

Διδακτορική διατριβή

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΗΣ
ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ**

Sanyuan Yang

**Τμήμα Χημείας
Σχολή Θετικών Επιστημών
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων**



ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1996

博士论文

沸石材料的合成与表征

杨三元

艾奥尼娜大学理学院化学系

艾奥尼娜，一九九六年

Ph.D. Thesis

**SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF
ZEOLITE MATERIALS**

Sanyuan Yang

**Department of Chemistry
School of Natural Sciences
University of Ioannina**



IOANNINA 1996

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ**

Πρόλογος

Η εκπόνηση της Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, του Τομέα Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά την περίοδο 1990 -1996 υπό την καθοδήγηση Συμβουλευτικής Επιτροπής η οποία αποτελείται από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ν. Π. Ευμοιρίδη ως Επιβλέποντα Καθηγητή, τον Καθηγητή Δρ. Α . Θ. Σδούκο και τον Επίκουρο Καθηγητή Α. Π. Μιχαηλίδη.

Το θέμα της διατριβής μου ανέθεσε ο Αναπληρωτής Καθηγητής Ν. Π. Ευμοιρίδης τον οποίο ευχαριστώ θερμά για τη συνεχή καθοδήγηση, παρακολούθηση και ενθάρρυνση κατά την διεξαγωγή της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Καθηγητή Α. Θ. Σδούκο και τον Επίκουρο Καθηγητή Α. Π. Μιχαηλίδη για την ουσιαστική βοήθεια και ευγενική υποστήριξή τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Α. Γ. Βλεσσίδη, κ. Ν. Θανασούλια, κ. Ν. Σαντίρη και κ. Κ. Τριανταφυλλίδη για την βοήθεια και υποστήριξή τους, ιδιαίτερα για την μετάφραση και απόδοση του κειμένου από την Αγγλική στην Ελληνική γλώσσα.


Τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Φ. Πομώνη και άλλους ερευνητές του εργαστηρίου του για την διεξαγωγή μετρήσεων TG & DTA και BET, και τον Δρ. Π. Γ. Κουτσούκο και κ. Ν. Βουρόπουλο από το Πανεπιστήμιο Πατρών για την λήψη φωτογραφιών SEM.

Τους φίλους μου Dr. Jian Mou, Dr. Zhao Yanan και Dr. Cai Yong για την συλλογή αναφορών και διεξαγωγή μερικών XRD μετρήσεων.

Θα ήθελα επίσης να αναφερθώ στο Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών της Ελλάδας (I.K.Y.) για την χορήγηση υποτροφίας και στην Φοιτητική Εστία Ιωαννίνων για την παροχή στέγης και τροφής κατά τα χρόνια της εκπόνησης της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που με βοήθησαν με τον ένα ή τον άλλο τρόπο για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Sanyuan Yang



Ιωάννινα 16 Ιανουαρίου 1996

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ένας στόχος στην βιομηχανία υγρών καυσίμων είναι η διάσπαση των βαρέων κλασμάτων των αργών πετρελαίων για την παραγωγή χρήσιμων καυσίμων χρησιμοποιώντας καταλύτες ζεολιθικής δομής με όσο το δυνατόν πιο ανοικτές δομές.

Η υδροθερμική σύνθεση ζεολιθικών δομών είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για την παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων ανοικτών δομών εδώ και πολλά χρόνια χωρίς όμως να έχει γίνει ακόμα πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός της. Είναι όμως γενικά γνωστό από μελέτες τοπολογίας ότι οι δομές που κρυσταλλώνονται τα υλικά αυτά μπορούν να είναι πάρα πολλές ενώ αυτές που ανεβρέθησαν στους φυσικούς ζεόλιθους αλλά και στους συνθετικούς είναι ένα μικρό μέρος των προβλεπόμενων. Η πρόοδος όμως που συνεχώς επιτελείται στην συνθετική χημεία των ζεόλιθων συχνά επιτρέπει την εμφάνιση και νέων κρυσταλλικών ζεολιθικών δομών.

Για την επίτευξη ζεόλιθων με πιο ανοικτή δομή από αυτούς που χρησιμοποιούνται σήμερα στην βιομηχανία των υγρών καυσίμων για την πυρόλυση των υδρογονανθράκων, με την μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης απαιτείται: 1) η εύρεση της χημείας της υδροθερμικής σύνθεσης στο στάδιο της καταβύθισης-γήρανσης και στα στάδια των μετασχηματισμών των φάσεων, 2) η θεμελίωση της πορείας της σύνθεσης-κρυστάλλωσης και η απομόνωση των σταδίων, 3) η εύρεση των κινητικών παραμέτρων για το κάθε στάδιο χωριστά ή για την συνολική πορεία της διεργασίας της κρυστάλλωσης και 4) η ανάπτυξη μηχανιστικού μοντέλου πρόβλεψης και μεθόδευσης της σύνθεσης προς συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή στην βάση αυτής της μεθοδολογίας επιχειρήθηκε αρχικά η ανάπτυξη μεθόδου που να αντέχει στην υδροθερμική σύνθεση ζεόλιθων που ξεκινούν από τις αυτές πρώτες ύλες και μπορούν να συνυπάρξουν σε ομογενές σύστημα σε μία πολύ μεγάλη περιοχή περιεκτικότητας μέσα στο τριγωνικό σύστημα σύστασης του μίγματος σύνθεσης (πεδίου κρυστάλλωσης). Στο δεύτερο στάδιο της διατριβής έγινε λεπτομερειακή διερεύνηση της χημείας της σύνθεσης εξετάζοντας ένα προς ένα όλους τους παράγοντες σύστασης και συνθήκες κρυστάλλωσης για να βρεθούν οι επιδράσεις που ασκούν στην απόδοση της σύνθεσης και στον λόγο Si/Al του σκελετού που έχουν τα στερεά προϊόντα τους, αλλά και στην εκλεκτικότητα της κρυσταλλικής φάσης που παράγουν. Η μελέτη

αυτή κρίθηκε απαραίτητη γιατί αφ' ενός ο μηχανισμός της υδροθερμικής σύνθεσης δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητός αλλά και γιατί οι μεθοδολογίες στην βιβλιογραφία είναι πολλές και εξειδικευμένες για κάθε τύπο ζεόλιθου και μερικές από αυτές δεν είναι επαναλήψιμες ενώ διαφορετικές μεθοδολογίες δεν δίνουν την αυτή εικόνα συμπεριφοράς στην κρυστάλλωση όταν συγκρίνονται μεταξύ των. Τέλος διάφορα προϊόντα απομονώθηκαν με χρήση της μεθόδου σύνθεσης που αναπτύχθηκε σε αυτήν την διδακτορική διατριβή βρίσκονταν σε πολύ καθαρή κατάσταση και χαρακτηρίστηκαν με τις γνωστές μεθόδους των κρυσταλλικών και πορώδων στερεών υλικών.

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

As-synthesized = το κρυσταλλικό προϊόν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία που αλλάζει τις φυσικές του ιδιότητες (νωπό)

Host/guest = στεγαστής/στεγαζόμενος

Intergrowth = συγκρυστάλλωση, συμφυής ανάπτυξη

Nucleation gel = πηγή πυρήνωσης

Overgrowth = επιφανειακή ανάπτυξη

Phase-pure = σύνθεση με μοναδική κρυσταλλική φάση

Powder XRD = καταγραφίματα σκόνης (αχνάρια περίθλασης σκόνης)

Seeds crystals = κρυσταλλόσποροι

Template = δομοτεκτονικό μόριο (ΔΤ-μόριο)

Water free aluminosilicate glycerol gel = ελεύθερη νερού αργιλοπυριτική γλυκεροπηκτή (ΕΝΑΠΙ-Γλυκεροπηκτή)

Molecular sieves = μοριακοί ηθμοί

batch reactor = αντιδραστήρας με εφάπαξ αρχική τροφοδοσία πριν την έναρξη της αντίδρασης

precipitated = ιζηματοειδές

Περιεχόμενα

Πρόλογος	vi
Σκοπός της διδακτορικής διατριβής	vii
Ονοματολογία	ix

Κεφάλαιο I

Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την σύνθεση των ζεόλιθων ----- 1-79

I.1. ΖΕΟΛΙΘΟΙ: ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ	5
I.1.1. Ορισμός ενός ζεόλιθου	5
I.1.2. Διαμόρφωση δομής και τύπος δομής των ζεόλιθων	7
I.1.3. Δευτεροταγείς δομικές μονάδες (SBU), κλωβοί και θεωρητικές δομές	8
I.1.4. Πυκνότητα σκελετού	10
I.1.5. Κανάλια, κοιλότητες, παράθυρα	12
I.1.6. Άποψη Στεγαστή - Στεγαζόμενου	15
I.1.7. Σταθερότητα του σκελετού της ζεολιθικής δομής	16
I.1.8. Συγκρυστάλλωση	19
I.1.9. Βαθμίδες σύνθεσης	22
I.1.10. Φυσικές και χημικές ιδιότητες, τροποποιήσεις μετά την σύνθεση και εφαρμογές	25
I.2. ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ, ΒΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	34
I.2.1. Μοριακή σύσταση της υδροπηκτής	34
I.2.2. Διαλύματα αργιλικών	35
I.2.3. Διαλύματα πυριτικών	37
I.2.4. Διάλυμα φωσφορικών	44
I.2.5. Αργίλιοπυριτικό διάλυμα και πηκτή	47
I.2.6. Αλκαλικότητα	48
I.2.7. Δομοτέκτονα μόρια	49
I.2.8. Κρυσταλλοσπορά	53
I.2.9. Άλλα πρόσθετα	55
I.2.10. Άλλα είδη ατόμων του σκελετού (εκτός από Si, Al και P)	56
I.2.11. Ουδέτερα/ όξινα μέσα που περιέχουν ιόντα φθορίου	57
I.2.12. Μη υδατικό σύστημα σύνθεσης	59
I.2.13. Παρασκευή του αρχικού δείγματος της σύνθεσης και διαδικασία πριν την κρυστάλλωση: ανάμιξη, ανάδευση και γήρανση	59
I.2.14. Κρυστάλλωση: θερμοκρασία, πίεση, χρόνος και η κατάσταση του μίγματος	60
I.2.15. Σύνθεση μη διακοπτόμενης λειτουργίας	62

I.3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ	63
I.3.1. Πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλου	64
I.3.2. Μηχανισμός μεταφοράς μέσω διαλύματος	64
I.3.3. Μηχανισμός μετασχηματισμού στερεάς φάσης	68
I.3.4. Πρόσφατες μελέτες για τον μηχανισμό	70
I.3.5. Διαδοχικοί μετασχηματισμοί	73
I.3.6. Θεωρία δομοτεκτόνισης	75

Κεφάλαιο II

Τεχνικές φυσικού χαρακτήρισμού, κατασκευή αντιδραστήρων

και μέθοδοι χημικής ανάλυσης - - - - - 81-100

II.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	81
II.2. ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΚΟΝΗΣ	82
II.3. ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR) ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	83
II.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΡΘΟΥ (IR)	84
II.5. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ	89
II.6. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	90
II.7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΟΦΗΣΗΣ	92
II.8. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ	93
II.9. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	95
II.9a. Προσδιορισμός του περιεχόμενου H ₂ O και των οργανικών σωματιδίων	96
II.9b. Προσδιορισμός του SiO ₂ και μεταφορά των συστατικών των Al ₂ O ₃ , Na ₂ O και K ₂ O σε διάλυμα με την χρησιμοποίηση HF	97
II.9c. Προσδιορισμός του SiO ₂ και μεταφορά των συστατικών των Al ₂ O ₃ , Na ₂ O και K ₂ O σε διάλυμα με την χρησιμοποίηση HCl	98
II.9d. Προσδιορισμός του Al (Al ₂ O ₃) με καταβύθιση με 8-υδροξυκινολίνη	99
II.9e. Προσδιορισμός του Al (Al ₂ O ₃) με ογκομέτρηση με EDTA	99
II.9f. Προσδιορισμός του Na και K (Na ₂ O, K ₂ O) με φλωγο-φωτομετρικές μεθόδους	100

Κεφάλαιο III

Μελέτες στην υδροθερμική σύνθεση των ζεόλιθων σε Συστήματα:

aNa₂O-bAl₂O₃-(10.0-2b)SiO₂-300H₂O - - - - - 101-145

III.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	101
III.2. ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΣΕΩΝ	103
III.2.1. Σύσταση του μίγματος της σύνθεσης	103
III.2.2. Συνθήκες αντίδρασης	107
III.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	108
III.3.1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σαν πηγές αντιδρώντων	108
III.3.2. Παρασκευή μιγμάτων σύνθεσης	109
III.3.3. Γήρανση, κρυστάλλωση και συλλογή προϊόντων	111
III.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	112
III.4.1. XRD σκόνης	112

III.4.2.	Φάσματα IR	-----	119
III.4.3.	Χαρακτηριστικά δομής	-----	119
III.4.4.	Επίδραση της κρυσταλλικότητας στην προκύπτουσα κρυσταλλική φάση	-----	122
III.4.5.	Επίδραση του λόγου Al/(Si+Al) στην προκύπτουσα κρυσταλλική φάση	-----	123
III.4.6.	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης και προκύπτουσες κρυσταλλικές φάσεις	-----	123
III.4.7.	Γήρανση του μίγματος σύνθεσης και προκύπτουσα κρυσταλλική φάση	-----	125
III.4.8.	Χρόνος κρυστάλλωσης και προκύπτουσα κρυσταλλική φάση	---	125
III.4.9.	Απόδοση σε στερεάν προϊόντα	-----	126
III.4.10.	Ανάκτηση διοξειδίου του πυριτίου στα στερεά προϊόντα	-----	130
III.4.11.	Ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στο στερεό προϊόν	-----	133
III.4.12.	Λόγος Si/Al στα στερεά προϊόντα	-----	138
III.5.	ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	-----	144
III.6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	-----	144

Κεφάλαιο IV

Σύνθεση των ζεόλιθων ZSM-5 με διάφορους λόγους Si/Al

και χαρακτηρισμός τους ----- 147-160

IV.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	-----	147
IV.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	-----	149
IV.2a.	Σύνθεση	-----	149
IV.2β.	Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι	-----	151
IV.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	-----	151
IV.3a.	XRD σκόνης	-----	151
IV.3β.	SEM και IR	-----	155
IV.3γ.	Σύσταση, TG και DTA	-----	157
IV.3δ.	Πυρήνωση και ταχύτητα κρυστάλλωσης	-----	158
IV.3e.	Μηχανισμός	-----	159
IV.4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	-----	159

Κεφάλαιο V

Μελέτες ενός νέου συστήματος σύνθεσης ζεόλιθων που βασίζεται

σε αργιλοπυριτικό αιώρημα / διάλυμα γλυκερόλης ----- 161-196

V.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	-----	161
V.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	-----	163
V.2.1.	Σύνθεση	-----	163
V.2.2.	Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι	-----	165
V.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	-----	165
V.3.1.	Περιεκτικότητα νερού και θερμοκρασία κρυστάλλωσης	-----	167
V.3.2.	XRD, NMR, SEM και IR των συντεθέντων ζεόλιθων	-----	167

V.3.3.	Χημική σύσταση και κατά BET ειδική επιφάνεια του νωπού ωμέγα	--	174
V.3.4.	Θερμική ανάλυση και θερμική σταθερότητα του νωπού ωμέγα ζεόλιθου	-	175
V.3.5.	Ζεόλιθος ωμέγα και σχετικοί ισότυποι ζεόλιθοι: δομικά χαρακτηριστικά και συμβατικές μέθοδοι σύνθεσης	-----	177
V.3.6.	Μεταβολή της αλκαλικότητας στο ελεύθερο νερού Α/Δ	-----	180
V.3.7.	Μεταβολή της περιεκτικότητας γλυκερόλης στην ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτική	-----	183
V.3.8.	Μεταβολές του λόγου Si / Al στα μίγματα σύνθεσης και στη σύνθεση του φεριερίτη	-----	185
V.3.9.	Καταγραφήματα σκόνης XRD και τύπος δομής του νωπού φεριερίτη	--	188
V.3.10.	Προσθήκη δευτέρου οργανικού διαλύτη στο σύστημα σύνθεσης	----	190
V.3.11.	Εισαγωγή των κατιόντων τετρααλκυλαμμωνίου (ΤΑΑ) στο σύστημα σύνθεσης	-----	190
V.3.12.	Εισαγωγή ορισμένων ανόργανων κατιόντων στο σύστημα σύνθεσης	--	190
V.3.13.	Σύνθεση που βασίζεται σε παρόμοια ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτική τύπου Κ	--	192
V.3.14.	Προσθήκη NaCl στο σύστημα σύνθεσης	-----	194
V.4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	-----	195

Κεφάλαιο VI

Συνθέσεις ζεόλιθων που βασίζονται στο νέο σύστημα:

επίδραση της πηκτής πυρηνοποίησης τύπου Na ----- 197-217

VI.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	-----	197
VI.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	-----	197
VI.2.1.	Σύνθεση	-----	197
VI.2.2.	Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι	-----	198
VI.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	-----	198
VI.3.1.	Εξέλιξη της πηκτής πυρηνοποίησης τύπου Na	-----	198
VI.3.2.	Συνθέσεις: χρόνος γήρανσης της πηκτής πυρηνοποίησης	-----	202
VI.3.3.	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης	-----	205
VI.3.4.	Μορφολογία και χημική σύσταση	-----	207
VI.3.5.	Επίδραση των πηκτών πυρηνοποίησης	-----	207
VI.3.6.	Σύνθεση: αραίωση της πηκτής πυρηνοποίησης	-----	208
VI.3.7.	Σύνθεση: Αύξηση δόσε πηκτής πυρηνοποίησης κατά την παρασκευή μίγματος σύνθεσης	-----	210
VI.3.8.	Σύνθεση της φάσης Na - P2: για καθορισμένη δόση της πηκτής πυρηνοποίησης	-----	212
VI.3.9.	Na - P1, Na - P2 και φάσεις της αυτής οικογένειας	-----	215
VI.4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	-----	216

Κεφάλαιο VII

Σύνθεση ζεόλιθων που βασίζεται σε ένα νέο σύστημα:

επίδραση πηγής πυρήνωσης τύπου-Κ ----- 219-233

VII.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	-----	219
VII.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	-----	219

VII.2.1.	Σύνθεση	-----	219
VII.2.2.	Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι	-----	220
VII.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	-----	220
VII.3.1.	Πηγή πυρήνωσης τύπου-K: παρασκευή και ιδιότητες	-----	220
VII.3.2.	Κρυστάλλωση του ζεόλιθου τύπου-L: επίδραση του χρόνου γήρανσης της πηγής πυρηνοποίησης	-----	224
VII.3.3.	Δομή και προηγούμενες μέθοδοι σύνθεσης	-----	227
VII.3.4.	Κρυστάλλωση: χρήση της αραιωμένης πηγής πυρήνωσης τύπου-K	--	229
VII.3.5.	Κρυστάλλωση: χρήση μεγαλύτερων λόγων μαζών της πηγής πυρήνωσης τύπου-K	-----	232
VII.3.6.	Κρυστάλλωση: χρήση και των δύο πηγών πυρήνωσης τύπου-Na και τύπου-K	-----	232
VII.4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	-----	232

Κεφάλαιο VIII

Σύνθεση οφρετίτη και σχετικών ζεόλιθων που βασίζεται

σε ένα νέο σύστημα: επίδραση κατιόντων K/Na ----- 235-273

VIII.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	-----	235
VIII.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	-----	235
VIII.2.1.	Σύνθεση	-----	235
VIII.2.2.	Ιονανταλλαγή	-----	235
VIII.2.3.	Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι	-----	236
VIII.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	-----	236
VIII.3.1.	Προσθήκη διαλύματος KCl	-----	236
VIII.3.2.	Επίδραση της αλκαλικότητας	-----	240
VIII.3.3.	Επίδραση του λόγου Si/Al	-----	241
VIII.3.4.	Σύνθεση με απουσία χλωριούχων ιόντων	-----	242
VIII.3.5.	Επίδραση της περιεκτικότητας χλωριούχου άλατος	-----	244
VIII.3.6.	Σύνθεση με απουσία χλωριούχων ιόντων	-----	244
VIII.3.7.	Επίδραση της πηγής διοξειδίου του πυριτίου	-----	246
VIII.3.8.	Επίδραση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης	-----	249
VIII.3.9.	Χρήση του ανακτηθέντος υγρού από προηγούμενη σύνθεση	-----	252
VIII.3.10.	XRD, NMR, SEM και IR των συντιθεμένου ζεόλιθου οφρετίτη	--	253
VIII.3.11.	Χημική σύσταση	-----	260
VIII.3.12.	Θερμική Ανάλυση	-----	260
VIII.3.13.	Οφρετίτης και ο συγγενικός εριονίτης: δομές και προηγούμενα αναφερθείσες συνθέσεις	-----	263
VIII.3.14.	Μετρήσεις ρόφησης	-----	270
VIII.3.15.	Ιονανταλλαγή	-----	270
VIII.4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	-----	272
	Γενικά συμπεράσματα	-----	275-278
	Βιβλιογραφία	-----	279-293

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την σύνθεση των ζεόλιθων.

