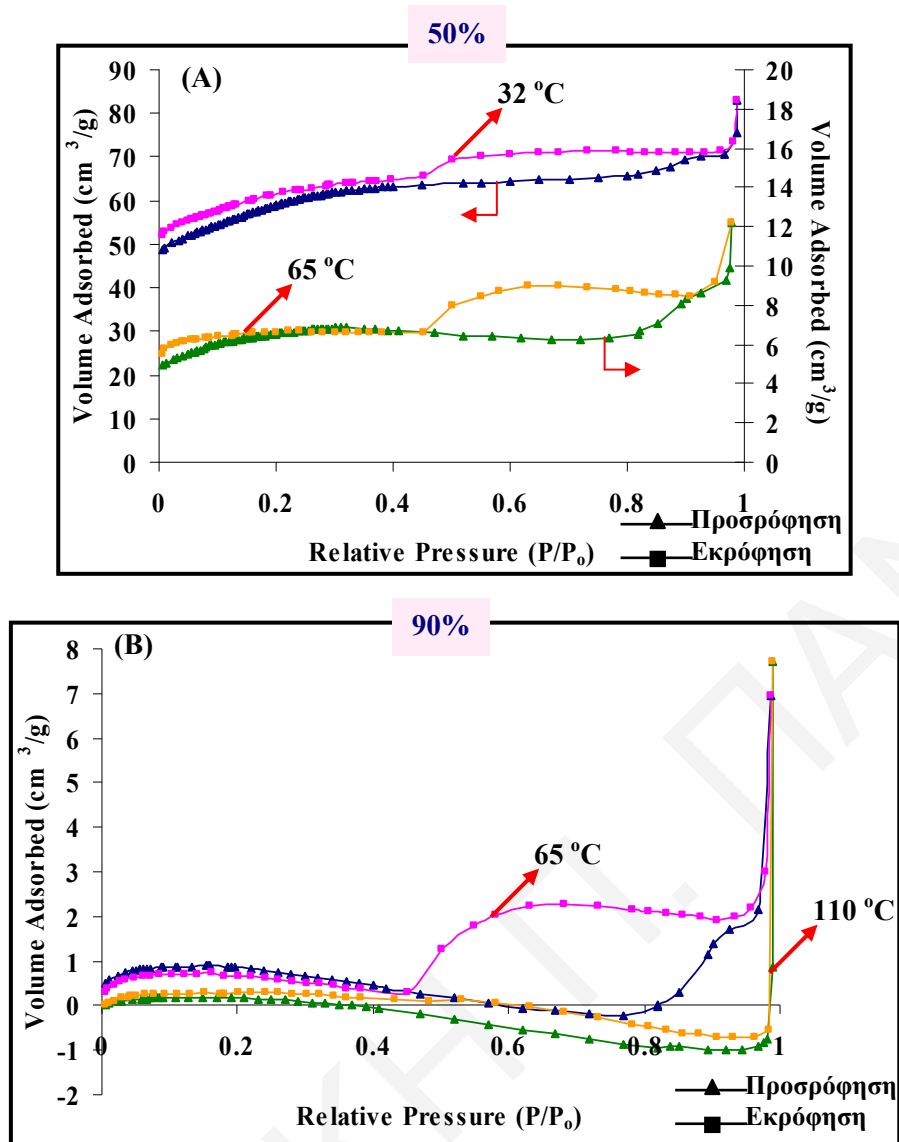


Σχήμα 7.2.13: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al: 80,120) μετά από αντίδραση με μίγμα βενζαλδεΰδης/μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΰδη 10, 50 και 90%.

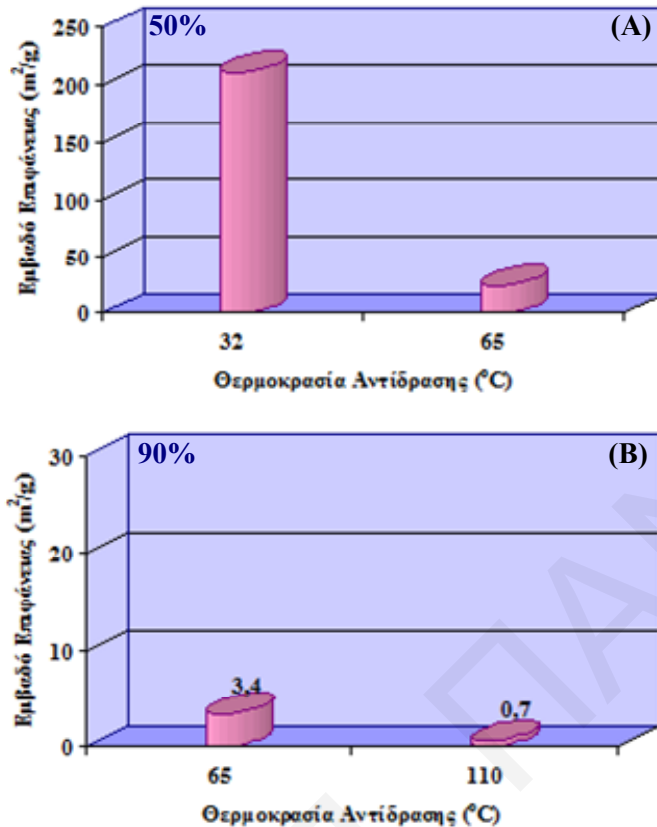
7.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση της οξείδωσης της βενζαλδεΐδης

Από τα πειράματα για τον έλεγχο της επίδρασης της θερμοκρασίας της αντίδρασης διαπιστώθηκε αυξημένη παραγωγή βενζοϊκού οξέος με αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της εξάρτησης του συντελεστή διάχυσης από αυτήν [$k_L(\text{cm/s})=f(T)$]. Με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης διεισδύουν περισσότερα μόρια της βενζαλδεΐδης στους πόρους με αποτέλεσμα περισσότερη παραγωγή βενζοϊκού οξέος.

Από τα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης N_2 του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) παρατηρήθηκε εντονότερη επίδραση στις ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων και μείωση του εμβαδού επιφάνειας με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης (σχήματα 7.3.1,2). Η πιο έντονη επίδραση στις ροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων, οφείλεται στην αύξηση της ποσότητας και της διείσδυσης του βενζοϊκού οξέος στους πόρους του ζεόλιθου.

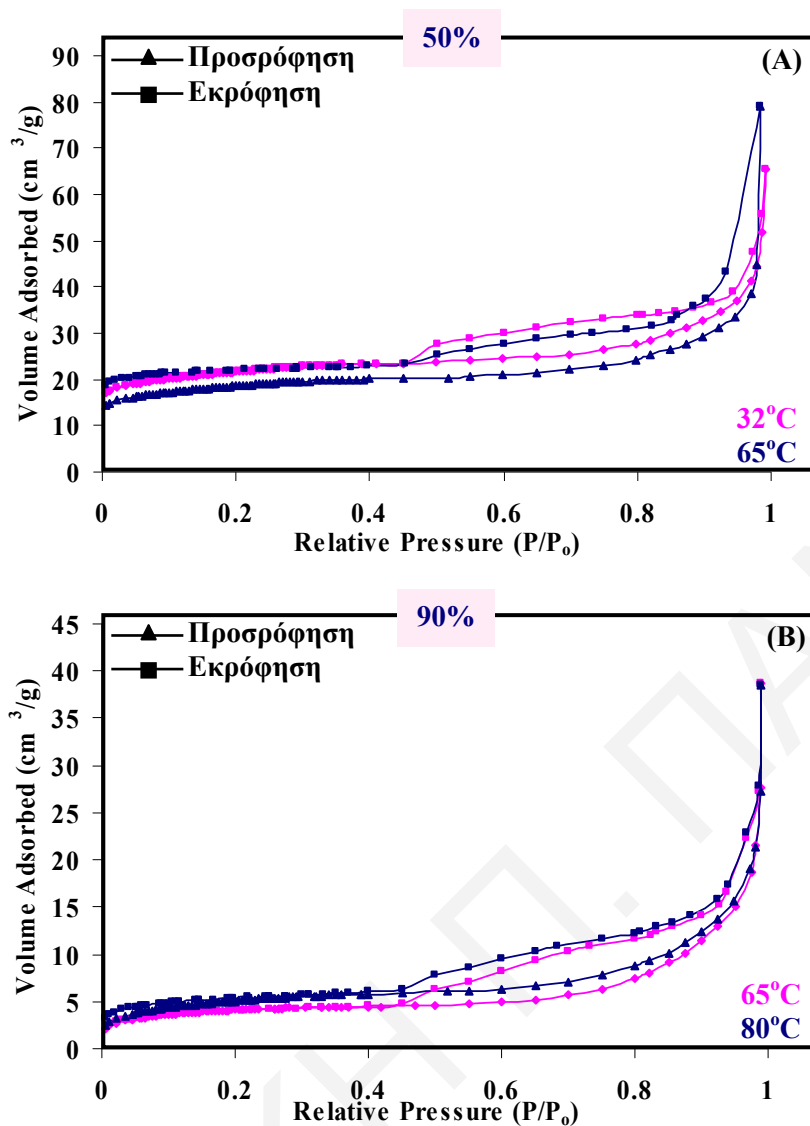


Σχήμα 7.3.1: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεύδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεύδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