Οι ζεόλιθοι αναφέρθηκαν αρχικά από τον Cronstedt πριν από 200 χρόνια, σαν ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά [1-2]. Η ονομασία "ζεόλιθος" προέρχεται ετοιμολογικά από την αρχαία ελληνική, που σημαίνει "πέτρα βρασμού". Έκτοτε, οι γεωλόγοι και οι ορυκτολόγοι έχουν δείξει εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον στο να αναπαράγουν εργαστηριακά τις φυσικές συνθήκες για την σύνθεση ζεόλιθων. Η αξιοσημείωτη προσροφητική ιδιότητα των ζεόλιθων μελετήθηκε αρχικά από τους Grandjean and McBain [3-4]. Επειδή οι ζεόλιθοι έχουν πόρους και κρυσταλλική δομή, είναι δυνατόν να παρέχουν ιδεώδη κανονικά διαταγμένα πορώδη συστήματα. Το άνοιγμα των πόρων προσδιορίζει κατά πόσο ή όχι ένα μόριο με δεδομένο σχήμα και μέγεθος επιτρέπεται να εισέλθει στο μεγάλο εσωτερικό τμήμα. Αυτό το γεγονός περιγράφηκε με τον όρο "μοριακός ηθμός" από τον McBain [4]. Εκτενείς μελέτες για την σύνθεση και την προσροφητική συμπεριφορά των ζεόλιθων δημοσιεύθηκαν αρχικά από τον Barrer και τους συνεργάτες του [5-11] στο Imperial college, Λονδίνο 1940. Οι πρωτοποριακές τους μελέτες καθόρισαν την αρχή της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας των ζεόλιθων.

Το 1950 ο Barrer κ.ά. συνέθεσαν πολλούς ζεόλιθους χρησιμοποιώντας την τεχνική αυτογενούς υδροθερμικής σύνθεσης με την βοήθεια αυτόκλειστου [12-21]. Το 1950 περίπου η εταιρία "Linde Division of Union Carbide Corporation" άρχισε μία συστηματική μελέτη της σύνθεσης των ζεόλιθων η οποία οδήγησε στην σύνθεση των ζεόλιθων A, X και Y από τον Breck κ.ά. [22-29]. Η μέθοδός τους περιελάμβανε την χρήση αντιδρώντων υψηλής δραστηριότητας και χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, χωρίς την χρήση αυτόκλειστου. Ο ζεόλιθος A [23-24] μπορεί να παρασκευαστεί με ανάμιξη διαλυμάτων μεταπυριτικού νατρίου και αργιλικού νατρίου σε αναλογία τέτοια που ο λόγος Si/Al είναι ελαφρά μικρότερος από 1. Αρχικά σχηματίζεται μία άμορφη πηκτή η οποία σε αντιρροή με την υγρή φάση για 3 με 4 ώρες παρέχει την κρυσταλλική σκόνη του ζεόλιθου. Από μίγματα αντιδρώντων πλούσια σε πυρίτιο χρησιμοποιώντας τα ίδια αντιδραστήρια μπορούν να παρασκευαστούν ο ζεόλιθος X (Si/Al=1 έως 1,5) [22, 25] και ο Y (Si/Al=1,5 έως 3,0) [26]. Τόσο ο ζεόλιθος X όσο και ο ζεόλιθος Y είναι ισοδομικοί με τον φυσικό ζεόλιθο φαουγιαζίτη (Si/Al ~ 2,3). Αυτοί οι ζεόλιθοι σύντομα βρήκαν ευρεία εμπορική

εφαρμογή σαν καταλύτες ιδιαίτερα στην καταλυτική διάσπαση των υδρογονανθράκων (FCC) και σε άλλες διεργασίες της παραγωγής υγρών καυσίμων [30], σαν προσροφητές και ιονανταλλάκτες [31]. Εν τω μεταξύ διευκρινίστηκαν οι δομές των ζεόλιθων A [32], X και Y [33]. Αυτό έδωσε την δυνατότητα να συσχετιστούν οι διάφορες ιδιότητες των ζεόλιθων με τις δομές τους. Οι εφαρμογές και οι προοπτικές για πιθανές χρήσεις των ζεόλιθων παρακίνησαν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών σε όλο τον κόσμο. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο πρώτο διεθνές συμπόσιο που έγινε στο Λονδίνο το 1967.

Το 1961 ο Bagger και Denny χρησιμοποίησαν αρχικά αμίνες και τεταρτοταγή κατιόντα αμμωνίου για να συνθέσουν αρκετές γνωστές δομές ζεόλιθων συμπεριλαμβανομένου του ζεόλιθου A [18]. Ο ρόλος αυτών των οργανικών πρόσθετων περιγράφηκε αργότερα σαν "υποστηρικτικός" [34]. Αυτοί βρήκαν ότι ο ζεόλιθος A που συνέθεσαν ήταν πλουσιότερος σε Si από τον συμβατικό ζεόλιθο A αλλά η απόδοση ήταν τόσο χαμηλή ώστε να μην μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση. Επίσης το 1961 ο Kerr και Kokotailo [35] δημοσίευσαν την σύνθεση του ζεόλιθου ZK-4 ($Si/Al=1,7$) ο οποίος είναι επίσης ισοδομικός με τον ζεόλιθο A ($Si/Al=1,0$) αλλά πλουσιότερος σε Si. Το 1967 ο Wadlinger κ. ά. περιέγραψαν έναν νέο ζεόλιθο, τον ζεόλιθο βήτα (ή β), καθώς και την μέθοδο παρασκευής του [36]. Ο ζεόλιθος βήτα συντέθηκε από μίγματα αντιδρώντων ισχυρά πλούσια σε πυρίτιο ($Si/Al=5$ έως ~ 100) που περιείχαν ιόντα τετρααιθυλαμμωνίου και νατρίου. Σε αυτόν τον ζεόλιθο ο λόγος Si/Al μπορεί να διακυμαίνεται από 5 έως 100. Πρόσφατα δημοσιεύθηκε η σύνθεση ζεόλιθου βήτα με υψηλότερο λόγο Si/Al [37]. Ο βήτα ζεόλιθος είναι ο πρώτος γνωστός ζεόλιθος που έχει λόγο Si/Al μεγαλύτερο από 5. Αυτή η ανακάλυψη υπήρξε σημαντική επειδή ανέτρεψε τον παλιό μύθο της χαμηλής σύστασης Si/Al (όλοι οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν $Si/Al < 5$ [38]) και οδήγησε στην ανακάλυψη μίας καινούργιας οικογένειας ζεόλιθων. Το 1972 ο Argauer και Landolt παρουσίασαν μία πατέντα για έναν καινούργιο ζεόλιθο τον ZSM-5 [39] που παρασκευάστηκε από μίγματα αντιδρώντων με υψηλό λόγο Si/Al και που περιείχαν ιόντα νατρίου και τετραπροπυλαμμωνίου. Ο ZSM-5 έχει παρασκευαστεί με λόγο Si/Al από 10 έως άπειρο [40-42]. Εξαιτίας αυτής της μοναδικής δομής και της αξιοσημείωτης συμπεριφοράς κυρίως σαν καταλύτες και προσροφητές, η επιστήμη και η τεχνολογία των ζεόλιθων το 1970 και νωρίς το 1980 χαρακτηρίστηκε σαν περίοδος του ZSM-5 [43]. Για παράδειγμα, η χρήση τους σαν πρόσθετα στους καταλύτες FCC επιτρέπει την παραγωγή βενζίνης υψηλών οκτανίων [44]. Εν τω μεταξύ πολλοί άλλοι υψηλοί σε πυρίτιο ζεόλιθοι [45], μερικοί από τους οποίους δεν έχουν αντίστοιχους φυσικούς συντέθηκαν με χρήση διαφόρων οργανικών δομοτεκτονικών-ενώσεων.

Μελέτες για αντικατάσταση των στοιχείων του σκελετού Si ή Al από άλλα στοιχεία άρχισαν να διεξάγονται πολλά χρόνια πριν. Ο Goldsmith [46] δημοσίευσε το 1952 την επιτυχία του στην σύνθεση του θωμσονίτη στον οποίο το Si αντικαταστάθηκε από Ge στο σκελετό του ζεόλιθου. Το 1950 ο Barrer κ.ά. [17] παρασκεύασαν θωμσονίτη, ζεόλιθο A, φαουγιαζίτη και χαρμωτόμη έχοντας γάλλιο και/ή γερμάνιο στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου. Το 1971 ο Ueda κ.ά. [47] συνέθεσαν βηρυλλοπυριτικά με την δομή του αναλσίμη. Αυτές οι εργασίες έγιναν αιτία να ξεκινήσει μία παγκόσμια επιστημονική προσπάθεια ταυτοποίησης ζεόλιθων στους οποίους η ισόμορφη αντικατάσταση θα μπορούσε να οδηγήσει σε νέες δομές, νέες χημικές συστάσεις, νέες ιδιότητες της επιφάνειας και νέες εφαρμογές. Οι σπουδαίες καταλυτικές ιδιότητες του TS-1 (τιτάνιο που περιέχει πυριτικά) για μερικές αντιδράσεις οξειδωσης με υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι ένα καλό παράδειγμα [48-50]. Η ιδιόμορφη καταλυτική δραστηριότητα του TS-1 δεν ήταν γνωστή προηγουμένως, όπως και άλλων υλικών που περιείχαν τιτάνιο.

Διάφορες ισόμορφες αντικαταστάσεις των στοιχείων του σκελετού οδήγησαν στην σύνθεση μεγάλου αριθμού ανάλογων δομών με αυτές των αργιλιοπυριτικών ζεόλιθων [51]. Για παράδειγμα έχει δημοσιευθεί συσσωμάτωση των Be, Co, Ni, B, As, Ti, V, Cr, Fe, Sn, Ga, Zr κ.ά. στους σκελετούς των τύπων MFI και BEA. Το 1982 ο Wilson κ.ά. [52] της εταιρίας Union Carbide Corporation δημοσίευσαν την σύνθεση μίας νέας οικογένειας κρυσταλλικών μικροπορώδων αλουμινοφωσφορικών (AIPOs). Αυτή η σύνθεση σημειώνει μία βασική αλλαγή στη σύσταση του σκελετού από Al, Si, O σε Al, P, O. Μέσα σε μία σύντομη χρονική περίοδο, πολλές δομές του τύπου(AIPO_{4-n}) συνετέθησαν (με διαφορετικές συστάσεις κρυσταλλικών μικροπορώδων οξειδίων) που είχαν σαν βάση τα φωσφορικά [53, 54] και που συμπεριλαμβάνουν SAPOs (ενσωμάτωση Si στο σκελετό του AIPOs), MAPSOs (συσσωμάτωση Si και μεταλλικού στοιχείου στον σκελετό). Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η πλειοψηφία των νέων τύπων δομής, μεταξύ των οποίων είναι οι οικογένειες των μοριακών ηθμών βασισμένων σε αλουμινοφωσφορικά [55, 56], επιδοκιμάστηκε πρόσφατα από την επιτροπή Structure Commission of International Zeolite Association. Ο αριθμός των τύπων δομής αυτών των υλικών θα υπερβαίνει εκείνον των αργιλιοπυριτικών ζεόλιθων [57]. Μερικές άλλες οικογένειες μοριακών ηθμών, όπως πρόσφατα δημοσιεύτηκε, περιλαμβάνουν μικροπορώδη στερεά βασισμένα σε ματαλλοσουλφίδια [58], GaPO_{4-n} [59-62], AlAsO_{4-n} [62-63], GaASO_{4-n} [62-63] και υλικά με κατιονικό μικροπορώδη σκελετό βασισμένο σε χλωριούχο βόριο-αργίλιο [64-66]. Οργανικές ΔΤ-ενώσεις είναι σχεδόν πάντοτε απαραίτητες στην σύνθεση αυτών των υλικών. Η ανάπτυξη αυτών των υλικών που μοιάζουν με

ζεόλιθους (ή τύπους ζεόλιθων) δημιούργησε την απορρία για τον ορισμό του ζεόλιθου [67-70]: τότε ένας ζεόλιθος δεν είναι ζεόλιθος;

Τώρα παρότι ο όρος ζεόλιθος χρησιμοποιείται ευρύτερα, εντούτοις δεν υπάρχει επίσημος ορισμός. Η επιστήμη των ζεόλιθων στην πραγματικότητα καλύπτει τις μελέτες για όλα τα κρυσταλλικά μικροπορώδη υλικά και τα σχετικά με αυτά υλικά. Εντούτοις, ο όρος ζεόλιθος όταν χρησιμοποιείται σαν όνομα ενός πραγματικού υλικού, χρησιμοποιείται συνήθως με επιφύλαξη μόνον για τους ζεόλιθους που έχουν βάση τα αργιλιοπυριτικά, ενώ οι άλλοι αποκαλούνται συνήθως μοριακοί ηθμοί.

Η πρόσφατη ανάπτυξη στην επιστήμη των ζεόλιθων έχει εμπλουτιστεί με μία σειρά νέων συνθέσεων μικροπορώδων κρυσταλλικών οξειδίων με εξαιρετικά μεγάλους πόρους και με άνοιγμα πόρων που περιβάλλεται από περισσότερα από 12 άτομα οξυγόνου [73]. Το 1983, ο Moore και Shen δημοσίευσαν την δομή του φυσικού κακοξενίτη που περιέχει κυλινδρικά κανάλια με διάμετρο περίπου 1,4 nm [74]. Το 1988, ο Davis κ.ά. υπήρξαν οι πρώτοι που συνέθεσαν μία καθαρή μορφή ενός δεκαοκταμελούς δακτυλίου αργιλιοφωσφορικού υλικού και που σημειώνεται σαν VPI-5 [75-76]. Επίσης δημοσιεύθηκαν άλλα υλικά με εξαιρετικά μεγάλους πόρους όπως $\text{AlPO}_4\text{-8}$ [77-78], κλοβερίτης [79], JDF-20 [80-82]. Εντούτοις, η κατά γενικό κανόνα μικρή θερμική σταθερότητα αυτών των υλικών αποτελεί πρόβλημα στις εφαρμογές τους [83-84]. Κατά την έρευνα για σταθερά υλικά με εξαιρετικά μεγάλους πόρους, το 1992 έγινε μία μεγάλη πρόοδος όταν ο Kresge κ.ά. της Mobil Oil Company συνέθεσαν μία νέα οικογένεια μεσοπορώδων μοριακών ηθμών που ονομάζονται MCM-41 [85-87]. Η όλη διαδικασία της σύνθεσης είναι όμοια με εκείνη που χρησιμοποιείται στην υδροθερμική σύνθεση των ζεόλιθων ενώ χρησιμοποιούνται συνήθως επιφανειοδραστικές ενώσεις για την σύνθεση των συστημάτων. Αυτή η ανακάλυψη έχει επεκτείνει δραματικά την περιοχή των ορισμένων κρυσταλλογραφικά μεγεθών των πόρων από την περιοχή των μικροπόρων ($< 13 \text{ \AA}$) στην περιοχή των μεσοπόρων (20 έως 100 \AA). Συγκρίνοντας με άλλα υλικά που έχουν εξαιρετικά μεγάλους πόρους, η μεγάλη θερμική σταθερότητα του MCM-41 τον κάνει ακόμη περισσότερο ελκυστικό στις εφαρμογές. Αυτά τα υλικά έχουν την ικανότητα να καταλύουν χημικές διεργασίες ακόμη μεγαλύτερων μορίων όπως διάσπαση των μεγάλων μορίων υδρογονανθράκων στο FCC. Αμέσως αυτά τα υλικά συγκέντρωσαν μεγάλο ενδιαφέρον [88-98] και έγιναν αντικείμενο έρευνας. Αυτό το ενδιαφέρον φάνηκε από πολλές εργασίες που δημοσιεύθηκαν στο 10^ο International Zeolite Conference που έγινε στο Garmisch-Partenkirchen, Germany, το 1994.

Κοιτάζοντας τις ερευνητικές δραστηριότητες στο πεδίο της σύνθεσης των ζεόλιθων κατά την διάρκεια των τεσσάρων τελευταίων δεκαετιών, μπορεί να βρεί

κάποιος μία ακολουθία στην πορεία σύνθεσης υλικών ζεόλιθων ως εξής: ζεόλιθος A, X, Y → ZSM-5, beta → AIPOs, SAPOs, MAPOs, MAPSOs → MCM-41. Εν τω μεταξύ ένα μεγάλο μέρος των εργασιών επικεντρώνεται κατευθείαν στην απόκτηση γνώσης για τους μηχανισμούς σχηματισμού των ζεόλιθων [99-107]. Αυτή η γνώση είναι επειγόντως απαραίτητη για την κατανόηση της σύνθεσης των ζεόλιθων που συμπεριλαμβάνει τον σχεδιασμό της δομής, την σύσταση, τις διαστάσεις των κρυστάλλων [108], και άλλα δομημένα από ζεόλιθους σχήματα όπως μεμβράνες [109-110] και στεγασμένα μεταλλοσύμπλοκα [111]. Επιπρόσθετα, οι ζεόλιθοι και οι μοριακοί ηθμοί που μοιάζουν με τους ζεόλιθους θεωρούνται σαν προχωρημένα ανόργανα υλικά τα οποία μπορεί να έχουν σημαντικό ρόλο σε μελλοντικές εφαρμογές εκτός από τις παραδοσιακές [112-113]. Είναι ήδη γνωστό ότι σε διαστάσεις νανομέτρων έχουμε τρομακτική αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Μία σημαντική πρόκληση είναι να βιομηχανοποιηθούν τα υλικά σε διαστάσεις νανομέτρων στην απαιτούμενη μορφή. Οι ζεόλιθοι με ομοιόμορφους πόρους μοριακών διαστάσεων έχουν χρησιμοποιηθεί για φιλοξενία μορίων κατά την παρασκευή αγώγιμων νημάτων [114-116].

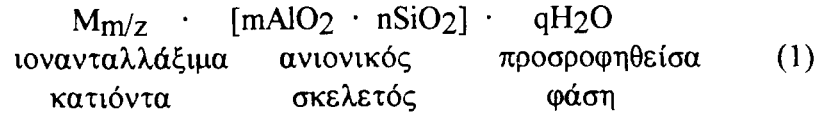
Σε αυτή την ανασκόπηση, μερικά από τα χαρακτηριστικά της δομής και σύστασης των ζεόλιθων θα τονισθούν με έμφαση έτσι ώστε να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της σύνθεσης των ζεόλιθων. Η γνώση γύρω από την σύνθεση των ζεόλιθων θα ανασκοπηθεί με βάση την διαθέσιμη βιβλιογραφία συμπεριλαμβανομένων των ακόλουθων πεδίων: σύστημα σύνθεσης, συνήθη βήματα στην πρακτική, μηχανισμοί και θεωρίες στον σχηματισμό της ζεολιθικής δομής.