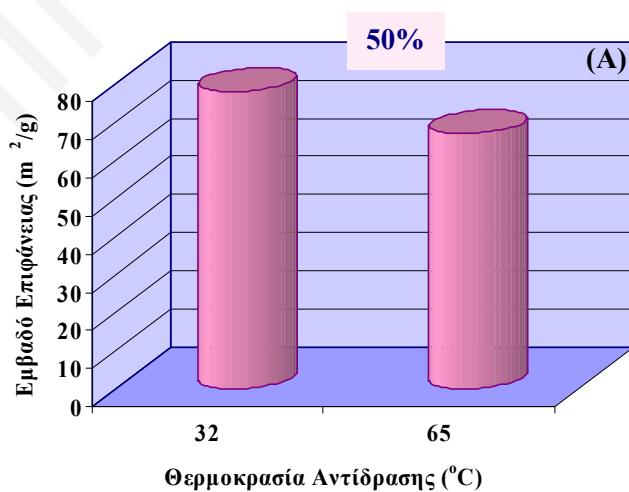


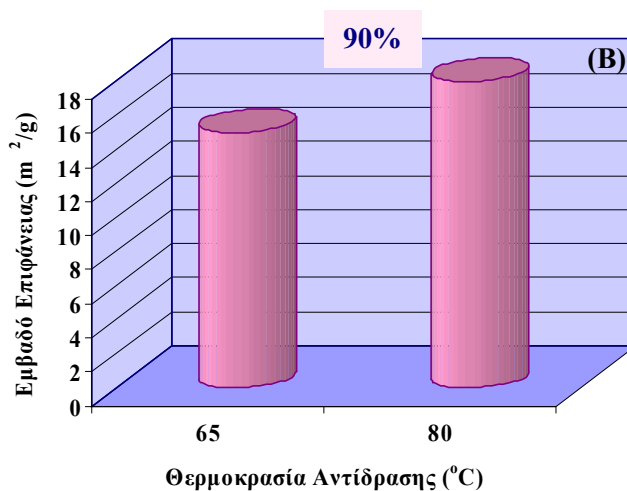
Σχήμα 7.3.2: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Η μεταβολή της θερμοκρασίας της αντίδρασης δεν επηρεάζει έντονα τις ροφητικές ιδιότητες του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), αφού το πορώδες του καλύπτεται με την αντίδραση σε χαμηλή θερμοκρασία έτσι με αύξησή της δεν μπορούν να υπάρξουν σημαντικές διαφορές (*σχήματα 7.3.3,4*). Οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων με αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζονται πάρα πολύ εκτός από μια μικρή παραμόρφωσή τους σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση της ποσότητας του βενζοϊκού οξέος και της διείσδυσή του στους πόρους με αποτέλεσμα τη δημιουργία τοπικών αλλαγών στο σχήμα του πόρου και την αναδιοργάνωση της προσροφημένης φάσης ως προς τον τρόπο που συσσωρεύεται στη δομή του ζεολίθου.



Σχήμα 7.3.3: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεύδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεύδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.



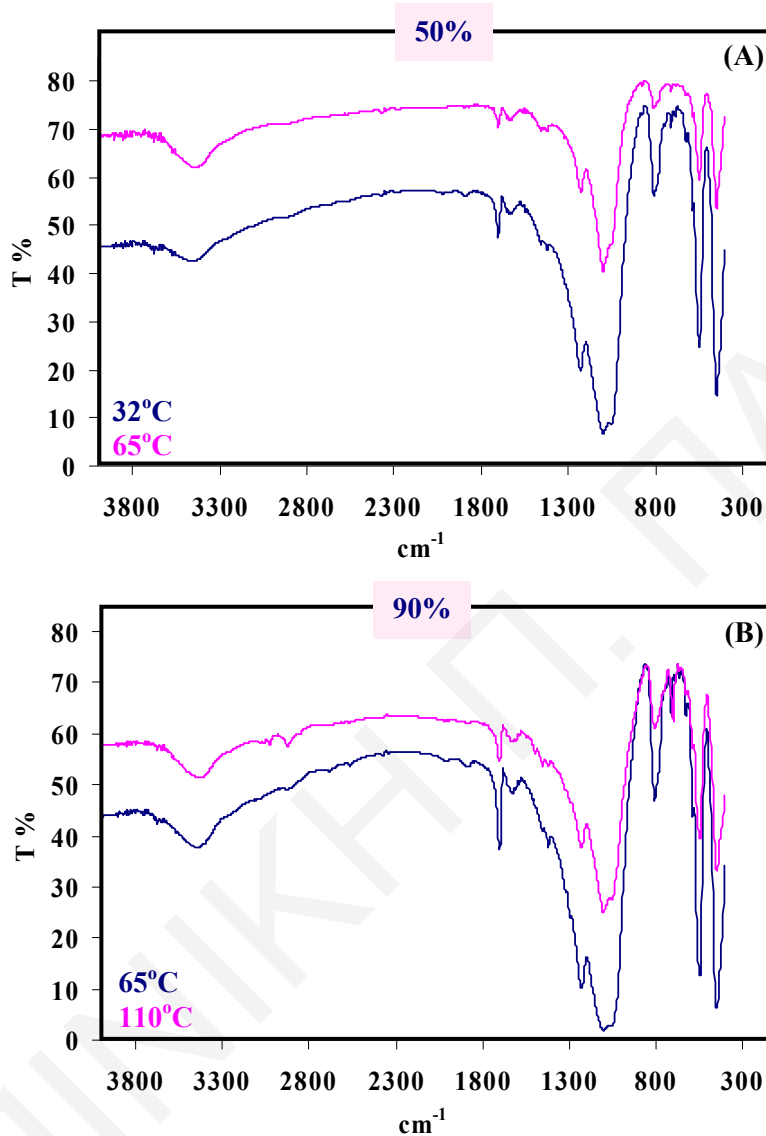


Σχήμα 7.3.4: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεύδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεύδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

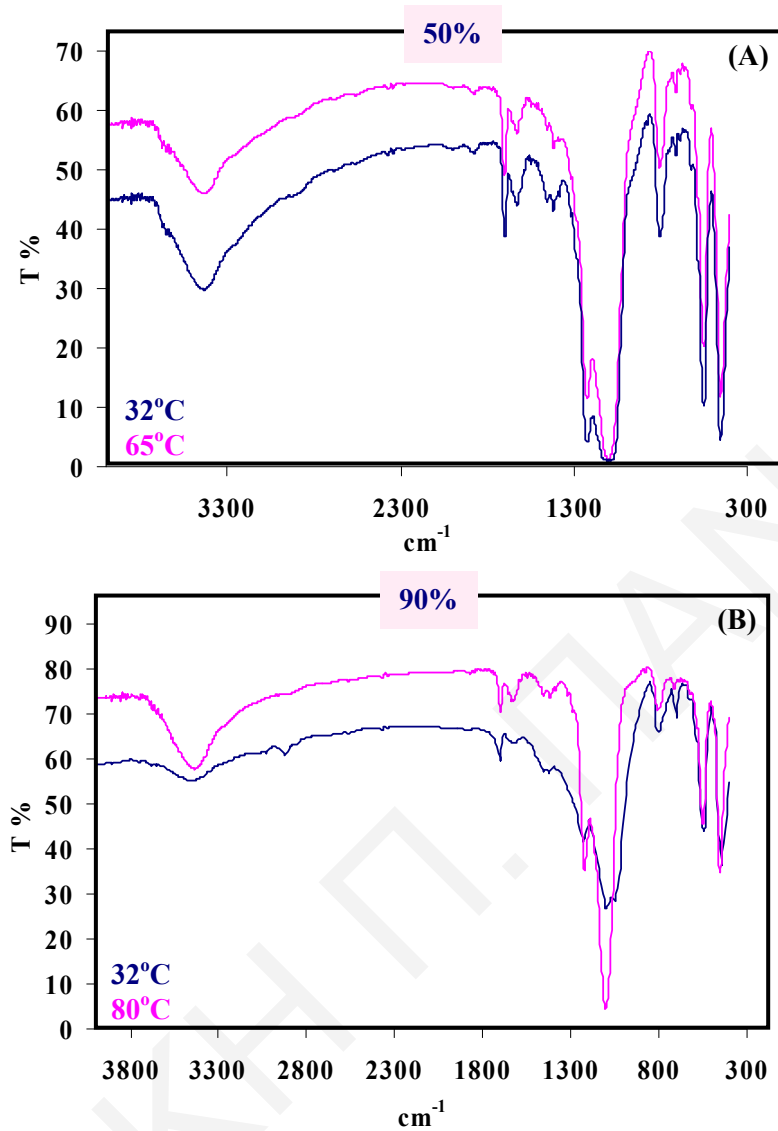
Η αύξηση της παραγωγής και της διείσδυσης των μορίων του βενζοϊκού οξέος με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης διαπιστώνεται επίσης από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων μετά την αντίδραση (σχήματα 7.3.5,6). Συγκεκριμένα, από τα φάσματα FTIR, με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης παρατηρείται μείωση της κορυφής που οφείλεται στα δομικά υδροξύλια στους 3675 cm^{-1} , λόγω της προσρόφησής τους από το βενζοϊκό οξύ²⁶. Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης, η ένταση της κορυφής στους 2970 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις έκτασης του υδροξυλίου του καρβοξυλίου και η ένταση της κορυφής στους 1292 cm^{-1} λόγω της έκτασης του δεσμού C-O, αυξάνονται λόγω της αύξησης της παραγωγής του βενζοϊκού οξέος^{1,4,13}. Η μείωση της έντασης της κορυφής στους 1700 cm^{-1} πιθανόν να οφείλεται στη διείσδυση των μορίων της βενζαλδεύδης ή του βενζοϊκού οξέος στους πόρους του ζεόλιθου.

Η αύξηση της παραγωγής του βενζοϊκού οξέος με αύξηση της θερμοκρασίας επιβεβαιώνεται επίσης από τα διαγράμματα TGA και DSC των δειγμάτων μετά την αντίδραση (σχήματα 7.3.7,8). Από τα διαγράμματα παρατηρείται αύξηση της απώλειας βάρους με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης λόγω της αυξημένης παραγωγής και διείσδυσης του βενζοϊκού οξέος στους πόρους του ζεόλιθου. Πολύ έντονη είναι η ενδόθερμη κορυφή στο διάγραμμα DSC του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) γύρω στους 420°C μετά από αντίδραση στους 110°C , λόγω μεγάλης ποσότητας βενζοϊκού οξέος αλλά και διείσδυσης περισσότερων μορίων στους πόρους. Τα μόρια αυτά λόγω του ότι κλείνουν τους πόρους του ζεόλιθου, εξατμίζονται σε ψηλότερες θερμοκρασίες.