11 ΖΕΟΛΙΘΟΙ: ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των στερεών υλικών καθορίζονται από τις δομές τους και την σύστασή τους. Οι ζεόλιθοι σαν μία ειδική ομάδα μικροπορώδων κρυσταλλικών υλικών δεν αποτελούν εξαίρεση. Οι ζεόλιθοι συνιστούν μία διακεκριμένη ομάδα στερεών υλικών που χαρακτηρίζεται από ποικιλία δομών, διαφορετικές χημικές συστάσεις και πολλές άλλες ιδιότητες. Η στοιχειομετρία με την κλασσική έννοια είναι απροσδιόριστη για τους ζεόλιθους.

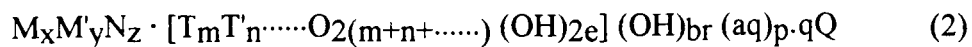
11.1 Ορισμός ενός ζεόλιθου

Η σύσταση των αργιλιοπυριτικών ζεόλιθων μπορεί να εκφραστεί από έναν εμπειρικό τύπο [38],



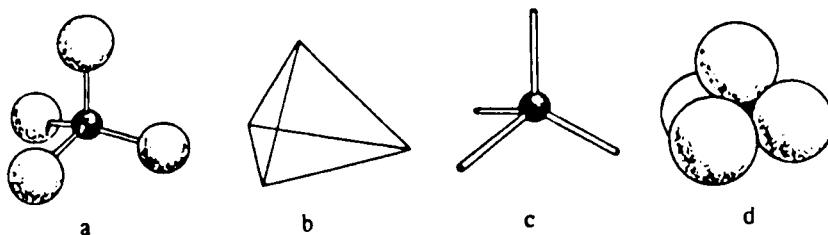
όπου n είναι ίσο με το m ή μεγαλύτερο, και το z είναι το σθένος του κατιόντος M. Η μεγαλύτερη τιμή του n/m (Si/Al λόγος) για τους φυσικούς ζεόλιθους είναι 5. Αυτή η τιμή μπορεί να προσεγγίσει το άπειρο για μερικούς συνθετικούς ζεόλιθους.

Δομικά, οι ζεόλιθοι μπορούν να θεωρηθούν ότι παράγονται από SiO₂. Θεωρούμε ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό σκελετό από SiO₂ στον οποίο μερικά από τα τετρασθενή άτομα του πυριτίου αντικαθίστανται από τρισθενή άτομα αργιλίου. Η αντικατάσταση παράγει μία ανιονική θέση στο περιβάλλον των ατόμων του αργιλίου. Για να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα, απαιτείται ένα κατιόν. Αυτή η ισοστάθμιση φορτίου φαίνεται και στον εμπειρικό τύπο (1). Σύμφωνα με τον κανόνα του Lowenstein [117] τα τετράεδρα του αργιλίου δεν μπορούν να συνδέονται με την ίδια γέφυρα οξυγόνου και έτσι το n στον εμπειρικό τύπο δεν μπορεί να είναι μικρότερο του m. Πολλοί μοριακοί ηθμοί που μοιάζουν με ζεόλιθους και που έχουν διάφορα άλλα T-άτομα στον σκελετό έχουν συντεθεί τα τελευταία χρόνια, και στα οποία μπορεί να μην υπάρχουν άτομα πυριτίου. Μερικά από αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε σημαντικές εφαρμογές ενώ άλλα έχουν ακόμη εργαστηριακό ενδιαφέρον. Με σκοπό να περιγράψει την χημική σύσταση αυτών των υλικών, ο Meier [71] πρότεινε ένα περισσότερο γενικό τύπο που περιλαμβάνει όλους τους μοριακούς ηθμούς που μοιάζουν με ζεόλιθους και που βασίζεται σε τετραεδρικά δίκτυα,



με T άτομα: Be B
 Al Si P
 Ga Ge

όπου M & M' είναι ιονανταλλάξιμα & μη ιονανταλλάξιμα μεταλλοκατιόντα αντίστοιχα, N μη μεταλλικά κατιόντα (γενικά απομακρυνόμενα με θέρμανση), (aq) χημικά δεσμευμένο νερό (ή άλλοι ισχυρά δεμένοι υποκαταστάτες των T ατόμων), και Q προσροφημένα μόρια εκτός από νερό. Το τμήμα που περικλείεται από τις αγκύλες παριστάνει τον τετραεδρικό σκελετό που συνήθως είναι ανιονικός. Μόνον τα κύρια στοιχεία της ομάδας σημειώνονται ανάμεσα στα T-άτομα, εντούτοις πολλά μεταβατικά μεταλλοίοντα μπορεί να είναι T-άτομα.



Εικόνα Ι.1. Αναπαράσταση του τετραέδρου SiO_4 ή AlO_4

Ι.1.2. Διαμόρφωση δομής και τύπος δομής των ζεόλιθων

Στον σκελετό ενός αργιλιοπυριτικού ζεόλιθου, τα T-άτομα ($T=\text{Si}, \text{Al}$) είναι πάντοτε ενωμένα τετραεδρικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου (Εικόνα Ι. 1). Το τετράεδρο των οξυγόνων με ένα T άτομο στο κέντρο του αποτελεί την πρωτογενή δομική μονάδα (ΠΔΜ) του σκελετού. Αυτή συνήθως γράφεται σαν TO_4 . Σε ένα τετράεδρο TO_4 , το μήκος δεσμού του $\text{Si} - \text{O}$ είναι $1,61 \text{ \AA}$ και του Al είναι $1,75 \text{ \AA}$.

Ο σκελετός ενός αργιλιοπυριτικού ζεόλιθου οικοδομείται από τετράεδρα TO_4 που ενώνονται μεταξύ τους στις τρεις διαστάσεις με γέφυρες οξυγόνου. Η διεύθυνση του δικτύου των TO_4 τετραέδρων καθορίζει τον τύπο δομής του σκελετού. Τα τετράεδρα του SiO_4 είναι ηλεκτρικά ουδέτερα όταν αυτά ενώνονται μεταξύ τους σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο όπως το quartz, SiO_2 . Η αντικατάσταση του Si(IV) από Al(III) σε μία τέτοια δομή δημιουργεί έναν ανιονικό σκελετό. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το ανιονικό φορτίο του σκελετού μπορεί να αντισταθμιστεί από κατιόντα που βρίσκονται στις κοιλότητες του σκελετού.

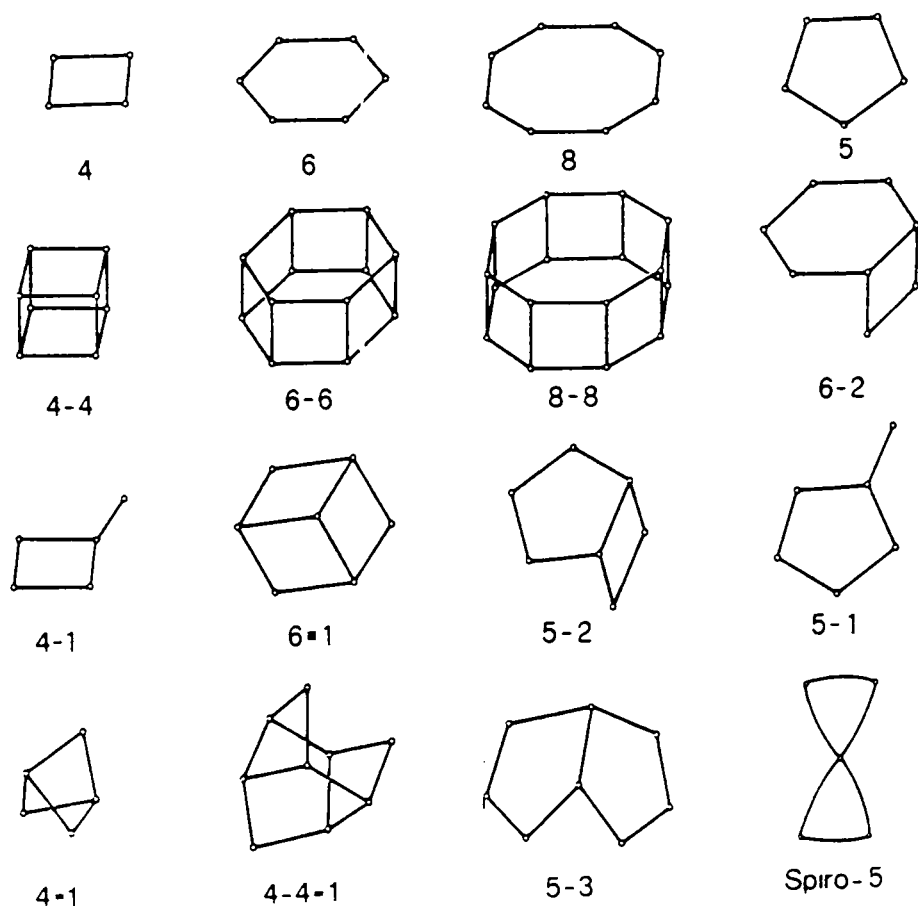
Στους μη αργιλιοπυριτικούς ζεόλιθους όπως και στους μοριακούς ηθμούς που παράγονται από AlPO_4 [57], η δομική μονάδα (BU) δεν είναι απαραίτητα τετράεδρο. ο σκελετός της δομής των ζεόλιθων μπορεί να αποτελείται από T άτομα που συντάσσονται με πέντε ή έξι άτομα οξυγόνου. Αλλά κάθε T άτομο είναι πάντοτε συνδεδεμένο με τέσσερα άλλα T άτομα μέσω γέφυρας οξυγόνου ή τετραεδρικά ενωμένο στα δίκτυα του σκελετού. Η επιπλέον σύνταξη είναι από T-OH, βλέπε τον εμπειρικό τύπο (2). Έτσι οι σκελετοί των δομών των ζεόλιθων μπορούν να παραχθούν με τον ίδιο τρόπο. Για την ευκολία της παρουσίασης στην ακόλουθη συζήτηση θα θεωρηθούν μόνον τετραεδρικοί σκελετοί των ζεολιθικών δομών ενώ για τους μη τετραεδρικής σύνταξης σκελετούς υποτίθεται ότι ισχύουν τα ίδια.

Ακολουθώντας τους κανόνες που ορίστηκαν από την IUPAC Επιτροπική Ονοματολογία [118], έχουν χρησιμοποιηθεί κωδικοί που αποτελούνται από τρία κεφαλαία γράμματα για τον χαρακτηρισμό των τύπων δομής. Μέχρι τώρα περίπου 100 δομές έχουν γίνει αποδεκτές και ο αριθμός εξακολουθεί να αυξάνει με ρυθμό τουλάχιστον κατά τρία κάθε χρόνο [55]. Οι τύποι δομής δεν εξαρτώνται από την σύσταση, την κατανομή των διάφορων Τ-ατόμων (Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be, κλ.π.), τις διαστάσεις της κυψελίδας ή την συμμετρία [55]. Μερικές φορές διαφορετικά ονόματα υποδηλώνουν πραγματικές διαφορές στην χημική σύσταση την συμμετρία, αλλά πολύ συχνά υπάρχουν απλά ονόματα που δίνονται από διάφορα εργαστήρια σε υλικά που έχουν μεγάλη ομοιότητα. Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι αυτό για τους 21 ζεόλιθους και υλικά που μοιάζουν με ζεόλιθους, με τοπολογία MFI (AMS-1B, AZ-1, BOR-C, βοραλιτης C, ενσιλίτης, FZ-1, LZ-105, NU-4, NU-5, σιλικαλίτης 1, TS-1, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B, ZMQ-TB, ZSM-5) [119]. Ένα περισσότερο τυπικό παράδειγμα είναι εκείνο των δέκα ζεόλιθων με τοπολογία GIS (τα ορυκτά: αμισίτης, γκαρονίτης, γκισμοντίνης, γκισμοντίτης και γκομπινσίτης, τα συνθετικά υλικά: MAPSO-43, Na-P1, Na-P2, B και P) [119]. Έτσι η κατάταξη των ζεολιθικών υλικών με τον τύπο της δομής είναι εξαιρετικά χρήσιμη.

I.1.3. Δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBU), κλωβοί και θεωρητικές δομές

Έχει αναφερθεί προηγουμένως ότι οι σκελετοί των ζεόλιθων βασίζονται σε TO_4 τετράεδρα. Εντούτοις οι τοπολογίες των σκελετών των ζεόλιθων είναι τόσο διαφορετικές ώστε να χρειάζονται για την περιγραφή τους δομικές μονάδες μεγαλύτερες από τα TO_4 τετράεδρα που ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες (ΔΔΜ, που βασίζονται σε μικρές ομάδες συνδεδεμένων τετραέδρων) [102]. Ο Meier [13] το 1967 πρότεινε οκτώ SBU σαν τον μικρότερο αριθμό τέτοιων μονάδων από τις οποίες μπορεί να οικοδομηθούν οι τοπολογίες των ζεόλιθων. Έκτοτε πολλές τοπολογίες των ζεόλιθων έχουν γίνει γνωστές και μερικές νέες SBU προτείνονται όπως φαίνεται στην Εικόνα I.2.

Οι SBU μονάδες εξάγονται από τις γνωστές δομές. Από αυτές μπορεί να παραχθούν όχι μόνον όλες οι γνωστές δομές αλλά και πολλές θεωρητικές δομές. Υπάρχουν πολλοί άλλοι τρόποι για να εκφραστούν οι τοπολογίες του σκελετού των ζεόλιθων τόσο καλά όσο και για να δημιουργηθούν θεωρητικές δομές [102]. Ο Smith κ.ά. [120-121] έκαναν μία συστηματική απαρίθμηση σε μία προσπάθεια να δημιουργήσουν βιβλιοθήκη για όλους τους δυνατούς σκελετούς. Η προσέγγιση του Smith είναι πολύ ισχυρή στο να παράγει δομές και στο να βοηθά στην επίλυση δομών νέων ανακαλυφθέντων ζεόλιθων. Για παράδειγμα, οι τύποι δομών των VPI-5 [75] και TMAU1 [122] είχαν προταθεί πριν ακόμη συντεθούν.

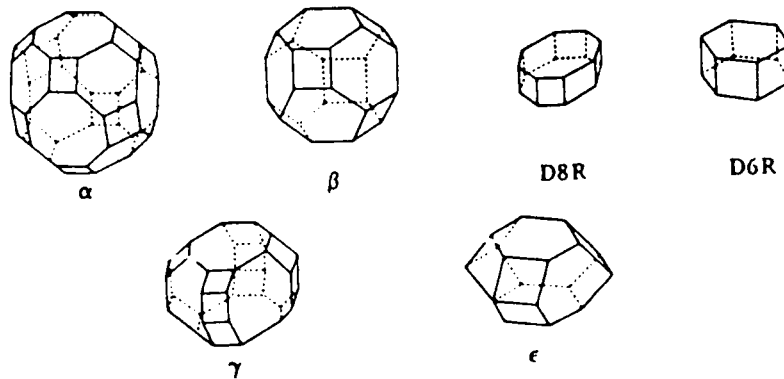


Εικόνα I. 2. Δευτεροταγείς δομικές μονάδες.

Οι υποθετικές δομές αποτελούν μία σταθερή πρόκληση στο πεδίο της σύνθεσης. Ο αριθμός των γνωστών δικτύων ή των τύπων δομής είναι πολύ μικρός συγκρινόμενος με τον πολύ μεγάλο αριθμό των υποθετικών δικτύων. Ο τελευταίος είναι τουλάχιστον 4 ή 5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τον προηγούμενο. Εντούτοις πολλοί από τους υποθετικούς σκελετούς είναι αδύνατον να υπάρχουν σαν πραγματικά υλικά. Ο Meier [123] πρότεινε τα ακόλουθα κριτήρια για να εκτιμήσει κανείς αν ένας υποθετικός τύπος δομής είναι κατορθωτός: (1) οι αποστάσεις δεσμών και οι γωνίες πρέπει να βρίσκονται εντός των αποδεκτών ορίων, (2) πρέπει να είναι δυνατόν να οικοδομηθεί η δομή του σκελετού από ένα είδος ΔΔΜ, (3) σε κάθε οικογένεια δικτύων εκείνα με την υψηλότερη τοπολογική συμμετρία έχουν περισσότερη πιθανότητα να υπάρχουν.

Εκτός από τις δομικές μονάδες ΔΔΜ, φυσικοί κλωβοί όπως μονάδες ή πολυεδρικές μονάδες βρέθηκαν συχνά σε μερικές ζεολιθικές δομές σαν εκείνες που φαίνονται στην Εικόνα I.3 [103]. Παρόλα αυτά μερικές ζεολιθικές δομές μπορούν να

οικοδομηθούν με αυτό τον τρόπο και δεν υπάρχουν γενικές μονάδες ΔΔΜ για τις ζεολιθικές δομές. Οι μονάδες των κλωβών είναι σπουδαίες για την κατανόηση και περιγραφή των εσωτερικών κοιλοτήτων των ζεολιθικών δομών.



Εικόνα 1.3. Μερικά πολύεδρα στους σκελετούς των ζεόλιθων: α κλωβός (26-εδρο, κωλοβό κυβοοκτάεδρο), β κλωβός ή κλωβός σοδαλίτη (14-εδρο ή κωλοβό οκτάεδρο), δ κλωβός (διπλός οκταμελής δακτύλιος), εξαγωνικό πρίσμα (διπλός εξαμελής δακτύλιος, D6R), γ κλωβός (18-εδρο) και ε κλωβός (11-εδρο).

1.1.4. Πυκνότητα σκελετού

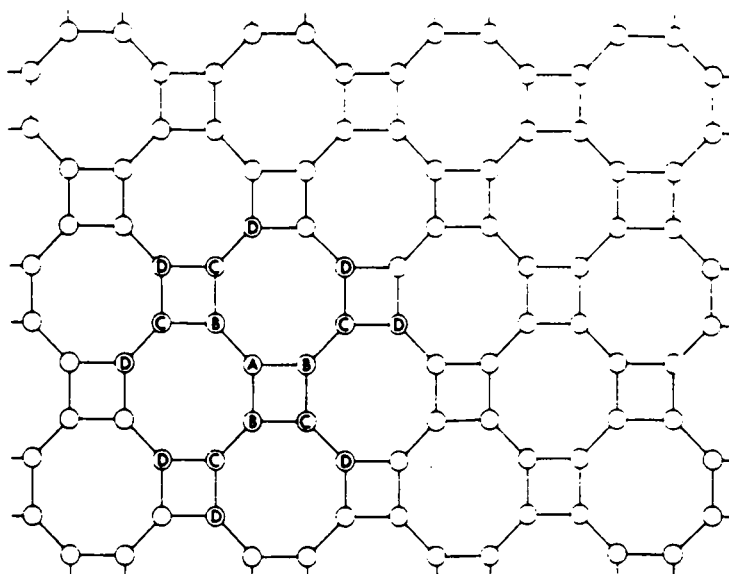
Η πυκνότητα του σκελετού (FD) είναι μία πολύ σπουδαία ιδιότητα μίας ζεολιθικής δομής, επειδή αυτή σχετίζεται με αντίστροφο τρόπο με το άδειο μέρος ή το πορώδες. Η πυκνότητα σκελετού ορίστηκε σαν ο αριθμός των T-ατόμων στα 1000 Å³ [55]. Η πυκνότητα σκελετού αποτελεί ένα απλό κριτήριο που προσδιορίζει εάν ένας σκελετός θεωρείται σαν εκείνον των ζεόλιθων. Μόνον οι δομές σκελετών που έχουν πυκνότητα σκελετού μικρότερη από 21,0 T-άτομα επί τοις χιλίοις Å³ και που βασίζονται σε τρισδιάστατα τετραεδρικά ενωμένα δίκτυα θεωρούνται σαν ζεολιθικές δομές. Οι περισσότεροι από τους πρακτικά χρήσιμους ζεόλιθους έχουν πυκνότητας σκελετού που κυμαίνονται από 12 έως 17.