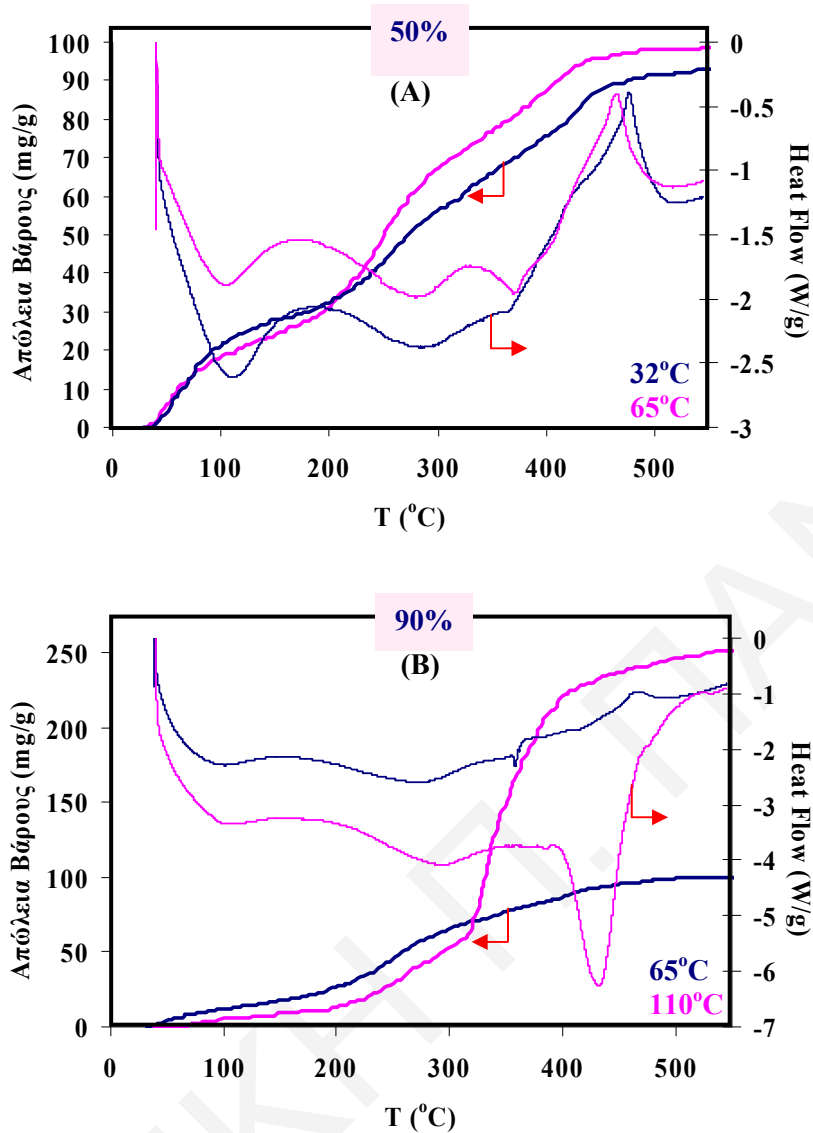
Από τα φάσματα XRD των δειγμάτων παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης προκαλεί μικρή αλλοίωση στη δομή κυρίως του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) λόγω των μετατοπίσεων στις κορυφές αλλά και της μείωσης των εντάσεων τους (σχήματα 7.3.9)²⁷⁻³⁴.



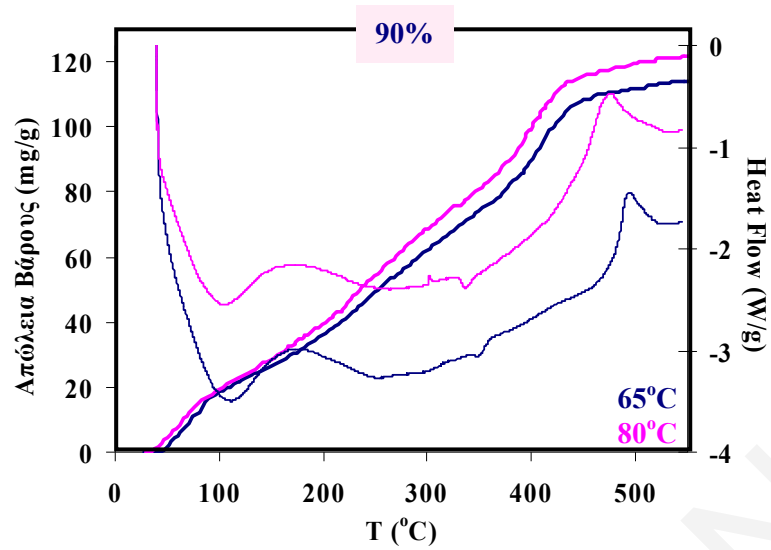
Σχήμα 7.3.5: Φάσματα FTIR του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεύδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεύδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.



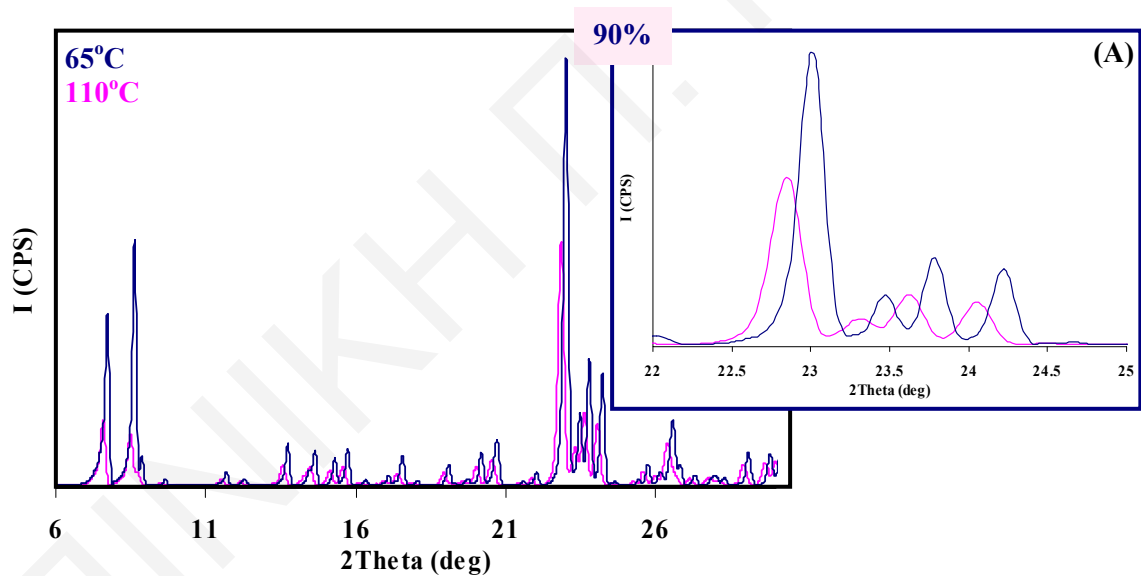
Σχήμα 7.3.6: Φάσματα FTIR του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη **(A)** 50% (32, 65°C) και **(B)** 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

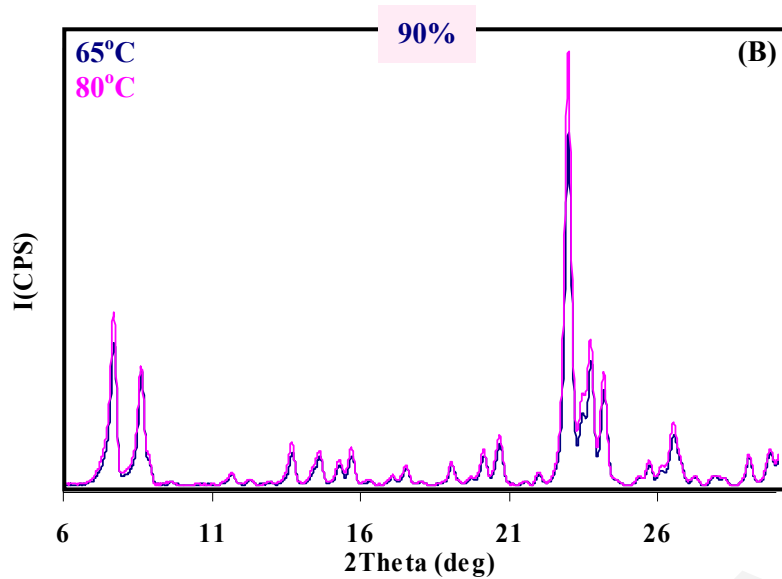


Σχήμα 7.3.7: Διαγράμματα TGA και DSC του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεύδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεύδη (A) 50% (32, 65°C) και (B) 90% (65, 110°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 7.3.8: Διαγράμματα TGA και DSC του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 90% (65, 80°C) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.





Σχήμα 7.3.9: Φάσματα XRD των ζεολιθών **(A)** Na-ZSM-5 (Si/Al: 120) και **(B)** Na-ZSM-5 (Si/Al: 80) μετά από αντίδραση με προσθήκη μίγματος βενζαλδεΐδης /μεθανόλης με περιεκτικότητα σε βενζαλδεΐδη 90% σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Βιβλιογραφία

1. P.K. Tandon, S.B. Singh, M. Srivastava, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 264.
2. C.R. Theocharis, J.B. Tomlinson, A.O. Whelan, G.C.P. Zychowicz, *Adsorption Science & Technology* **1990**, *7*, 172.
3. L.S. Reddy, A. Nangia, V.M. Lynch, *Crystal Growth & Design* **2004**, *4*, 89.
4. G.A. Planes, E. Moran, J.L. Rodriguez, C. Barbero, E. Pastor, *Langmuir* **2003**, *19*, 8899.
5. Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *Angew Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 210.
6. C.G. Swain, A.L. Powell, T.J. Lynch, S.R. Alpha, R.P. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3576.
7. E.C. Ashby, D.T. Coleman, M. Gamasa, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 851.
8. E.C. Ashby, D.T. Coleman, M. Gamasa, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4079.
9. J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.* **1941**, *37*, 782.
10. C.G. Swain, A.L. Powell, T.J. Lynch, S.R. Alpha, R.P. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3584.
11. W. Wang, J. Zhang, H. Huang, Z. Wu, Z. Zhang, *Appl. Surface. Sci.* **2007**, *253*, 5393.
12. K. Tanabe, K. Saito, *J. of Catalysis* **1974**, *35*, 247.
13. D. Dutta, A. Sachdeva, P.K. Pujari, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 116.
14. M.A. Ali, B. Brisdon, W.J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, 149.
15. Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 194.
16. Y. Cheng, R. Liao, J. Li, L. Wang, X. Sun, *Rare Metals* **2006**, *25*, 384.
17. Y. Cheng, J.-S. Li, L.-J. Wang, X.-Y. Sun, X.-D. Liu, *Separation and Purification Technology* **2006**, *51*, 210.
18. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1452.
19. P. Wang, B. Shen, D. Shen, J. Gao, *Catalysis Today* **2007**, *125*, 155.
20. P. Wang, B. Shen, J. Gao, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1161.
21. Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6044.
22. D. Jaumain, B.-L. Su, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *197*, 263.
23. Y. Zhang, D.N. Briggs, E. de Smit, A.T. Bell, *J. Catal.* **2007**, *0*, 1.
24. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.