Ο Meier και Moeck [124] χρησιμοποίησαν πλεγματικές διαδοχικές περιστοιχίσεις για να αναπτύξουν μία αριθμητική κλίμακα που θα εκφράζει τον βαθμό ομοιότητας των τρισδιάστατων τετραεδρικά ενωμένων δικτύων. Σε ένα τυπικό ζεολιθικό σκελετό κάθε T-άτομο συνδέεται με N₁=4 γειτονικά T άτομα μέσω γεφυρών οξυγόνου. Αυτά τα γειτονικά T άτομα στη συνέχεια συνδέονται με τον ίδιο τρόπο με N₂ T άτομα στην επόμενη στιβάδα. Τα τελευταία συνδέονται με N₃ T άτομα κ.λ.π. (βλ. Εικόνα 1.4). Με αυτό τον τρόπο μπορεί να προσδιοριστεί μία

διαδοχική περιστοίχιση για κάθε T-άτομο. Μικροί δακτύλιοι στην δομή ελαττώνουν αξιοσημείωτα την μέγιστη περιστοίχιση των T ατόμων, η οποία έχει ως εξής:

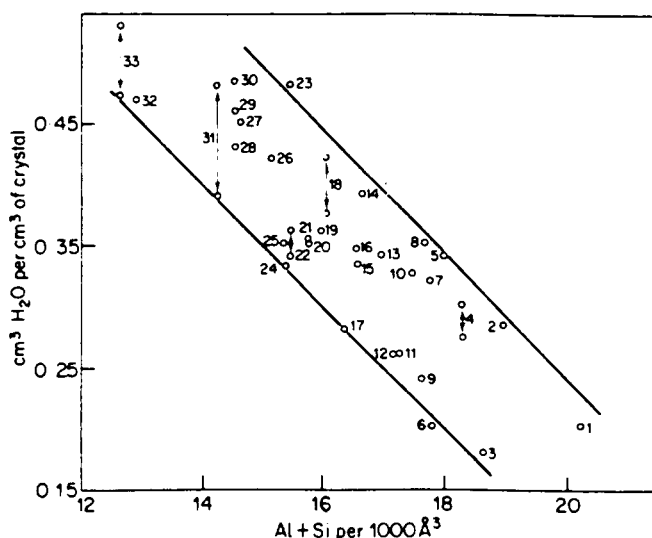
$$N_1 \leq 4, \quad N_2 \leq 12, \quad N_3 \leq 36, \quad \dots \quad N_k \leq 4 \cdot 3^{k-1}$$

Σε περίπλοκες δομές, δεν είναι απαραίτητο όλα τα T-άτομα να είναι ισοδύναμα. Σε αυτή την περίπτωση υπολογίζονται μέσες τιμές P_k χρησιμοποιώντας τοπολογικά διακεκριμένα T-άτομα. Όπως αναφέρουν οι συγγραφείς, τα P_k παίρνουν συνεχώς μεταβαλλόμενες τιμές. Παρόλα αυτά εμφανίζονται κενά στην ταυτοποίηση διαφορετικών οικογενειών ζεόλιθων. Οι στιβάδες που αντιστοιχούν σε υψηλότερες τιμές P_k παρέχουν ένα αυξανόμενης αντιπροσωπευτικότητας δείγμα του δικτύου. Μία σύγκριση με την FD τιμή κάνει φανερό ότι η πυκνότερες δομές γενικά εμφανίζονται σε υψηλότερες τιμές P_k [125]. Ο Bruner [126] συνάγει ένα ενδιαφέρον συμπέρασμα από όμοιες μελέτες ότι ζεόλιθοι με χαμηλότερη πυκνότητα από εκείνη των γνωστών δομών, μπορεί να περιέχουν τριμελείς δακτυλίους ή μπορεί να έχουν T-άτομα συνδεδεμένα με περισσότερους από τρεις τετραμελείς δακτυλίους. Το συμπέρασμα αυτό αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο για την έρευνα ζεόλιθων που έχουν περισσότερο πορώδη σκελετό. Πριν από μερικά χρόνια βρέθηκε ότι η τοπολογία του σκελετού του ZSM-18 περιέχει δακτυλίους τριών ειδών (Si, Al)-O [127].



Εικόνα I.4 Πλεγματικές διαδοχικές περιστοιχίσεις για ένα διδιάστατο ομογενές δίκτυο

Ο Heppero [128] μελέτησε την συμπεριφορά του P_k μετρώντας απευθείας τις διαδοχικές πλεγματικές περιστοιχίσεις για αρκετούς ζεόλιθους (FAU, A, ZK-5, σοδαλίτης, αναλσίμης) μέχρι τουλάχιστον τον 23^ο σφαιρικό φλοιό. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές P_k προσεγγίζουν καλά έναν παραβολικό νόμο, $P_k = a \cdot k^2 + b$, όπως αναμένεται για τρισδιάστατα πλέγματα. Η σταθερά a , η οποία κυμαίνεται από 1,43 για τον σκελετό του φαουγιαζίτη σε 2,40 για τον αναλσίμη, είναι τυπική για κάθε διαφορετικό τύπο ζεόλιθου και σχετίζεται απευθείας με την πυκνότητα τοπολογίας αυτών των υλικών.



Εικόνα 1.5. Βιβλιογραφικές χωρητικότητες κορεσμού μορίων νερού για διάφορους ζεόλιθους που παρίστανται γραφικά έναντι του αριθμού των T ατόμων επί τοις χιλίοις \AA^3 του ζεολιθικού σκελετού. (Ο τύπος της δομής δηλώνεται με έναν αριθμό που μπορεί να βρεθεί από την αναφορά 102).

1.1.5. Κανάλια, κοιλότητες, παράθυρα

Το υψηλό ενδοκρυσταλλικό πορώδες ή η χαμηλή πυκνότητα σκελετού (FD) δεν είναι πάντοτε ο στόχος κατά την σύνθεση των ζεόλιθων. Περισσότερο σπουδαίο μπορεί να είναι το μέγεθος των παραθύρων που παρέχουν την πρόσβαση προς τα ενδοκρυσταλλικά κανάλια και κοιλότητες, η στερεοχημική παρεμπόδιση αυτών και η θερμική και χημική σταθερότητα του ζεόλιθου [102]. Όπως βρέθηκε, στην φύση όλοι οι ζεόλιθοι περιέχουν μοριακό νερό σαν ένα ενδοκρυσταλλικό ρευστό το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί με την θέρμανση και υπό κενό και το οποίο μπορεί να επαναπροσροφηθεί με έκθεση των κρυστάλλων σε υδρατμούς. Ο Barrer [102]

διευκρίνισε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας (FD) και του ενδοκρυσταλλικού όγκου που μετρήθηκε με προσρόφηση μορίων νερού. Εντούτοις η συσχέτιση παίρνει την μορφή μίας ταινίας αντί μίας γραμμής (Εικόνα I.5). Αυτό σημαίνει ότι η ικανότητα προσρόφησης για μόρια νερού παρεμποδίζεται από άλλους παράγοντες εκτός του FD. Όπως αναμένεται οι ίδιοι παράγοντες θα επηρεάζουν την προσρόφηση άλλων μορίων με παρόμοιο τρόπο.

Ένας τέτοιος παράγοντας υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο ο συνολικός κενός όγκος των κρυστάλλων υποδιαιρείται σε ατομικούς πόρους με διαφορετικές ικανότητες πρόσβασης. Η ικανότητα πρόσβασης των ενδοκρυσταλλικών πόρων καθορίζεται από τα ανοίγματα ή τα παράθυρα που σχηματίζονται από τους δακτύλιους των συνδεδεμένων τετράεδρων. Τα παράθυρα των τετραμελών και πενταμελών δακτυλίων είναι τόσο μικρά που δεν επιτρέπουν την είσοδο στα ελεύθερα μόρια, και τα παράθυρα των εξαμελών δακτυλίων μπορούν να επιτρέψουν την είσοδο μόνον των μικρότερων μορίων όπως τα μόρια νερού. Οι ελεύθερες διαστάσεις μερικών n-δακτυλίων (n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20) φαίνονται στον πίνακα I.1 θεωρώντας 2,70Å σαν την διάμετρο των οξυγόνων, με βάση ότι τα οξυγόνα διαμορφώνουν εσωτερικές περιφέρειες και ότι οι δακτύλιοι βρίσκονται σε ιδανικές επίπεδες διαμορφώσεις. Σε έναν πραγματικό ζεόλιθο το άνοιγμα των πόρων μπορεί να μεταβληθεί από την ιδεώδη μορφή σε μορφή βάρκας, καρέκλας, πτυχωτή μορφή, επιμήκη μορφή κ.λπ., όπου οι ελεύθερες διαστάσεις είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του πίνακα I.1. Επιπλέον επειδή ούτε τα διαχεόμενα μόρια ούτε τα οξυγόνα στους n-δακτυλίους είναι "σκληρές" σφαίρες, η θερμοκρασία μπορεί να έχει κάποια επίδραση στις "πραγματικές" ελεύθερες διαστάσεις των παραθύρων των n-δακτύλιων [102] καθώς και στην ικανότητα διάχυσης των προσροφούμενων μορίων.

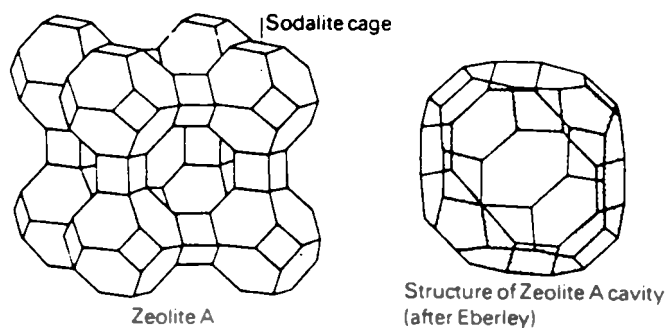
Πίνακας I.1.

Ιδεώδεις ελεύθερες διαστάσεις μερικών παραθύρων των n-δακτύλιων θεωρώντας 2,70 Å σαν την διάμετρο των οξυγόνων

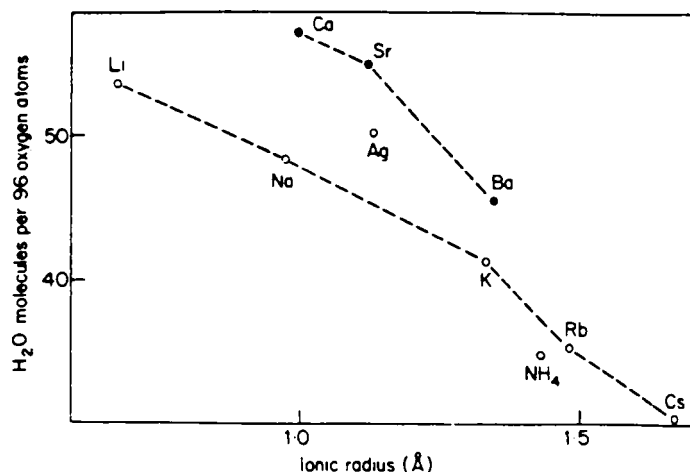
Αριθμός τετραέδρων	6	8	10	12	14	16	18	20
Ελεύθερη διάσταση (Å)	2.7	4.4	6.0	7.7	9.4	11.1	12.8	14.6

Η Εικόνα I.6 δείχνει την δομή του σκελετού του ζεόλιθου τύπου A. Η δομή μπορεί να θεωρηθεί σαν μία οκταεδρική διάταξη μονάδων σοδαλίτη, ενωμένων μέσω γεφυρών οξυγόνου διά μέσου των τεσσάρων πλευρών. Η μεγάλη κοιλότητα (α κλωβός, διάμετρος 11,4 Å) παράγεται με οκταμελείς, εξαμελείς και τετραμελείς

δακτυλίου. Η πρόσβαση στην μεγάλη κοιλότητα περιορίζεται από τον οκταμελή δακτύλιο παράθυρο, το οποίο έχει ελεύθερο διάμετρο 4,2 Å. Η πρόσβαση στον κλωβό του σοδαλίτη (διάμετρος 6,6 Å) περιορίζεται από τον εξαμελή δακτύλιο παράθυρο, το οποίο έχει ελεύθερη διάμετρο 2,3 Å. Το κυβικό πρίσμα είναι τόσο μικρό που δεν μπορεί να στεγάσει κάποιο μόριο. Το μόριο νερού μπορεί να διεισδύσει τόσο στον α κλωβό όσο και στον κλωβό του σοδαλίτη (αλλά όχι στο κυβικό πρίσμα) ενώ τα



Εικόνα I6. Δομή του ζεολίθου A.



Εικόνα I7. Συσχέτιση μεταξύ περιεχόμενου νερού και της ιονικής ακτίνας Pauling των ιονανταλλαγμένων μορφών του ζεολίθου RHO [102].

μεγαλύτερα μόρια όπως το κ-εξάνιο (διασταυρούμενη διάμετρος ~ 5,0 Å) μπορούν να διεισδύσουν μόνον στον α κλωβό. Ακόμη μεγαλύτερα μόρια όπως οι υδρογονάνθρακες διακλαδούμενης αλυσίδας ή αρωματικές ενώσεις δεν μπορούν να

διεισδύσουν ακόμη και στον α κλωβό [23-24]. Είναι φανερό ότι η διαθέσιμη κοιλότητα ενός ζεόλιθου είναι πάντοτε μικρότερη από τον συνολικό κενό διακρυσταλλικό όγκο και ποικίλλει σύμφωνα με την ικανότητα πρόσβασης των προσροφούμενων μορίων.

Ο δεύτερος παράγοντας σχετίζεται με τα αντισταθμιστικά κατιόντα, τα οποία μπορούν να ποικίλουν σε μέγεθος, το σθένος, τον αριθμό και τις θέσεις εντοπισμού τους. Για την ίδια σχετική τάση ατμών νερού (p/p_0), η πρόσληψη αλλάζει σύμφωνα με το είδος του κατιόντος, όπως φαίνεται από μερικούς ιονανταλλαγμένους ζεόλιθους RHO (Εικόνα I.7) και άλλων (χαβαζίτες, φαουγιαζίτες, φιλλιπσίτες) [102]. Οι διαφορές στην περιεκτικότητα νερού μετρήθηκαν μόνον από τους μερικούς όγκους που καταλαμβάνονται από τα κατιόντα. Επειδή οι διαφορές στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας με διάφορα κατιόντα δεν ήταν αξιοσημείωτες, τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν πρέπει να οφείλονται κατά μέρος στις πυκνότητες συσσώρευσης μορίων του H_2O στην δεδομένη σχετική πίεση (όσο μεγαλύτερο το κατιόν τόσο μικρότερη η πυκνότητα) [102]. Επιπλέον, οι θέσεις εγκατάστασης των κατιόντων μπορεί να ενισχύει τις ιδιότητες της μοριακής διήθησης. Για παράδειγμα, στον ζεόλιθο Na-A τα ιόντα νατρίου μερικώς μπλοκάρουν τα οκταμελούς δακτυλίου παράθυρα έτσι ώστε οι κ-παραφίνες δεν μπορούν να διεισδύσουν στους ενυδατωμένους κρυστάλλους (ελεύθερη διάμετρος $\sim 4,2 \text{ \AA}$). Εντούτοις, ιονανταλλάσσοντας $2Na^+$ από Ca^{2+} , τα μισά από τα παράθυρα ελευθερώνονται από κατιόντα (ελεύθερη διάμετρος $\sim 5,0 \text{ \AA}$) και τώρα οι κ-παραφίνες μπορούν να διεισδύσουν άνετα [102].

Ο τρίτος παράγοντας που παρεμποδίζει την προσρόφηση είναι ο λόγος Si/Al του σκελετού. Το 1967 ο Wadlinger κ. ά. [36] βρήκε ότι ο ζεόλιθος βήτα προσρόφησε περίπου ίσα βάρη από κυκλοεξάνιο και νερό και έκανε την διαπίστωση: " αυτός είναι ο πρώτος ζεόλιθος γνωστός στους ερευνητές στον οποίο η ικανότητα προσρόφησης νερού δεν είναι ουσιαστικά μεγαλύτερη από την προσρόφηση του κυκλοεξανίου". Είναι τώρα καλά γνωστό ότι καθώς ο λόγος Si/Al αυξάνει ο σκελετός του ζεόλιθου χάνει τον πολικό του χαρακτήρα και γίνεται βαθμιαία υδρόφοβος ή οργανοφιλικός [129]. Την ίδια στιγμή διατηρείται πλήρως η ικανότητα της μοριακής διήθησης.

I.1.6. Αποψη Στεγαστή - Στεγαζόμενου

Οι πορώδεις κρύσταλλοι των ζεόλιθων (όπως και άλλα σχετικά υλικά σαν τα κλαθρικά) χαρακτηρίζονται από μία δομή ξενοδοχειακή εντός της οποίας μπορούν να βρίσκονται στεγασμένα μόρια [104]. Τα στεγασμένα μόρια σε μερικά πλέγματα παίζουν έναν θεμελιώδη ρόλο στην σταθερότητα αυτών των πλεγμάτων

και τα πλέγματα αυτά που τα στεγάζουν καταστρέφονται όταν τα στεγασμένα μόρια απομακρύνονται (όπως ακριβώς συμβαίνει στα κλαθρικά). Οι πορώδεις κρύσταλλοι μπορεί να μεγενθυνθούν μόνον εάν υπάρχει ικανοποιητική αναλογία κοιλοτήτων κατειλημμένων από στεγασμένα μόρια [130]. Εντούτοις στους ζεόλιθους μπορεί κανείς να απομακρύνει το νερό χωρίς καταστροφή του πλέγματος (συχνά με μικρές σοβαρές επαναδιευθετήσεις). Ο άδειος σκελετός μπορεί να είναι πολύ ασταθής από θερμοδυναμικής πλευράς. Υπάρχει μία αναλογία με την κινητική σταθερότητα των οργανικών υλικών σε σχέση με την καύση τους [113, 130], δηλ. το οργανικό μόριο δεν καίγεται παρουσία O_2 παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία του ή προστεθεί καταλύτης.

Η ευρεία περιοχή της χημικής σύστασης των προσφερόντων στέγη ζεόλιθων και η μεγάλη ποικιλία των δομοτεκτόνων οργανικών μορίων και προσροφημένων μορίων δημιουργεί δυσκολία στην περιγραφή του ζεόλιθου με χημικό τύπο. Οι ζεόλιθοι δεν είναι στοιχειομετρικές ενώσεις επειδή αυτός ο όρος χρησιμοποιείται για υλικά με ιόντα σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Οι ζεόλιθοι είναι σύνθετα υλικά σε ατομική κλίμακα με έναν καλά διευκρινισμένο σκελετό και διευθετημένα στεγασμένα μόρια [131]. Η σύνθεση του στεγάζοντος υλικού μπορεί να θεωρηθεί σαν στερεό διάλυμα από T-άτομα διαφορετικής φύσεως τετραεδρικά ενταγμένα με οξυγόνα [131]. Τα μη σκελετικά είδη μπορεί να είναι κατιόντα, σε ένυδρη ή άνυδρη μορφή, μόρια νερού, ουδέτερα οργανικά ή ανόργανα μόρια. Τα δομοτέκτονα οργανικά μόρια είναι τα μη σκελετικά σωματίδια τα οποία έχουν άμεση επίδραση στην επιλογή μίας ειδικής δομής. Τα μεταλλικά (ή ανόργανα) κατιόντα συνήθως δεν θεωρούνται δομοτέκτονα. Παρόλα αυτά μπορεί να έχουν σπουδαία και άμεση επίδραση στο είδος της δομής. Τα στεγαζόμενα μόρια είναι τα μόρια τα οποία οδηγούνται εντός ενός σκελετού στεγαστή ύστερα από ελευθέρωση των πόρων του μέσω πύρωσης του προϊόντος της σύνθεσης. Το νερό είναι ένα στεγαζόμενο μόριο το οποίο συχνά δεν θεωρείται να παίζει σπουδαίο ρόλο σαν δομοτεκτονικό υλικό κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Η αντίληψη "στεγαστή - στεγαζόμενου" παρέχει ένα χρήσιμο μοντέλο για την ερμηνεία των ιδιοτήτων της δομής των ζεόλιθων, την σταθερότητα, τον μηχανισμό σχηματισμού και τις επιδράσεις των δομοτεκτόνων υλικών επί της δομής.