25. M. Solache-Rios, I. Garcia, F. De M. Ramirez, P. Bosch, and S. Bulbulian, *Langmuir* **1998**, *14*, 6539.
26. Y. Zhang, I.J. Drake, A.T. Bell, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2347.
27. N. Kumar, V. Nieminen, K. Demirkan, T. Salmi, D.Y. Murzin, E. Laine, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *235*, 113.
28. C.I. Round, C.D. Williams, K. Latham, C.V.A. Duke, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 468.
29. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1.
30. Y. Tao, H. Kanoh, Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *241*, 75.
31. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 727.
32. X. Zang, H. Liu, K.L. Yeung, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1034.
33. N. Kumar, O.V. Masloboischikova, L.M. Kustov, T. Heikkilä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultrasonic Sonochemistry* **2007**, *14*, 122.
34. T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, *Journal of Nature Gas Chemistry* **2005**, *14*, 95.
35. L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10423.
36. E.A. Havenga, Y. Huang, *Langmuir* **2002**, *18*, 6907.
37. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olsen, W.M. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437.
38. D.B. Shah, D.T. Hayhurst, G. Evanina, C.J. Guo, *AIChE Journal* **1988**, *34*, 1713.
39. M. Kondo, N.O.-Okubo, T. Ando, E. Marchesi, M. Nakayama, *Annals of Botany* **2006**, *98*, 1253.
40. Y. Cheng, J.-S. Li, L.-J. Wang, X.-Y. Sun, X.-D. Liu, *Separation and Purification Technology* **2006**, *51*, 210.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται από την παρούσα διδακτορική διατριβή συνοψίζονται ως εξής:

- Πριν την κατεργασία τους οι αρχικοί ζεόλιθοι Na-ZSM-5 (Si/Al:80, 120) περιέχουν ποσότητα μήτρας στη δομή τους (μήτρα_{Si/Al:80} > μήτρα_{Si/Al:120}).
- Με αύξηση της αναλογίας Si/Al η κύρια δομή του ζεόλιθου ZSM-5 διατηρείται όμως αλλάζει η συμμετρία του από ορθορομβική (Na-ZSM-5 (Si/Al:80)) σε μονοκλινική (Na-ZSM-5 (Si/Al:120), Σιλικαλίτη).
- Η υδροφοβικότητα του ζεόλιθου αυξάνεται ανάλογα με την αναλογία Si/Al.
- Στην ισόθερμο προσρόφησης του δείγματος Na-ZSM-5 (Si/Al:80) σε αντίθεση με αυτές των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:120 και >1000), παρατηρείται ότι η προσρόφηση δεν παρουσιάζει ισοπέδωση (οριακή τιμή).
- Οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ των δειγμάτων Na-ZSM-5 (Si/Al:120 και >1000) παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις ο οποίος γίνεται πιο έντονος με μείωση της περιεκτικότητας του ζεόλιθου σε αργίλιο.
- Ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις είναι σταθερός.
- Στο ζεόλιθο Na-ZSM-5 (Si/Al: >1000) δεν μπορεί να γίνει ιονανταλλαγή αφού δεν περιέχει άτομα Al άρα ούτε και φορτίο στο πλέγμα του.
- Το σχήμα των ισοθέρμων προσρόφησης N₂ των δειγμάτων του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 80), μετά την ιονανταλλαγή δεν επηρεάζεται.
- Το σχήμα και η ύπαρξη του βρόχου υστέρησης όπως επίσης η κλίση των ισοθέρμων προσρόφησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, επηρεάζονται από τη φύση του ανταλλάξιμου ιόντος, τις διαδικασίες πύρωσης και τη θερμοκρασία απαέρωσης των δειγμάτων. Το δείγμα NH₄-ZSM-5 σε ψηλές θερμοκρασίες μετατρέπεται στο δείγμα H-ZSM-5 λόγω διάσπασης των ιόντων NH₄⁺ προς H⁺.
- Ο χρόνος παραμονής του ζεόλιθου (5, 24 και 48h) με το διάλυμα ιονανταλλαγής δεν επηρεάζει τις ιδιότητες των δειγμάτων.
- Ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις δεν επηρεάζεται από τον τρόπο αιώρησης κατά την ιονανταλλαγή ενώ η θερμοκρασία αιώρησης προκαλεί μικρή μείωση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων.