11.7. Σταθερότητα του σκελετού της ζεολιθικής δομής

Η μέθοδος ελαχιστοποίησης της ενέργειας πλέγματος εφαρμόστηκε πρόσφατα και στην ανάπτυξη μοντέλων ζεολιθικών δομών [132]. Ο Jackson κ. ά. [132-133] εφάρμοσαν αυτή την μέθοδο για να μελετήσουν την σχετική σταθερότητα των

Πίνακας I.2

Σχετικές σταθερότητες πυριτικών ζεόλιθων [133].

Ζεόλιθος	Ενέργεια πλέγματος ανά μονάδα SiO ₂ (eV)	
	Άκαμπτο ιόν	Μοντέλο - Στιβάδος
φαουγιαζίτης	-123.48	-128.45
τύπου A ζεόλιθος	-123.66	-128.47
μορντενίτης	-123.80	-128.57
σιλικαλίτης	-123.89	-128.59
α-χαλαζίας	-123.90	-128.64

Πίνακας I.3

Σταθερότητα πλέγματος του φαουγιαζίτη και του μορντενίτη συναρτήσει του λόγου Si/Al [133].

Si/Al λόγος	Ενέργεια πλέγματος ανά μονάδα TO ₂ (eV), στο μοντέλο άκαμπτου ιόντος	
	Φαουγιαζίτης	Μορντενίτης
άπειρο	-123.48	-123.80
5	-116.59	-116.75
2	-110.10	-108.52
1.4	-106.83	

Πίνακας I.4

Ενέργεια αντικατάστασης ανά άτομο Al σε πυριτικούς ζεόλιθους [134].

	Ελαχιστοποίηση	Υπολογισμός ατέλειας
	ενέργειας υπό σταθερό όγκο	
φαουγιαζίτης	37.54	37.82
τύπου A ζεόλιθος	37.74	38.06
μορντενίτης	38.05	38.29
σιλικαλίτης	38.04	

ζεόλιθων, τις σχέσεις σταθερότητας δομής των πυριτικών ζεόλιθων και την επίδραση στην σταθερότητα της ενσωμάτωσης του αργιλίου. Αυτή η τελευταία επίδραση είναι σπουδαία από την πλευρά της σύνθεσης των ζεόλιθων. Η επιτυχία με την οποία η τεχνική μπορεί να προβλέψει την σχετική σταθερότητα ενός ζεόλιθου με ορισμένο λόγο Si/Al είναι σημαντική. Ο πίνακας I.2 δίνει τις ενέργειες πλέγματος ανά μονάδα SiO₂ για μία περιοχή ζεόλιθων, με το α-χαλαζία σαν πρότυπο σύγκρισης. Έχει παρατηρηθεί ότι η πυριτική δομή είναι η περισσότερο σταθερή ενώ ο φαουγιαζίτης και ο ζεόλιθος A είναι οι λιγότερο σταθερές δομές ανάμεσα στις δημοσιευμένες, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα των πειραμάτων της σύνθεσης. Τα αποτελέσματα στον πίνακα I.3 δείχνουν πως η σχετική σταθερότητα ελαττώνεται σαν συνάρτηση της αύξησης του περιεχομένου Al και είναι φανερό ότι θα υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα Al που μπορεί να ενσωματώνεται πριν αρχίσουν οι υπολογισμοί να προβλέπουν ένα ασταθές προϊόν. Ο μέγιστος λόγος Al/Si ή ο ελάχιστος λόγος Si/Al από τους υπολογισμούς και το πείραμα βρίσκονται σε καλή συμφωνία. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών στον πίνακα I.4 δείχνουν την τάση ευκολίας της ενσωμάτωσης του Al φαουγιαζίτης > ζεόλιθος A > μορντενίτης > σιλικαλίτης. Αυτή η τάση είναι σύμφωνη με τα πειράματα της σύνθεσης.

Ο Baur [134] εξήγησε την σταθερότητα για κάθε ζεολιθικό σκελετό βασισμένος στην δομή του ζεόλιθου. Μικροπορώδεις σκελετοί που σχηματίστηκαν από TO₄ τετράεδρα (T=Si ή Al) στους ζεόλιθους θεωρούνται σαν συστήματα που συντάσσονται από άκαμπτες ενότητες (τετράεδρα) και από συνδετικά άτομα οξυγόνου που λειτουργούν σαν εύκαμπτες συνδέσεις μεταξύ των τετραέδρων. Μερικές από τις περισσότερο ανοικτές τετραεδρικές δομές εμφανίζουν μία σαφή αντίσταση στην κατάρρευση ακόμη και αν αναπτύσσονται χημικές μεταβολές στα εγκατεστημένα εντός αυτών ιόντα ή μόρια. Μία μελέτη των πειραματικά παρατηρούμενων γωνιακών στρεβλώσεων στον ζεόλιθο A (LTA) και μία προσομοίωση με ηλεκτρονικό υπολογιστή δείχνουν ότι αυτή η συμπεριφορά οφείλεται σε έναν ρυθμιζόμενο μηχανισμό ο οποίος επιτρέπει αλλαγές στις διαστάσεις του σκελετού μόνον εντός των ορίων που καθορίζονται από τις στερεοχημικά δυνατές τιμές των γωνιών T-O-T των συνδετικών ατόμων οξυγόνου και που εξαρτάται από τις τοπολογικές, συμμετρικές και γεωμετρικές διατάξεις των τρισδιάστατων δικτύων των σκελετών. Σε σκελετούς που έχουν υποστεί κατάρρευση, οι συνδέσεις περιστρέφονται κατά την ίδια φορά και έχουμε ταυτόχρονα συμπίεση ή τάση σε όλες τις συνδέσεις στον ίδιο βαθμό. Σε σκελετούς που δεν έχουν υποστεί κατάρρευση οι συνδέσεις περιστρέφονται κατά αντίθετη φορά και η συμπίεση σε μία σύνδεση καθιστά απαραίτητη την τάση σε μία άλλη

σύνδεση και ξανά το ίδιο. Η ικανότητα των ανοικτών σκελετών να μην καταρρέουν είναι εξαιρετικά σημαντική για τις εφαρμογές τους στην κατάλυση, την ιονανταλλαγή και την μοριακή διήθηση.

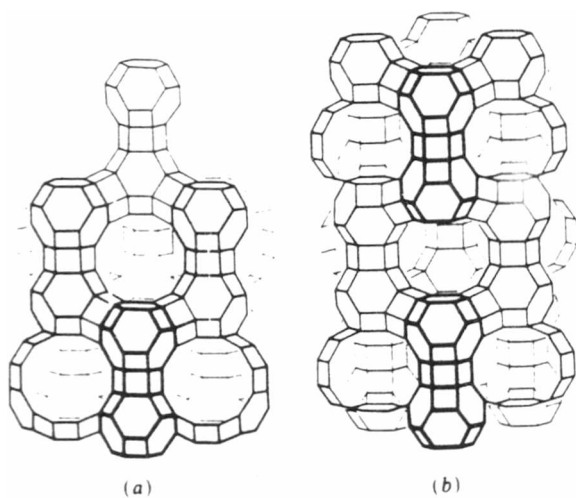
Η σταθερότητα μπορεί να οριστεί σαν την αντοχή στην κατάρρευση της δομής. Υπάρχουν τρεις παράγοντες που σχετίζονται με την σταθερότητα των δομών των ζεόλιθων: (i) η εσωτερική δομή του σκελετού και η σύσταση όπως περιγράφηκαν προηγουμένως, (ii) η επίδραση των μη σκελετικών σωματιδίων (NFSs), και (iii) οι φυσικές και χημικές συνθήκες κάτω από τις οποίες η σταθερότητα μπορεί να ποικίλει. Ο σταθεροποιητικός ρόλος των NFSs στην δομή του σκελετού γενικά πιστεύεται ότι είναι ο παράγοντας κλειδί για τον σχηματισμό της ζεολιθικής δομής κατά την σύνθεση. Είναι καλά γνωστό ότι οι πλούσιοι σε πυρίτιο ζεόλιθοι είναι σταθεροί σε όξινο περιβάλλον αλλά όχι σε αλκαλικό περιβάλλον και το αντίστροφο είναι αληθές στους πλούσιους σε αργίλιο περιβάλλον. Από πλευράς σύνθεσης αυτό σημαίνει ότι οι πλούσιοι σε αργίλιο ζεόλιθοι λαμβάνονται από ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον ενώ οι πλούσιοι σε πυρίτιο ζεόλιθοι λαμβάνονται από ασθενές αλκαλικό περιβάλλον ή σχεδόν ουδέτερο ή ακόμη και ελαφρά όξινο. Ο πλούσιος σε πυρίτιο φαουγιαζίτης ($\text{Si}/\text{Al} > 3$) σε καθαρή μορφή δεν μπορεί να ληφθεί με απευθείας σύνθεση [135], που οφείλεται πιθανόν στην ελάττωση της σταθερότητας με την αύξηση του λόγου Si/Al [136]. Εντούτοις, είναι επίσης καλά γνωστό ότι υψηλός λόγος Si/Al ($\text{Si}/\text{Al} > 3$), που επετεύχθηκε με τροποποίηση μετά την σύνθεση οδηγεί σε περισσότερο σταθερή δομή ζεόλιθου κάτω από υψηλή θερμοκρασία. Η σχετική σταθερότητα των ζεόλιθων κάτω από τις συνθήκες της σύνθεσης δεν είναι απαραίτητα η ίδια με εκείνη κάτω από τις συνθήκες της πύρωσης μετά την σύνθεση. Η τελευταία δίνει το μέτρο της μετασταθερότητας της δομής όπως συζητήθηκε προηγούμενα.

11.8. Συμφυής ανάπτυξη

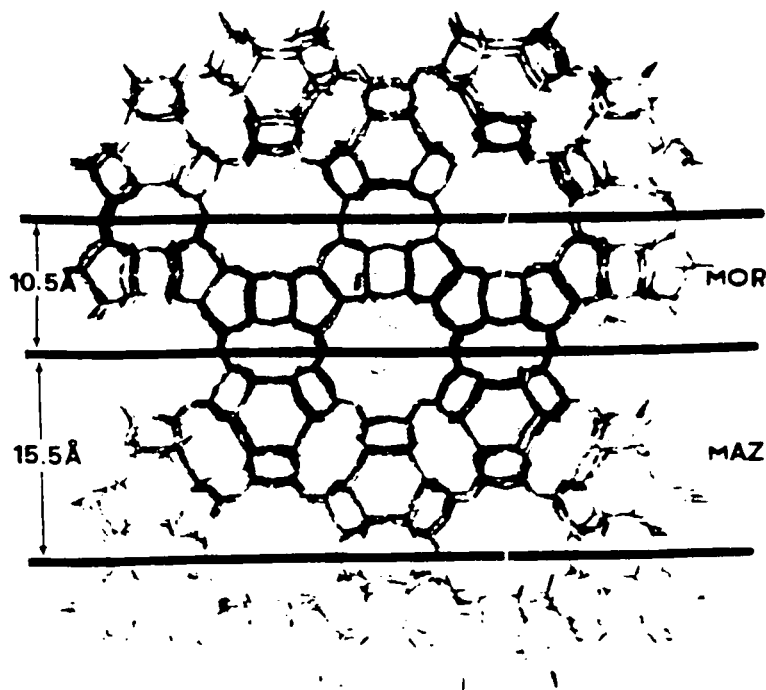
Είναι γνωστά διάφορα είδη ατελειών που βρέθηκαν σε πραγματικά κρυσταλλικά υλικά (σημείο, γραμμή, επίπεδο και άλλα περαιτέρω). Δύο ειδικές ατέλειες (σφάλματα στοίβαξης και δίδυμες συνδέσεις) παρατηρούνται συχνά στα ζεολιθικά υλικά. Οι ατέλειες μπορεί μερικές φορές να επιβάλλουν αξιοσημείωτη παραλλαγή στις φυσικές ιδιότητες των ζεολιθικών υλικών. Για παράδειγμα επειδή τα σφάλματα στοίβαξης παρεμποδίζουν τα μεγάλα $7,0 \text{ \AA}$ κανάλια, ο ενυδατωμένος γμελινίτης δείχνει μία ελεύθερη διάσταση ανοίγματος περίπου 4 \AA μόνον [137].

Τα σφάλματα στοίβαξης μπορεί να εμφανίζονται σε ζεόλιθους που αποτελούνται από δύο είδη φυλλωτών δομών και είναι αναμεμιγμένα σε μία κλίμακα υπομικρομέτρων. Ζεόλιθοι με κυβική δομή φαουγιαζίτη (FAU) είναι

γνωστοί πριν πολλά χρόνια [138]. Ζεόλιθοι με εξαγωνική δομή φαουγιαζίτη (EMT) σε καθαρή μορφή δεν μπορούσαν να συντεθούν εύκολα και μόνον πρόσφατα συντέθηκαν από τον Guth κ. ά [139]. Οι δομές FAU/EMT είναι παρόμοιες και οι δύο δομές μπορεί να θεωρηθούν ότι συνίστανται από μονάδες σοδαλίτη ενωμένες με διπλούς εξαμελείς δακτυλίους (εξαγωνικά πρίσματα) [119], βλέπε Εικόνα Ι8. Οι στιβάδες καλούνται στιβάδες φαουγιαζίτη (ή φύλλα) και επίσης συνδέονται με εξαγωνικά πρίσματα. Η διαφορά μεταξύ της δομής FAU και της δομής EMT είναι ο τρόπος στοιβαξης των στιβάδων του φαουγιαζίτη. Μία ακολουθία ABC παράγει μία διάταξη τετραέδρων από μονάδες σοδαλίτη που έχει κυβική συμμετρία (Εικόνα Ι8. (α)). Αυτή η διευθέτηση των στιβάδων παράγει ευρείς πόρους από δωδεκαμελείς δακτυλίους, με ελεύθερη διάμετρο 7-8 Å, που δημιουργούν εισόδους στους μεγαλύτερους υπερκλωβούς διαμέτρου 11-12 Å. Οι υπερκλωβοί συνδέονται τετραεδρικά μέσω δωδεκαμελών δακτυλίων και σχηματίζουν ένα ανοικτό τρισδιάστατο σύστημα πόρων. Στην δομή του EMT οι στιβάδες του φαουγιαζίτη συνδέονται με την ακολουθία ABAB δημιουργώντας εξαγωνική συμμετρία, (Εικόνα Ι8. (β)). Σε αυτή την δομή υπάρχουν πέντε ανοίγματα δωδεκαμελών δακτυλίων, δύο από τα οποία είναι επίπεδα και τα άλλα τρία ελλειπτικά. Συμφυής ανάπτυξη αυτών των δύο δομών θα αναμενόταν με την διαφοροποίηση της ακολουθίας συσσώρευσης μεταξύ των ακολουθιών ABC και ABAB. Οι δομές πολλών ζεολιθικών ειδών όπως των ZSM-20, ZSM-2, ZSM-3, CSZ-1, ECR-30 πρόσφατα πιστεύεται ότι προκύπτουν από συμφυή ανάπτυξη των δύο αυτών μορφών φαουγιαζίτη.



Εικόνα Ι8. Σκελετοί των (α) κυβικού φαουγιαζίτη, FAU και (β) εξαγωνικού φαουγιαζίτη, EMT.



Εικόνα Ι.9. Η προτεινόμενη δομή σκελετού του ECR-1, που δείχνει εναλλακτικά φύλλα του μαζίτη και μορντενίτη, την 26,5 επαναλαμβανόμενη μονάδα και το μοναδικό δωδεκαμελούς δακτυλίου κανάλι.

Άλλες παρόμοιες συμφυείς αναπτύξεις δύο συστημάτων πολύ σχετικών δομών έχουν δημοσιευθεί, όπως του ZSM-5/ZSM-11 [140-141], OFF/ERI [142]. Ίσως το ποιό χαρακτηριστικό παράδειγμα συμφυούς ανάπτυξης αυτού του είδους στο πεδίο των ζεόλιθων είναι εκείνο του τεχνολογικά σημαντικού ζεόλιθου βήτα [119]. Η διευκρίνιση της δομής του σκελετού δημοσιεύθηκε πρόσφατα από δύο ομάδες [143-144]. Η τετραγωνική στιβάδα, που είναι χαρακτηριστική για τον ζεόλιθο βήτα, μπορεί να περιστραφεί κατά την φορά των δεικτών του ωρολογίου ή αντίθετη της φοράς των δεικτών του ωρολογίου σε αντιστοιχία με την προηγούμενη στιβάδα. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο εναλλακτικών δομών είναι ελάχιστη και το αποτέλεσμα εκμηδενίζεται κατά μήκος του c άξονα. Τα θεωρητικά τελικά κρυσταλλικά μέλη είναι εναντιομερή (με 4_1 ή 4_3 άξονες), και έτσι ο ζεόλιθος βήτα εμφανίζει την ιδιότητα να έχει μία χειρική σκελετική δομή (εάν μπορεί να συντεθεί μία κανονική δομή) συζευγμένη με ένα σύστημα καναλιών με μεγάλους πόρους [119]. Ένα μεγαλύτερο ενδιαφέρον για αυτή την δομή αποτελεί το γεγονός ότι χωρίς να είναι γνωστό πως συνδέονται οι στιβάδες, αναπτύσσεται ένα τρισδιάστατο σύστημα

από κανάλια δωδεκαμελών δακτυλίων. Ο ζεόλιθος βήτα είναι αξιοσημείωτου ενδιαφέροντος για καταλυτικές εφαρμογές. Οι μοναδικοί άλλοι ζεόλιθοι με τρισδιάστα συστήματα καναλιών με μεγάλους πόρους είναι ο τύπος EMT (δαπανητής σύνθεσης) και ο FAU τύπος (το ενεργό συστατικό για FCC καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν από την βιομηχανία πετρελαίου για διαδικασίες πυρόλυσης και μετατροπής).

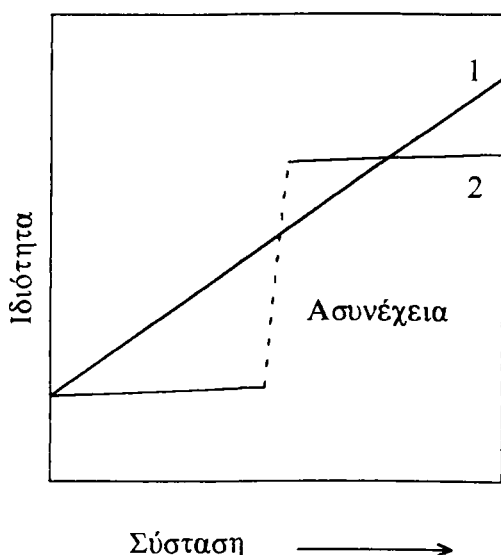
Εάν τα αναμεμιγμένα φύλλα των δύο συστημάτων δομής διευθετηθούν σε κανονικό σχεδιασμό, ένας νέος τύπος δομής μπορεί να παραχθεί από μία τέτοια συμφυής ανάπτυξη δομής. Η δομή του ECR-1 που προτάθηκε από τον Vaughan κ. ά. [145-146] είναι ένα παράδειγμα αυτού του είδους, στο οποίο τα φύλλα του μορντενίτη (MOR) και μαζίτη (MAZ) ενώνονται κανονικά ένα προς ένα (Εικόνα I.9). Για το σύστημα δομής του ECR-1 υπάρχουν δύο τρόποι να συνδεθούν τα φύλλα του μορντενίτη και μαζίτη στις τρεις διαστάσεις. Οι δύο δυνατές δομές του ECR-1 σχετίζονται με μία εναλλαγή των 0,5 nm. Τα σφάλματα στοίβαξης ή η συμφυής ανάπτυξη που σχετίζονται με τις δύο δομές του ECR-1 είναι πολύ συχνά φαινόμενα [146]. Η ανακάλυψη του ECR-1 αποκάλυψε ένα αξίωμα για τις δομικές αναπτύξεις των υπομοναδιαίων κυψελίδων του μορντενίτη και μαζίτη- που είναι μία δομή που δεν εμφανίζεται σε κάποια απαρίθμηση των θεωρητικά δυνατών ανοικτών δικτύων για τα ζεολιθικά υλικά [146].