- Με ανταλλαγή ιόντων σε δείγμα H-ZSM-5 αντί σε Na-ZSM-5, επηρεάζεται ο βρόχος υστέρησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις και μειώνεται το εμβαδό επιφάνειας BET.
- Η φύση του ανταλλάξιμου ιόντος δεν επηρεάζει σημαντικά το εμβαδόν επιφάνειας των δειγμάτων εκτός από τις περιπτώσεις όπου τα ιόντα βρίσκονται υπό μορφή ογκωδών συμπλόκων ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Co^{2+} , V^{5+}).
- Ο σχηματισμός διαφορετικών συμπλόκων κατά την ιονανταλλαγή δεν επηρεάζει σημαντικά την επιφανειακή οξύτητα των δειγμάτων, εκτός από την περίπτωση των δειγμάτων Ni-ZSM-5 και $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -ZSM-5 όπου εμφανίζεται μειωμένη.
- Μετά την ιονανταλλαγή με διαφορετικά ιόντα παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές στις θερμικές μεταβολές των δειγμάτων που οφείλονται στην παρουσία νερού λόγω της διαφορετικής σφαίρας ενυδάτωσης.
- Η ανταλλαγή των ιόντων $\text{Cr}^{3+}[1]$ και $\text{Cr}^{3+}[2]$ προκαλεί τον σχηματισμό διαφορετικών συμπλόκων.
- Μετά την ιονανταλλαγή τα δείγματα παραμένουν κρυσταλλικά και η κύρια τους δομή διατηρείται. Στα δείγματα Cs-ZSM-5 (Si/Al: 80, 120) και Cr[1]-ZSM-5 (Si/Al: 80), Co-ZSM-5 (Si/Al: 80) προκαλείται μικρή αλλοίωση στη δομή των ζεολίθων ενώ στο δείγμα Cs-ZSM-5 (Si/Al: 120) παρατηρείται αλλαγή της συμμετρίας από μονοκλινική σε ορθορομβική η οποία γίνεται σταδιακά με αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων.
- Μετά την ιονανταλλαγή η μορφολογία των δειγμάτων διατηρείται έχοντας κατανομή μεγέθους σωματιδίων ομοιόμορφη με σωματίδια σχήματος κυβικού.
- Σε διαλύματα με χαμηλά pH προκαλείται απαργιλλίωση στους ζεόλιθους (προσθήκη οξέων ή ανταλλαγή $\text{Cr}^{3+}[1]$, $\text{Cr}^{3+}[2]$ και V^{5+}). Υπάρχει επίσης η πιθανότητα της ανταλλαγής των ανταλλάξιμων ιόντων του ζεόλιθου με τα H^+ με αποτέλεσμα τη λήψη του δείγματος H-ZSM-5.
- Η απαργιλλίωση σε συνδυασμό με την αυξημένη ποσότητα μοριακού νερού στη δομή οδηγεί σε παραμόρφωση της ισοθέρμου προσρόφησης και μείωση του εμβαδού BET.
- Η συγκέντρωση του διαλύματος ιονανταλλαγής και του διαλύματος του οξέος επηρεάζει τις ροφητικές και επιφανειακές ιδιότητες των ζεολιθικών δειγμάτων.
- Ο υποκαταστάτης του άλατος NH_4^+ που αποτελεί το διάλυμα ιονανταλλαγής, δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των ζεολίθων.
- Η προσθήκη ποσότητας ζεολίθων Na-ZSM-5 σε υδατικά διαλύματα με διαφορετικά pH επηρεάζει τις ροφητικές ιδιότητες και προκαλεί αλλοίωση στη δομή των ζεολίθων λόγω της αποπυρίτωσης και της απαργιλλίωσης που συμβαίνει σε ψηλά και σε χαμηλά pH αντίστοιχα.

- Σε ψηλά pH η αποπυρίτωση που προκαλείται οδηγεί σε ανάπτυξη του μεσοπορώδους χαρακτήρα των δειγμάτων.
- Η αναλογία Si/Al και η ποσότητα μήτρας της δομής των ζεολίθων επηρεάζει τη συμπεριφορά τους κατά την προσθήκη οξέων.
- Στην περίπτωση της προσθήκης CH₃COOH παρατηρείται μείωση του εμβαδού επιφάνειας των δειγμάτων λόγω της δημιουργίας δυσδιάλυτου (CH₃COO)₃Al η οποία ενισχύεται με αύξηση του χρόνου παραμονής του CH₃COOH με το ζεολιθικό δείγμα.
- Η κύρια δομή και η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων μετά την προσθήκη οξέων διατηρείται ενώ η προσθήκη CH₃COOH για χρόνο παραμονής 48 ώρες οδηγεί σε αλλαγή στη συμμετρία τους λόγω αυξημένης δημιουργίας (CH₃COO)₃Al στους πόρους του ζεόλιθου.
- Η συγκέντρωση του CH₃COOH (0,0001 M έως 17,4M) επηρεάζει τις ροφητικές ιδιότητες του ζεόλιθου Na-ZSM-5 (Si/Al: 120).
- Στην αντίδραση της βενζαλδεΐδης παρουσία ζεολίθων η βενζαλδεΐδη μετατρέπεται σε βενζοϊκό οξύ, με αποτέλεσμα την επίδραση στις ροφητικές και επιφανειακές ιδιότητες των ζεολίθων, την αλλοίωση στη δομή και τη συμμετρία τους ενώ η μορφολογία των δειγμάτων διατηρείται.
- Με αύξηση της περιεκτικότητας της βενζαλδεΐδης στο μίγμα βενζαλδεΐδης/μεθανόλης και της θερμοκρασίας της αντίδρασης αυξάνεται η παραγωγή βενζοϊκού οξέος με αποτέλεσμα την εντονότερη επίδραση στις ιδιότητες των ζεολίθων.
- Η δομή των δειγμάτων η οποία αλλοιώνεται μετά από διάφορες διεργασίες (ιονανταλλαγή, επίδραση pH, προσθήκη οξέων, αντίδραση βενζαλδεΐδης) επανέρχεται με πύρωσή τους.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Η μελλοντική εργασία που θα μπορούσε να γίνει για τη συμπλήρωση καθώς και επέκταση της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η εξής:

- Μελέτη ζεολίθων ZSM-5 με διαφορετικές αναλογίες Si/Al.
- Περαιτέρω μελέτη της φύσης του ανταλλάξιμου ιόντος στη δομή των ζεολίθων και συγκεκριμένα η χρήση μετάλλων μετάπτωσης με σκοπό το σχηματισμό διαφορετικών συμπλόκων.
- Λήψη δεδομένων για τη συμπεριφορά της ισοθέρμου προσρόφησης N₂ σε πιο χαμηλές σχετικές πιέσεις.
- Έλεγχος επίδρασης του χρόνου αναμονής κατά τη μέτρηση της ισοθέρμου προσρόφησης για την επίτευξη της ισορροπίας.
- Μελέτη ισοθερμικής προσρόφησης αερίων εκτός του N₂.
- Χημειομετρική ανάλυση δειγμάτων.