Η συμφυής ανάπτυξη είναι κοινή στα ζεολιθικά υλικά και συχνά προκαλεί δυσκολίες στην ανάλυση της δομής [119]. Ο Ocelli κ. ά. [147] δημοσίευσαν ότι μπόρεσαν να πάρουν OFF/ERI ζεόλιθους με διάφορες μικρές ποσότητες εριονίτη χρησιμοποιώντας διαφορετικά δομοτέκτονα μόρια στην σύνθεση. Οι ιδιότητες των ζεόλιθων (οξύτητα, εκλεκτικότητα σχήματος) μπορεί να είναι ελεγχόμενες. Ο Aghancet και Davis [147a] δημοσίευσαν ότι ένας συστηματικός σχεδιασμός της συμφυούς κρυστάλλωσης μπορεί να συμβεί για τον FAU/EMT χρησιμοποιώντας ένα μίγμα από 18-crown-6 και 15-crown-5 σαν δομοτέκτονα υλικά (18-crown-6 = 1,4,7,10,13,16-εξαοξακυκλο-οκταδεκάνιο, 15-crown-5 = 1,4,7,10,13-πενταοξακυκλοπενταδεκάνιο). Έτσι, το δείγμα του ζεόλιθου μπορεί να έχει μία εξειδικευμένη ιδιότητα μέσω της "τεχνικής της συμφυούς κρυστάλλωσης".

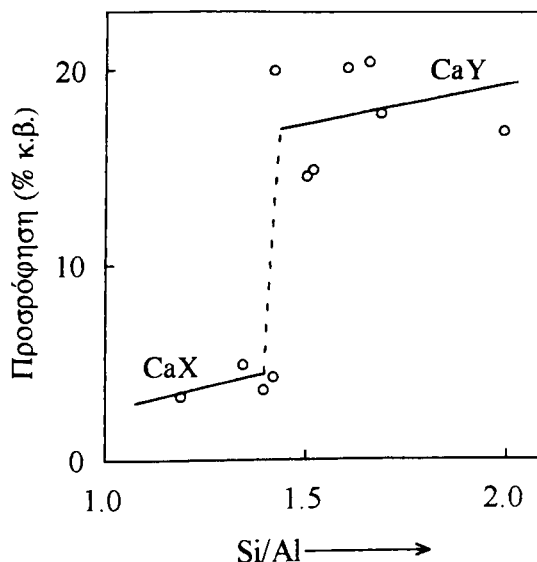
I.19. Ανομοιόμορφη σύσταση κρυστάλλων

Η χημική σύσταση ενός ζεολιθικού υλικού με μορφή μικροκρυσταλλικής σκόνης μπορεί να ποικίλει από κρύσταλλο σε κρύσταλλο και από τμήμα σε τμήμα του εκάστου κρυστάλλου [103]. Στην τυπική ζεολιθική σύνθεση, η σύσταση του ζεόλιθου είναι συνήθως διαφορετική από εκείνη του αρχικού μίγματος πηκτής [102]. Εξαιτίας αυτής της διαφοράς σύστασης πηκτής-προϊόντος η σύσταση των θρεπτικών

υλικών στο μίγμα σύνθεσης αλλάζει κατά την διάρκεια της διεργασίας της κρυστάλλωσης. Έτσι τα σωματίδια που σχηματίζουν πυρήνες στην πορεία της κρυστάλλωσης θα μπορούσαν να έχουν διαφορετική σύσταση αναλόγως του χρόνου σχηματισμού των και η σύσταση ενός κρυστάλλου πολύ κοντά στον πυρήνα μπορεί να είναι διαφορετική από εκείνη κοντά στις εξωτερικές του στιβάδες [102].



Εικόνα I.10. Η καμπύλη 1 αναφέρεται σε σχέση συνέχειας μεταξύ ιδιότητας και σύστασης ενώ η καμπύλη 2 σε σχέση ασυνέχειας μεταξύ ιδιότητας και σύστασης [103]



Εκόνα I.11. Προσρόφηση τριαιθυλαμίνης στον CaX και CaY. Η προσρόφηση της αμίνης σε ποσοστό % κ.β. του βάρους του ενεργοποιημένου ζεόλιθου μετρήθηκε σε 28°C και συνολική πίεση 2.2 torr ($P/P_0 = 0.03$). Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την ασυνέχεια στο λόγο Si/Al 1.5. Ο βαθμός της ανταλλαγής του ασβεστίου, δηλ. ο λόγος των ισοδυνάμων Ca/Al είναι μεγαλύτερος από 0.85 για όλα τα δείγματα [29]

Η διαφοροποίηση στην χημική σύσταση μεταξύ των κρυστάλλων παρόλα αυτά δεν οδηγεί απαραίτητα σε διαφορετική πειραματική. Ο Ueda και Koizumi [149] δεν παρατήρησαν διαφοροποίηση μεταξύ των τελευταίων σχηματισθέντων κρυστάλλων αναλίσμη και των αρχικά σχηματισθέντων. Αυτό το συμπέρασμα υποστηρίζεται από το γεγονός ότι πολλές ιδιότητες που παρατηρήθηκαν στους συνθετικούς ζεόλιθους όπως η σταθερότητα, φαινόμενα προσρόφησης με εξειδικευμένα μόρια και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, εμφανίζουν μία ασυνέχεια η οποία σχετίζεται με εξειδικευμένες χημικές συστάσεις (βλέπε Εικόνα I.10, για παράδειγμα) [103]. Αυτό διευκρινίζεται σχηματικά στην Εικόνα I.11 [103]. Εάν ένα δείγμα σκόνης ζεόλιθου περιέχει κρυστάλλους με διαφορετική σύσταση, η μέτρηση κάποιας ιδιότητας θα δώσει ένα εύρος τιμών όπως φαίνεται από την καμπύλη της Εικόνας I.11. Ένα

φαινόμενο ασυνέχειας, που φαίνεται στην καμπύλη 2, είναι χαρακτηριστικό της ομοιομορφής σύστασης μεταξύ των κρυστάλλων. Άλλες μαρτυρίες που υποστηρίζουν την άποψη της ομοιομορφίας σύστασης μεταξύ των κρυστάλλων δημοσιεύθηκαν επίσης: Το ακτινογράφημα ακτίνων X σκόνης για δείγμα μίγματος συνθετικού ζεόλιθου X και Y έδειξε τα δύο διακεκριμένα φάσματα περίθλασης του X και Y αντί διαπλατυσμένων γραμμών [103]. Η περιεκτικότητα νατρίου των κρυστάλλων του ζεόλιθου A (που κυμαίνονται από 30 έως 47 μm) μεταβάλλεται γραμμικά με τον όγκο του σωματιδίου [150].

Η ύπαρξη βαθμωτής μεταβολής στον λόγο Si/Al του ίδιου κρυστάλλου, έχει επιβεβαιωθεί σε μερικές περιπτώσεις. Έχει δημοσιευθεί ότι ο ζεόλιθος Y μπορεί να αναπτυχθεί από σπόρους του ζεόλιθου X [135, 151] και ο σιλικάλιτης I (ελεύθερος Al ZSM-5) μπορεί να αναπτυχθεί γύρω από πυρήνες ZSM-5 που περιέχουν Al [152] και στην περιοχή αυτή μπορεί να υπάρχει μία οξεία μεταβολή στην χημική σύσταση (Si/Al) εντός των κρυστάλλων. Βαθμωτή μεταβολή σύστασης έχει δημοσιευθεί για τον πλαγιοκλάστη [153] αλλά δεν παρατηρήθηκε για φυσικό φουογιαζίτη, φιλλιπσίτη και οφρετίτη [154]. Συνθετικοί κρύσταλλοι του X που συντέθηκαν χωρίς την χρήση σπόρων δείχνουν μία ασθενή ύπαρξη ζώνης στην οποία ο λόγος Si/Al αυξάνει αργά από τον πυρήνα προς την εξωτερική επιφάνεια [155]. Η ύπαρξη διαζωνιακής βάθμωσης της περιεκτικότητας αργιλίου στον ZSM-5 αποτελεί σημείο αμφισβήτησης. Μερικοί ερευνητές [156-158] παρατήρησαν πλούσιες σε αργίλιο εξωτερικές στιβάδες σε πολύ μεγάλους κρυστάλλους ZSM-5, βλέπε Εικόνα I.12. Άλλοι [159-161] απέτυχαν να ανιχνεύσουν τέτοια διαζωνιακή βάθμωση και μερικοί άλλοι [162-163] βρήκαν αντίστροφη διαζωνιακή βάθμωση με λόγο Si/Al μεγαλύτερο στην επιφάνεια. Πρόσφατα ο Dessau και οι συνεργάτες του [164] επεξεργάστηκαν τους κρυστάλλους του ZSM-5 με ένα υδατικό διάλυμα βάσης για επιλεκτική απομάκρυνση του πυριτίου και παρατήρησαν ότι συνέβη υψηλής εκλεκτικότητας διαλυτοποίηση του εσωτερικού των κρυστάλλων, ενώ η εξωτερική επιφάνεια μένει σχεδόν ανέπαφη. Η νέα αυτή μαρτυρία υποστηρίζει ισχυρά την ύπαρξη ζώνης πλούσιας σε αργίλιο κοντά στην εξωτερική επιφάνεια.

Ο Althoff κ.ά. [165] πρόσφατα μελέτησαν συστηματικά την κατανομή του Al στους κρυστάλλους του ZSM-5. Κρύσταλλοι που συντέθηκαν με Pr_4NBr σαν δομοτεκτονικό μόριο εμφανίζουν πλούσια περιεκτικότητα σε αργίλιο στο εξωτερικό στρώμα του κρυστάλλου, που είναι σχεδόν ανέφικτο για την πηγή που τροφοδοτεί με αργίλιο. Παρόλα αυτά πηγή αργιλίου με οργανικά ανιόντα ευνοεί λιγότερο ανομοιογενή μέτωπα. Με 1,6-εξανεδιόλη ή από εξολοκλήρου ανόργανες πηκτές, λαμβάνονται κρύσταλλοι πλήρως ομογενούς περιεκτικότητας σε Al αν και οι κρύσταλλοι που αναπτύσσονται είναι $> 50 \mu\text{m}$. Στο σύστημα της 1,6-εξανεδιόλης τα

μέτωπα ομογενούς σύστασης σε Al μπορούν να αλλάξουν σε μέτωπα όμοια με αυτά που εμφανίζονται στο σύστημα Pr_4NBr με προσθήκη KNO_3 . Τα αποτελέσματα εξηγούνται με τον ανταγωνισμό ανάμεσα σε διάφορα κατιόντα για τα πυριτικά και τα αργιλιοπυριτικά είδη [165]. Καθώς τα αλκαλικά ιόντα παρευρίσκονται στην πηκτή της σύνθεσης, αυτά αλληλεπιδρούν ευνοικά με τα αργιλιοπυριτικά είδη. Στις αντιδράσεις που βασίζονται στο Pr_4NBr , το Pr_4N κατιόν αρχικά επηρεάζει την δομή, συναρμολογώντας κατά προτίμηση τα πυριτικά σωματίδια, επειδή τα αργιλιοπυριτικά σωματίδια μπλοκάρουν από τα αλκαλικά ιόντα. Με την απουσία Pr_4N^+ , π.χ. στην σύνθεση που βασίζεται στην εξανεδιόλη ή στις ανόργανες πηκτές, η δομή επηρεάζεται από τα ιόντα νατρίου τα οποία επίσης αλληλεπιδρούν επιλεκτικά με τα αργιλιοπυριτικά σωματίδια τα οποία δημιουργούν την δομή από ένα πολύ αρχικό στάδιο της σύνθεσης.

1.1.10. Φυσικές και χημικές ιδιότητες, τροποποιήσεις μετά την σύνθεση και εφαρμογές

Οι πολλές εφαρμογές των ζεόλιθων βασίζονται στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες [103]. Οι ζεόλιθοι συνήθως έχουν ανιονικούς σκελετούς με καλά διευκρινισμένα κανάλια και κοιλότητες. Αυτές οι κοιλότητες περιέχουν ιονανταλλάξιμα μεταλλοκατιόντα που μπορούν επίσης να συγκρατήσουν εύκολα ξένα μόρια (π.χ. νερό) [102, 166]. Για μία εξειδικευμένη εφαρμογή ο ζεόλιθος "σύνθεσης" (απευθείας από την σύνθεση) συχνά χρειάζεται να τροποποιηθεί για να βελτιωθούν οι ιδιότητές του [103].

Η δομή του σκελετού ενός ζεόλιθου προσδιορίζεται κατά την διάρκεια της σύνθεσής του. Η σύσταση του σκελετού μπορεί να ληφθεί από την απευθείας σύνθεση. Εντούτοις, οι συστάσεις του σκελετού μπορεί να τροποποιηθούν με διάφορες τεχνικές που συμπεριλαμβάνουν απαργιλίωση, αργιλίωση και στοιχειακή αντικατάσταση του Si ή του Al από άλλα άτομα [167-170]. Η απαργιλίωση (αύξηση του λόγου Si/Al στον σκελετό του ζεόλιθου) μπορεί να επιτευχθεί με υδροθερμική επεξεργασία [173] ή χημικές κατεργασίες (όπως οι ατμοί SiCl_4 [172] και COCl_2 [173], συμπλεκτικά αντιδραστήρια όπως το EDTA [174] και $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [175] και οξύ [176]) ή από έναν συνδυασμό των δύο [177]). Η αργιλίωση (ελάττωση του λόγου Si/Al στο σκελετό του ζεόλιθου) μπορεί να επιτευχθεί με χημικές κατεργασίες με ατμούς AlCl_3 [170, 178-179] ή με αλκαλικά διαλύματα [169, 180-182]. Η αύξηση του λόγου Si/Al στους αργιλιοπυριτικούς ζεόλιθους (απαργιλίωση) έχει τις ακόλουθες επιδράσεις στις ιδιότητες [167-170, 177]: 1) υψηλότερη θερμική σταθερότητα, 2) ελαφρά μείωση του μεγέθους των πόρων, 3) ελάττωση της υδρόφιλης ιδιότητας 4) ελάττωση της πυκνότητας φορτίου του ανιονικού σκελετού, 5) τροποποίηση της φύσης και των

ιδιοτήτων των καταλυτικών θέσεων καθώς και του αριθμού και της ισχύος των όξινων θέσεων. Οι αντίστροφες επιδράσεις είναι επίσης αληθείς στην περίπτωση της ελάττωσης του λόγου Si/Al στους αργιλιοπυριτικούς ζεόλιθους (με αργιλίωση) [169]. Η ισόμορφη αντικατάσταση στους ζεολιθικούς σκελετούς από άλλο άτομο (όπως τα ετεροάτομα του B, Ga, Fe, V, Cr, Cu, Ti κ.λ.π.) πραγματοποιείται συνήθως με την απευθείας σύνθεση. Παρόλα αυτά, αυτό είναι επίσης δυνατόν να γίνει και με τροποποιήσεις μετά την σύνθεση [167-168] όπως είναι οι χημικές επεξεργασίες με τους αντίστοιχους χημικούς ατμούς όπως $TiCl_4$ (στους 120 °C) [167], BBr_3 (στους 70 °C) [167] ή διαλύματα όπως το διάλυμα $Ga_2O_3 - NaOH$ [183-184] κ.λ.π. Ακόμη με τις τροποποιήσεις μπορούν να δημιουργηθούν μερικές εξειδικευμένες καταλυτικές θέσεις εντός του σκελετού με ισόμορφη αντικατάσταση επιλεγμένων ετεροατόμων.

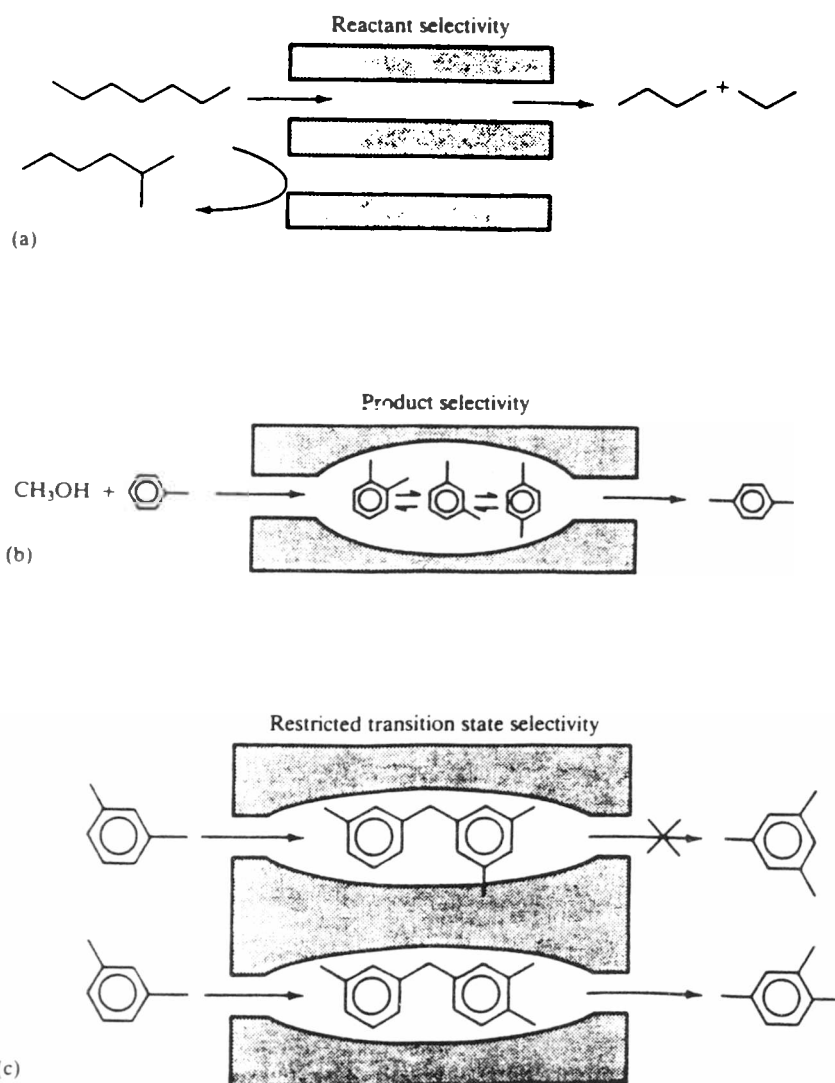
Μετά την σύνθεση ενός ζεόλιθου τα αντισταθμιστικά κατιόντα μπορούν να ιονανταλλαχθούν με διάφορα άλλα μεταλλοκατιόντα ή ιόντα αμμωνίου ή πρωτονίων [103, 167]. Παραδοσιακά η ιονανταλλαγή διεξάγεται με αλληλεπίδραση της στερεάς ζεολιθικής φάσης με ένα υδατικό διάλυμα ιόντων [103, 185-186]. Το 1972 ο Rabo κ.ά. [187] δημοσίευσαν ότι ιονανταλλαγή μπορεί επίσης να λάβει χώρα με μία αντίδραση δύο στερεών φάσεων, για παράδειγμα ενός ζεόλιθου με κατιόν I και ενός άλατος με κατιόν II. Πρόσφατες έρευνες σε αυτό το πεδίο ανασκοπήθηκαν από τον Karge κ.ά. [188-191]. Αναμένονται οι ακόλουθες επιδράσεις: 1) δημιουργία ή τροποποίηση θέσεων όπως οι όξινες/βασικές θέσεις, οξειδοαναγωγικές καταλυτικές θέσεις, εκλεκτικού σχήματος θέσεις, 2) ελαφρά μεταβολή των ανοιγμάτων των πόρων πρόσβασης, 3) επίδραση στην θερμική σταθερότητα της δομής του σκελετού. Οι όξινες μορφές των ζεόλιθων συχνά χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες και λαμβάνονται συνήθως με κατεργασία του ζεόλιθου "σύνθεσης" με διάλυμα αμμωνιακού άλατος και μετά με μετατροπή της αμμωνιακής μορφής του ζεόλιθου στην H-μορφή μέσω θέρμανσης [103, 167]. Εάν ο αρχικός ζεόλιθος είναι σταθερός σε όξινο μέσο, ο ζεόλιθος της H-μορφής μπορεί να ληφθεί απευθείας μέσω ιονανταλλαγής με ιόντα υδρογόνου [167]. Ο Xiao κ.ά. [192] δημοσίευσαν πρόσφατα μία νέα μέθοδο διασποράς των αλάτων στις επιφάνειες των καναλιών των ζεόλιθων χρησιμοποιώντας τεχνική μικροκυμάτων. Μία σειρά από $CuCl_2 - ζεόλιθους$ με λόγο βάρους $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ προς ζεόλιθο 0,1 - 0,8 μπορούν να ληφθούν μετά από αντίδραση του $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ με ζεόλιθο (NaZSM-5 και NaY) σε έναν φούρνο μικροκυμάτων για 10 -20 min σε καθορισμένη θερμοκρασία. Επειδή οι κορυφές των XRD του $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ εξαφανίζονται τελείως, ο συγγραφέας υπέθεσε ότι ο $CuCl_2$ διασπείρεται σε υψηλό βαθμό μέσα στα κανάλια του NaZSM-5 και NaY. Παρόμοια διασπορά εμφανίζεται και στα δείγματα: $CuCl_2$ -σιλικαλίτης-I, $AuCl_3$ -NaY, $AuCl_3$ -NaZSM-5, $NiCl_2$ -NaZSM-5, $RuCl_3$ -NaY, Li_2SO_4 - $AlPO_4$ -11. Τα επεξεργασμένα δείγματα

εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες συγκρινόμενα με το αντίστοιχο μηχανικό δείγμα ή το ιονανταλλαχθέν με διάλυμα άλατος.

Εκτός από τις μεθόδους τροποποίησης που αναφέρθηκαν προηγούμενα, η χημική μέθοδος απόθεσης ατμών (CVD) είναι μία νέα μέθοδος ικανή να ελέγξει με ακρίβεια το μέγεθος του ανοίγματος των πόρων των ζεόλιθων μέσω μίας αντίδρασης αερίου - στερεού του αλκυλοξυ-πυριτίου (όπως το $\text{Si}(\text{OEt})_4$ και $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$) με εξωτερική επιφάνεια σε υψηλή θερμοκρασία (~800 K) [193-201] ή σπάζοντας τα μόρια σε ελεύθερες ρίζες μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου και ηλεκτρονικών παλμών [202]. Μετά την απόθεση και την πύρωση παρουσία οξυγόνου, ζεόλιθος με πυριτικό φλοιό μπορεί να παραχθεί με ελαττωμένο μέγεθος πόρων αλλά με αμετάβλητες την πορώδη δομή και τις άλλες ιδιότητες. Ο Niwa κ.ά. [195-196] δημοσίευσαν ότι οι ζεόλιθοι που παρασκευάστηκαν με την CVD τεχνική εμφανίζουν εξαιρετική εκλεκτικότητα σχήματος. Οι συγγραφείς επίσης δημοσίευσαν μεθόδους διαχωρισμού του O_2 και N_2 και χαμηλότερων ολεφινών στον ζεόλιθο A που παρασκευάστηκε με την CVD τεχνική [197-198]. Ο Chen κ.ά. [199-201] δημοσίευσαν ότι η ταχύτητα προσρόφησης και η ποσότητα του επικαλυμένου με πυριτικά H-βήτα και H-ZSM-5 για το μ-ξυλένιο και μεσιτυλένιο είναι πολύ μικρή. Αυτοί συμπέραναν ότι το $\text{Si}(\text{OEt})_4$ δεν μπαίνει στα κανάλια των ζεόλιθων και ο όγκος των πόρων και η οξύτητα των καναλιών παραμένουν ανεπηρέαστες, αλλά το $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ μπαίνει στα κανάλια του H-βήτα και ότι αμφότερες οι επιφάνειες, εξωτερική και εσωτερική, είναι επικαλυμένες με πυριτικά. Από αυτές τις μελέτες φαίνεται ότι με χρησιμοποίηση διαφορετικού μεγέθους αποτιθεμένων μορίων και διαφορετικές συνθήκες απόθεσης (τάση ατμών, θερμοκρασία, χρόνος κατεργασίας κ.λ.π.) μπορεί κάποιος όχι μόνον να ρυθμίσει το μέγεθος των πόρων αλλά επίσης να καλύψει εκλεκτικά τις όξινες θέσεις στην εξωτερική επιφάνεια και την περιοχή ανοιγμάτων του καναλιού ενώ διατηρεί το βαθύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας αμετάβλητο. Αυτή η τροποποίηση έχει σπουδαία εφαρμογή κυρίως στους καταλύτες για υψηλή εκλεκτικότητα και σε μικρό βαθμό απενεργοποιημένες ιδιότητες.

Προκειμένου να γίνει η επιθυμητή τροποποίηση και να διατηρηθεί η δομή του σκελετού του αρχικού ζεόλιθου χωρίς να καταστραφεί, είναι σπουδαίο να βρεθεί η κατάλληλη τεχνική τροποποίησης και οι κατάλληλες συνθήκες εργασίας. Η τροποποίηση των ζεόλιθων μετά την σύνθεσή τους είναι συχνά απαραίτητη επειδή είναι δύσκολο να συντεθεί απευθείας η κατάλληλη μορφή των ζεολιθικών υλικών. Παρόλα αυτά σε μερικές περιπτώσεις η επιθυμητή μορφή ζεόλιθων μπορεί να συντεθεί απευθείας. Η H-μορφή των ζεόλιθων (όπως του ZSM-5) μπορεί να συντεθεί από όξινα μέσα παρουσία F^- ή από ένα μίγμα απουσία μεταλλοιδόντων και χρησιμοποίηση υδροξειδίου του αμμωνίου [102, 167, 203-206]. Ο Xiao κ. ά. [207]

εισήγαγε Pd στον μοριακό ηθμό SAPO-5 με απευθείας μέθοδο σύνθεσης - προσθέτοντας διάλυμα άλατος του Pd ($\text{Pd}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$ και H_2PdCl_4). Συνήθως το Pd υποστηρίζεται στον SAPO-5 ύστερα από ιονανταλλαγή που έγινε μετά την σύνθεση. Τα αποτελέσματα της σύνθεσης διευκρινίζουν ότι η εισαγωγή του Pd στο μίγμα της πηκτής δεν επηρεάζει τον σχηματισμό του SAPO-5. Παρόλα αυτά, όταν το Pd προστίθεται σαν $\text{Pd}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$, συμβαίνει συμφυής κρυστάλλωση μικρής ποσότητας SAPO-34 που εμφανίζεται στο προϊόν.



Εικόνα I.12. Κατάλυση εκλεκτική ως προς το σχήμα: α) αντιδρόν, β) προϊόν και γ) μεταβατική κατάσταση.

Μετά την τροποποίηση ή κατά την διάρκεια της σύνθεσης ή από τις διαδικασίες μετά την σύνθεση η πρώτη σπουδαία ερώτηση που δημιουργείται είναι: "ποια είναι η θέση που καταλαμβάνει το στοιχείο τροποποίησης" [50, 102, 168]: 1) στο πλέγμα του σκελετού και στην θέση του πλέγματος ή 2) στις κατιονικές θέσεις (π.χ. ιονανταλλάξιμες θέσεις) ή 3) κάπου μεταξύ 1) και 2), ή 4) μέσα στις κοιλότητες ή τους πόρους σαν μικρά "clusters" ή 5) σαν σωματίδια μεταλλικών οξειδίων ή 6) κρυσταλλίτες μεταλλικών οξειδίων από εμποτισμό ή εναπόθεση στους ζεολιθικούς κρυστάλλους. Είναι φανερό ότι αυτές οι διαφορές έχουν βαθιές επιδράσεις στην φύση και τις ιδιότητες των θέσεων. Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει προκειμένου να χαρακτηριστεί "η θέση εγκατάστασης του στοιχείου τροποποιητή" στα ζεολιθικά υλικά [168].

Σύμφωνα με τον Sleight [208], οι περισσότεροι από τους ετερογενείς καταλύτες εμπίπτουν σε τέσσερες κατηγορίες και ο ζεόλιθος είναι ένας από αυτούς (μαζί με τους καταλύτες μετάλλων, οξειδίων και σουλφιδίων). Η κατάλυση είναι η πιο σπουδαία εφαρμογή των ζεόλιθων [209]. Συγκρινόμενοι με άλλους τύπους καταλυτών, οι καταλύτες που βασίζονται στους ζεόλιθους έχουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα: 1) οι καταλυτικά ενεργές θέσεις (όπως οι όξινες, βασικές, οξειδοαναγωγικές καταλυτικές θέσεις) μπορεί σχετικά να χρησιμοποιηθούν καλά σε πολλές περιπτώσεις, 2) η κρυσταλλική μικροπορώδης φύση του σκελετού δημιουργεί εκλεκτικότητα σχήματος, βλέπε Εικόνα 1.12, 3) η θερμική (ή υδροθερμική) σταθερότητα του σκελετού παρέχει ένα σταθερό "περιβάλλον" για τις καταλυτικές θέσεις που είναι σημαντική προϋπόθεση για την ζωή και την αναγέννηση του καταλύτη [103, 177, 209-213].

Παραδοσιακά η κατάλυση με ζεόλιθους εφαρμόζεται στην βιομηχανία πετρελαίου και πετροχημικών. Περίπου το 40 % της βενζίνης που παράγεται στις ΗΠΑ προέρχεται από καταλυτική πυρόλυση υδρογονανθράκων (FCC) [214]. Μία άλλη σπουδαία εφαρμογή βρίσκεται στην σύνθεση οργανικών ενώσεων [215]. Οι ακόλουθες χημικές διεργασίες που περιλαμβάνουν καταλύτες βασισμένους σε ζεόλιθους έχουν αποκτήσει εμπορική αξία στην βιομηχανία [212-213].

- Καταλυτική πυρόλυση
- Υδρογονοπυρόλυση
- Αύξηση του οκτανίου σε FCC με ZSM-5
- Εργασίες αιθυλοβενζολίου από τις Badger-Mobil και Albene
- Αφυδρογονοκυκλοδιμερισμός (διαδικασία Cyclar)
- Βαθιά υδρογόνωση του καύσιμου πετρελαίου
- Αναβάθμιση αναμόρφωσης
- Απόσταξη
- Σύνθεση μεθυλαμμίνης

- Εργασία 1-μέθυλο-4-αιθυλοβενζολίου
- Εργασία κουμενίου
- Αλκυλίωση τολουολίου με μεθανόλη
- Αποσυμμετροποίηση τολουολίου
- Ισομερισμός ξυλολίου
- Ισομερισμός ελαφρών πρωτεϊνών
- Μεθανόλη σε ελαφρές ολεφίνες και βενζίνη
- Ελαφρές ολεφίνες σε βενζίνη και μεσαία κλάσματα
- Παραγωγή ισοβουτενίου από κανονικά βουτένια
- Ισοβουτένιο σε μέθυλο-1-τερτ- βουτυλοαιθέρα, MTBE

Σύμφωνα με τον Csicsery [212], οι προκλήσεις στην χημική βιομηχανία που θα αντιμετωπιστούν κατά τις επόμενες δεκαετίες περιλαμβάνουν:

- Ελαχιστοποίηση των πρώτων υλών και έτσι αύξηση της ανάγκης για χρησιμοποίηση φυσικού αερίου, κάρβουνου, βιομάζας, αγροτικών αποβλήτων και άλλων διαθέσιμων πηγών
- Αλλαγή των απαιτήσεων σε καύσιμα: λιγότερο καύσιμο πετρέλαιο, περισσότερα καύσιμα μηχανών
- Επιθυμία περισσότερες οικονομικές διεργασίες και νέες τεχνολογίες
- Αύξηση περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων (παραγωγή χαμηλότερα επίπεδα αερίων, αρωματικών υδρογονανθράκων και ολεφινών, περισσότερα οξυγονωμένα και χαμηλότερο RPV στην βενζίνη, χαμηλότερα επίπεδα αρωματικών και χαμηλότερο σημείο καθαρότητας στο καύσιμο πετρέλαιο, και χαμηλότερο θείο σε όλα τα καύσιμα)
- Περισσότερο δραστικοί, λιγότερο επικίνδυνοι και έτσι περισσότερο αποδεκτοί για το περιβάλλον καταλύτες (που περιλαμβάνουν μη διαβρωτικούς καταλύτες οι οποίοι μπορούν να διατεθούν με ασφάλεια, καταλύτες που μπορούν να ανακυκλωθούν και να γίνει ανάκτηση του μετάλλου από τους χρησιμοποιημένους καταλύτες)
- Διεργασίες και καταλύτες που είναι εναλλακτικοί έναντι εκείνων που μολύνουν με την παραγωγή παραπροϊόντων όπως είναι τα θειικά άλατα
- Μετατροπή των αερίων, υγρών και στερεών αποβλήτων σε αποδεκτά για το περιβάλλον υλικά (όπως η απομάκρυνση SO₃ και NO₂ από αέρια καύσης και εξατμίσεις μηχανών)

Σε αντιστοιχία με τις περισσότερες από τις παραπάνω προκλήσεις, οι βασισμένες σε ζεόλιθους καταλυτικές διεργασίες έχουν ήδη βρεί θέση και θα γίνουν περισσότερο σπουδαίες στο μέλλον [212-213]. Αυτό διαπιστώνεται από τις εργασίες για κατάλυση που παρουσιάστηκαν στο 10 IZS συνέδριο (Πίνακας I.5). Ένας μεγάλος αριθμός εργασιών αφορούσε διαδικασίες που είχαν σχέση με την προστασία του περιβάλλοντος.

Εκτός από την κατάλυση, άλλες εφαρμογές των ζεόλιθων είναι [103]: διαχωρισμός και ανάκτηση των κανονικών παραφινικών υδρογονανθράκων, κατάλυση των αντιδράσεων υδρογονανθράκων, ξήρανση και ψύξη, διαχωρισμός των συστατικών του αέρα, ανάκτηση των ραδιενεργών ιόντων από τα ραδιενεργά

Πίνακας Ι.5

Κατανομή των δημοσιεύσεων για κατάλυση στο 10^ο IZS σύμφωνα με τους τύπους αντίδρασης

Καταλυτική αντίδραση	Τύποι ζεολιθικών δομών	Αριθμός δημοσιεύσεων
Αλκυλίωση	FAU, EMT, MFI, MCM-22 κ.λ.π.	10
Εκλεκτική οξείδωση	MFI, BEA, MeAPO, FAU	8
Εκλεκτική διάσπαση του NO _x , κ.λ.π.	MFI, FAU, A, ERI	8
Εκλεκτική αναγωγή του NO _x /CO ₂	MFI, BEA, MOR	6
Καταλυτική υδρογόνωση	FAU, BEA, ZSM-35, L	6
Αμίνωση	MOR, MFI, FAU, ERI	5
Αρωματοποίηση	MFI, MOR	5
Ισομερίωση	MFI, FER, SAPOs, MeAPOs	5
Διαδικασίες MTG ^α	MFI, MOR, SAPO-18, -34	3
Καταλυτικός αναμερισμός	FAU, BEA, EMT, L, MFI, SAPO-5	3
Πυρόλυση υδρογονανθράκων	FAU, MFI κ.λ.π.	3
Αντίδραση αφυδάτωσης	FAU, MFI, MOR	3
Συμπύκνωση Aldol και Prins	FAU, MFI, SAPO-5, AlPO ₄ -5	2
Ακυλίωση	FAU, BEA	2
Ολιγομερισμός ολεφινών	FMI, MOR, FAU, SAPOs, MeAPOs	2
Άλλα	FAU, MFI, MOR, BEA, MCM-41	13

^αMTG = μεθανόλη σε ελαφρές ολεφίνες

απόβλητα διαλύματα, απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και του θειούχων ενώσεων από το φυσικό αέριο, κρυοάντληση, δειγματοληψία αέρα σε υψηλά υψόμετρα, διαλυτοποίηση ενζύμων, διαχωρισμός ισοτόπων υδρογόνου και απομάκρυνση των μολυντών της ατμόσφαιρας όπως το διοξείδιο του θείου. Η ιονανταλλακτική ιδιότητα των ζεόλιθων και άλλων ορυκτών οδήγησε σε ένα

πρόσφατο ενδιαφέρον για ιονανταλλακτικά υλικά και την χρήση τους σαν αποσκληρυντικά νερού. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιήθηκαν οργανικές ιονανταλλακτικές ρητίνες ενώ οι ζεόλιθοι δεν χρησιμοποιήθηκαν σαν αποσκληρυντές νερού. Παρόλα αυτά το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την μόλυνση από φωσφορικά αύξησε το ενδιαφέρον για αντικατάσταση των τριπολυφωσφορικών από ζεόλιθους προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σαν δομική βάση στα απορρυπαντικά για να απομακρύνουν τα ιόντα Ca και Mg [216-217]. Η ικανότητα των ζεόλιθων σαν προσροφητικά και ιονανταλλάκτες έχει ανασκοπηθεί διεξοδικά από τον Barrer [31] και Breck [103].

Οι ζεόλιθοι (συνθετικοί και φυσικοί) μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην καταργασία απόβλητων νερών όπως 1) απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου [218], 2) φρεσκάρισμα του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία εμφάνισης εγχρώμου φίλμ [219-220], 3) απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Mn, Cu, Pb, Ca, Zn) από φυσικό νερό για την παρασκευή πόσιμου νερού [221], 4) απομάκρυνση και ανάκτηση ραδιενεργών ιόντων όπως το ουράνιο, στρόντιο, ^{137}Cs , από υδατικό διάλυμα ή από μολυσμένο έδαφος (όπως η περιοχή του Chernobyl μετά το ατύχημα) από φυσικούς ζεόλιθους [222-225]. Ένα προσροφητικό φίλτρο υλικού που περιείχε ζεόλιθο χρησιμοποιήθηκε στην επεξεργασία απόβλητων νερών [226]. Οι επιδράσεις της προσθήκης NaA στις τροφές των κοτόπουλων έχουν προταθεί [227]. Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί σαν πρόσθετα υλικά στην βιομηχανία κεραμικών φωσφορικού ασβεστίου [228]. Οι ζεόλιθοι που περιέχουν προσροφημένο άρωμα είναι χρήσιμοι σε απορρυπαντικά κουζίνας, αποσκληρυντές υφασμάτων, αποσμητικά και αφιδρωτικές ενώσεις [229]. Η αργή έκλυση αρώματος επιτρέπει τον έλεγχο της έντασης του αρώματος, εμποδίζει την απώλεια του αρώματος και δίνει το άρωμα στα υγρά απορρυπανσης, στα υφάσματα, το δέρμα κ.λ.π. [229]. Ζεολιθικοί κρύσταλλοι που εμποτίστηκαν με θειικά άλατα μετάλλων (όπως Fe, Cu, Zn, Co, Mn, θειικά ή χλωριούχα) ή άλλες ενώσεις όπως αμινοξέα, ουρία, ελεύθερες αμίνες ή βιταμίνες μπορούν να καλυφθούν με ένα στρώμα τεταρτοταγούς κατιόντος αμμωνίου το οποίο επιτρέπει ελεγχόμενη απώλεια της εμποτισθείσας ένωσης [230] και έτσι επιτρέπει μία ελεγχόμενη διάχυση στην προσρόφηση στο φιλτράρισμα του αέρα, στην ζωοτροφή και άλλες εφαρμογές. Σύμπλοκα ζεόλιθων με επιφανειακή δραστηριότητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φορείς για ελεγχόμενη έκλυση φαρμάκων και φυτοφαρμάκων [231]. Η δραστηριότητα των λιπασμάτων μπορεί να αυξηθεί με την χρήση ζεόλιθων ως φορέων [232].

Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αποσμητικά σε απορριματοδοχεία, σε περιοχές που υπάρχουν ζώα, σε κατοικημένες περιοχές, σε χώρους παραγωγής, σε χώρους αποθήκευσης τροφίμων, σε χώρους εργασίας και στα

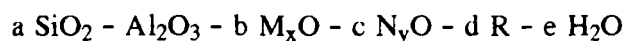
αυτοκίνητα [233]. Πολύ υψηλή καθαρότητα του μονοσιλανίου μπορεί να επιτευχθεί με την χρησιμοποίηση ζεόλιθων όπου οι ιχνοποσότητες φωσφίνης μπορεί να απομακρυνθεί με εκλεκτική προσρόφηση [234]. Ο ζεόλιθος NaA που χρησιμοποιήθηκε σαν ξηραντικό βρέθηκε να έχει καλύτερα ξηραντικά αποτελέσματα από την πηκτική πυριτίου (ακτίνα πόρου 1,5 nm), ενεργό αλούμινα, σκόνη μαύρου άνθρακα [235]. Ο διαχωρισμός με προσρόφηση του αιθυλοβενζολίου ή αιθυλοβενζολίου/π-ξυλολίου από τον σιλικαλίτη με φέρον αέριο CO₂ υπό πίεση από ένα μίγμα ισομερών του ξυλολίου είναι ενεργειακά εφικτή: με πρώτο στάδιο την εκλεκτική προσρόφηση και δεύτερο στάδιο την εκρόφηση από την κλίνη με CO₂ [236]. Ο Ωμέγα και άλλοι ζεόλιθοι [237] μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία κεραμικών με ειδικές χρήσεις όπως στηρίγματα καταλυτών, οδοντική πορσελάνη, ανταλλάκτες θερμότητας, λεπίδες τουρμπίνας και υποστρώματα για ολοκληρωμένα κυκλώματα. Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ελεύθερη-χρωμίου τεχνική βυρσοδεψίας για την παραγωγή υψηλής ποιότητας δερμάτων [238]. Οι ζεόλιθοι που περικλείουν μεταλλοίοντα στοιχείων μετάπτωσης και σπανίων γαιών είναι χρήσιμοι σαν παράγοντες λαμπρότητας ειδώλων στο NMR για την εξέταση του γαστρικού σωλήνα [239]. Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν συστατικό στις πάστες καθαρισμού δίνοντας καλή λάμψη στις στερεές επιφάνειες [240]. Σωματίδια με βάση ζεόλιθους και με ένα ηλεκτρικά αγωγίμο μεταλλοξειδίο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν λευκές αγωγίμες σκόνες [241]. Πολλά πρόδρομα υλικά του τύπου MOCVD (μεταλλικά οργανικά CVD) και τα αυτοσυναρμολογημένα ημιαγώγιμα προϊόντα τους που στεγάζονται στον ζεόλιθο Y μπορούν να παρασκευαστούν [241]. Θεωρώντας τις α και β - φωλιές σαν υποκαταστάτες διασυνδεδεμένων αργιλιοπυριτικών του τύπου crown-ether δομικών λίθων, ο χημικός υλικών μπορεί να καταλάβει και να εκμεταλλευθεί την δραστικότητα και τις ιδιότητες ένταξης της ζεολιθικής εσωτερικής επιφάνειας για την αγκίστρωση και συναρμολόγηση μίας μεγάλης κατηγορίας εγκλωβισθέντων μορίων. Η προσέγγιση βοηθά στον σχεδιασμό συνθετικών στρατηγικών για την παρασκευή νέων υλικών όπως μη γραμμικών οπτικών, κβαντοηλεκτρονικών και μεγέθους/σχήματος καταλυτών [242]. Οι ειδικά επεξεργασμένοι ζεόλιθοι που περιέχουν διάφορα κατιόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ανιχνευτές διοξειδίου του άνθρακα ύστερα από επαφή του ζεόλιθου και μέτρηση της μεταβολής της ηλεκτρονικής αντίστασης [243]. Ο καθαρός φωτοχρωμικός σοδαλίτης που περιέχει NaCl, NaCl-Na₂SO₄, NaF, Na₂S, NaBr και NaCl-NH₄Cl, κρυσταλλωμένος σε αδρανή ατμόσφαιρα μπορεί να παρασκευασθεί εύκολα και δείχνει καθαρό φωτοχρωμικό φαινόμενο με ακτινοβολία ακτίνων X [244].

1.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ, ΒΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Στην σύνθεση των ζεόλιθων οι θερμοδυναμικές μεταβλητές είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η χημική σύσταση των αντιδρώντων μιγμάτων [102]. Αυτές οι μεταβλητές δεν προσδιορίζουν απαραίτητα τα προϊόντα που λαμβάνονται στις υδροθερμικές αντιδράσεις επειδή τα αντιδρώντα μίγματα μπορεί να είναι ετερογενή και επειδή η πυρήνωση εμφανίζεται να είναι ελεγχόμενη περισσότερο κινητικά απ' ότι θερμοδυναμικά [102-103]. Σε αυτό το κεφάλαιο θα συζητηθούν τόσο οι θερμοδυναμικές μεταβλητές όσο και μερικοί μη θερμοδυναμικοί παράγοντες οι οποίοι συχνά επιδρούν στα αποτελέσματα της σύνθεσης όπως είναι η φύση και η επεξεργασία των αντιδρώντων πριν από την κρυστάλλωση, η χημική και φυσική τους κατάσταση, τα δομοτέκτονα κατιόντα και πρόσθετα.

1.2.1 Μοριακή σύσταση της υδροπηκτής

Η κρυστάλλωση των ζεόλιθων γενικά περιλαμβάνει την ανάμιξη πηγής αργιλίου και πηγής πυριτίου (για τους αργιλιοπυριτικούς ζεόλιθους) σε ένα αλκαλικό μέσο προς σχηματισμό μίας άμορφης αργιλιοπυριτικής πηκτής. Στη συνέχεια ακολουθεί 1) διεργασία γήρανσης σε χαμηλή θερμοκρασία και 2) υδροθερμική επεξεργασία σε μία προκαθορισμένη ανυψωμένη θερμοκρασία [102]. Η σύνθεση συνήθως γίνεται σε στατικό σύστημα και η χημική σύσταση μίας σύνθεσης υδροπηκτής εκφράζεται γενικά με όρους ενός τύπου οξειδίου και έχει την ακόλουθη μορφή [107]:



όπου τα M και N αναφέρονται στα αλκαλικά μεταλλοίοντα και το R στα κατιονικά οργανικά δομοτέκτονα μόρια. Οι σχετικές αναλογίες των Si, Al, M, N και R είναι οι παράγοντες κλειδιά της σύστασης που προσδιορίζουν το αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης. Η φύση των δομοτεκτόνων μορίων που χρησιμοποιούνται, ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_x\text{O}(\text{N}_y\text{O})/\text{SiO}_2$, R/SiO_2 και $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ έχουν επίδραση στην ζεολιθοποίηση. Αυτή η επίδραση εξασκείται στο στάδιο της πυρήνωσης και κινητικής της κρυστάλλωσης και παρατηρείται στην φύση των κρυσταλλούμενων υλικών, στην σύσταση και κατανομή του Al στο πλέγμα, το μέγεθος των κρυστάλλων και την μορφολογία [245-250]. Για παράδειγμα η ελεύθερη οργανικών σύνθεση του ZSM-5 και του μορντενίτη έδειξε ότι εξαρτάται τόσο από τον λόγο $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ όσο και από τον λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: Ο ZSM-5 προκύπτει από υψηλότερο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και χαμηλότερο λόγο $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ στην πηκτή [245].

Πίνακας I.6

Εκτιμώμενοι λόγοι συγκεντρώσεων των ιοντικών σωματιδίων αργιλίου ανά δύο σαν συνάρτηση του pH [102].

pH	$\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al}^{3+}$	$\text{Al(OH)}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	$\text{Al(OH)}_2^+/\text{Al}^{3+}$
1	$10^{-19.5}$	$10^{-3.89}$	$10^{-6.56}$
2	$10^{-15.5}$	$10^{-2.89}$	$10^{-4.56}$
3	$10^{-11.5}$	$10^{-1.89}$	$10^{-2.56}$
4	$10^{-7.5}$	$10^{-0.89}$	$10^{-0.56}$
5	$10^{-3.5}$	$10^{0.11}$	$10^{1.44}$
6	$10^{0.5}$	$10^{1.11}$	$10^{3.44}$
7	$10^{4.5}$	$10^{2.11}$	$10^{5.44}$
8	$10^{8.5}$	$10^{3.11}$	$10^{7.44}$
9	$10^{12.5}$	$10^{4.11}$	$10^{9.44}$
10	$10^{16.5}$	$10^{5.11}$	$10^{11.44}$
11	$10^{20.5}$	$10^{6.11}$	$10^{13.44}$
12	$10^{24.5}$	$10^{7.11}$	$10^{15.44}$
13	$10^{28.5}$	$10^{8.11}$	$10^{17.44}$
14	$10^{32.5}$	$10^{9.11}$	$10^{19.44}$

1.2.2. Διαλύματα αργιλικών

Τα αργιλικά χρησιμοποιούνται συνήθως σαν πηγή Al στην σύνθεση των ζεόλιθων με σκελετό που περιέχει Al. Άλλες πηγές Al όπως μέταλλο [39] και αλκοξείδιο [251] χρησιμοποιούνται επίσης αλλά αυτά μετατρέπονται σε αργιλικά πριν τα άτομα Al εισέλθουν στο ζεολιθικό σκελετό [252]. Στα διαλύματα αργιλικών είναι γνωστό ότι υπάρχουν μερικά απλά σωματίδια όπως τα Al^{3+} , Al(OH)^{2+} , Al(OH)_4^- . Επίσης μπορεί να υπάρχουν τα περισσότερο πολύπλοκα πολυμερή σωματίδια [102]. Εκτιμάται ότι οι λόγοι συγκέντρωσης των σωματιδίων ανά δύο είναι ίσοι με την μονάδα στις ακόλουθες τιμές pH [102]:

$$\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al}^{3+} = 1 \text{ σε pH} = 4,89$$

$$\text{Al(OH)}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1 \text{ σε pH} = 4,28$$

$$\text{Al(OH)}_2^+/\text{Al}^{3+} = 1 \text{ σε pH} = 5,87$$

Σε άλλες τιμές pH οι λόγοι συγκεντρώσεων δείχνονται στον Πίνακα I.6

Ο Barrer [102] έκανε μία περίληψη των πρόσφατων δημοσιευμένων παρατηρήσεων που έχει ως ακολούθως. Σε ισχυρά όξινα διαλύματα υπερισχύουν τα οκταεδρικά κατιόντα $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$. Σε pH = 1 - 4 υπερισχύουν περισσότερο τα

υδροξυλιομένα όπως $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ή $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Στην περιοχή pH 2 - 6 μπορεί επίσης να συνυπάρχουν τα πολυμερή κατιόντα. Από pH = 6 και πάνω τα ιόντα Al^{3+} είναι πρακτικά ανύπαρκτα, τα πολυμερή ιόντα δεν είναι σπουδαία και εκείνα που υπερισχύουν είναι τα $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ή πολύ απλά ενυδατωμένα προιόντα όπως AlO_2^- .

Πίνακας I.7

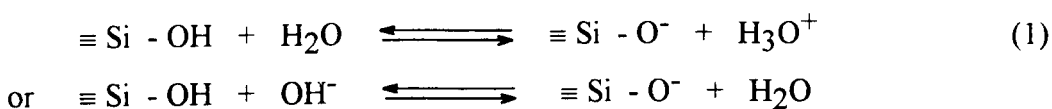
Ένταξη του αργιλίου σε μερικά συντιθέμενα AlPO_4 υλικά [2, 3].

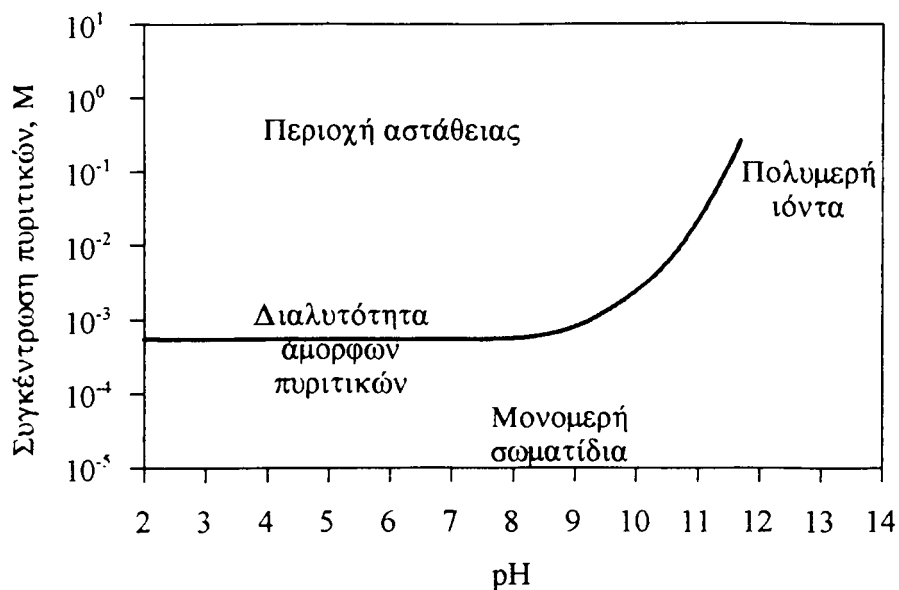
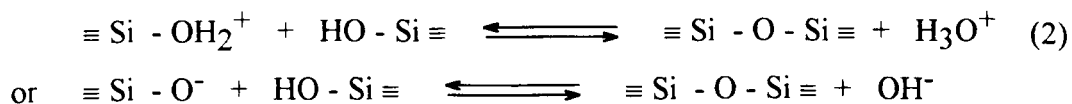
Structure type	Four-coordinated	Five-coordinated Al	Six-coordinated Al
AlPO_4 -5	AlO_4		
AlPO_4 -11	AlO_4		
AlPO_4 -12 TAMU	AlO_4		
JDF-20	AlO_4		
Variscite		$\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	
Metavariscite		$\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	
AlPO_4 -8	AlO_4		$\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
AlPO_4 -H ₃	AlO_4		$\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
VPI-5	AlO_4		$\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
AlPO_4 -H1	AlO_4		$\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
AlPO_4 -15			$\text{AlO}_4(\text{OH})_2$; $\text{AlO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
AlPO_4 -14	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	$\text{AlO}_4(\text{OH})_2$
AlPO_4 -14A	AlO_4 ; $\text{AlO}_2(\text{OH})_2$		$\text{AlO}_5(\text{OH})$
AlPO_4 -12	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	
AlPO_4 -21	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	
AlPO_4 -EN3	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	
AlPO_4 -17	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	
AlPO_4 -18	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	
AlPO_4 -31	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	
AlPO_4 -20	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{OH})$	
AlPO_4 -CJ2		$\text{AlO}_4(\text{OH})$; AlO_4F $\text{AlO}_4\text{F}(\text{OH})$	$\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ AlO_4F_2
AlPO_4 -CHA	AlO_4		AlO_4F_2
AlPO_4 -22	AlO_4	$\text{AlO}_4(\text{PO}_3(\text{OH}))$	

Αυτή η σωματιδιακή σύσταση των αργιλικών διαλυμάτων έχει μερικές σπουδαίες επιπτώσεις στον τρόπο ένταξης με τον οποίο το Al θα συσσωρευθεί στον σκελετό κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Σε υψηλού pH μέσα (όπως συνήθως χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των αργιλιοπυριτικών ζεόλιθων), τα σπουδαία $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ έχουν τετραεδρική διαμόρφωση και έτσι είναι προσφιλής ο σχηματισμός ζεολιθικής δομής με πυριτικά όπου μόνον οι τετραεδρικές ομάδες TO_4 υπάρχουν. Σε σχεδόν ουδέτερα ή ελαφρά όξινα μέσα (όπως συνήθως χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των αργιλιοφωσφορικών μοριακών ηθμών), μπορεί να συνυπάρχουν είδη Al με τετραεδρική, πενταεδρική και εξαεδρική ένταξη. Αυτό έχει γίνει γνωστό από το γεγονός ότι σε μερικές διευκρινισμένες δομές αργιλιοφωσφορικών μοριακών ηθμών [55, 57]: 1) μερικές από αυτές περιέχουν μόνον τετραεδρικά ενταγμένο Al, 2) περισσότερες από αυτές περιέχουν τετραεδρικά, και/ή πενταεδρικά και/ή εξαεδρικά ενταγμένο Al, 3) ελάχιστες από αυτές δεν περιέχουν μη τετραεδρικά ενταγμένο Al (Πίνακας I.7). Σε ισχυρά όξινα μέσα υπερισχύει το οκταεδρικά ενταγμένο $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ενώ το τετραεδρικό $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ δεν υπάρχει. Έτσι η ενσωμάτωση του τετραεδρικού Al στο σκελετό φαίνεται αδύνατη. Επί πλέον στο ισχυρά όξινο μέσο το οκταεδρικά ενταγμένο $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ είναι τόσο σταθερό στο διάλυμα ώστε να προτιμά να παραμείνει στο διάλυμα παρά να ενσωματωθεί στον σκελετό. Όταν οι ζεόλιθοι επεξεργάζονται με ισχυρά όξινο διάλυμα, τα άτομα του Al απομακρύνονται από τους σκελετούς. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται σαν ένας τρόπος για αύξηση του λόγου Si/Al των ζεολιθικών υλικών (απαργιλίωση) κατά την τροποποίηση μετά την σύνθεση [167].

1.2.3. Διαλύματα πυριτικών

Σε σύγκριση με το διάλυμα των αργιλικών, η συμπεριφορά των διαλυμάτων των πυριτικών είναι περισσότερο περίπλοκη. Παρόλα αυτά το άτομο του Si είναι πάντοτε τετραεδρικά ενταγμένο με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Είναι γενικά αποδεκτό τώρα ότι υφίσταται μία δυναμική ισορροπία στα διαλύματα των πυριτικών μεταξύ μίας περιοχής πυριτικών ανιόντων με διάφορους βαθμούς συμπύκνωσης και μοριακό βάρος, τα οποία δεν μπορούν να διαχωριστούν χημικά λόγω της μεγάλης ταχύτητας ανταλλαγής τους [253]. Η συμπεριφορά των πυριτικών στο διάλυμα κυβερνάται από δύο ανεξάρτητες ομάδες ισορροπίας [254]: οξύ ↔ βάση και πολυμερισμός ↔ αποπολυμερισμός,





Εικόνα I.13. Συμπεριφορά των πυριτικών διαλυμάτων σε διάφορες τιμές pH και συγκεντρώσεις [255].

Τα σωματίδια στο διάλυμα των πυριτικών έχουν σχέση με το pH και την αναλυτική συγκέντρωση του πυριτικού [255], βλέπε Εικόνα I.13. Η συνεχής γραμμή σε αυτό το διάγραμμα παριστάνει την πρακτική διαλυτότητα των άμορφων πυριτικών. Είναι τώρα γενικά αποδεκτό ότι στην περιοχή κάτω και δεξιά από αυτή την γραμμή, τα σωματίδια των πυριτικών βρίσκονται σε πλήρη διάλυση. Σε πολύ αραιά ή πολύ αλκαλικά διαλύματα, τα αργιλοπυριτικά εμφανίζονται κυρίως σαν μονομερή (H_4SiO_4 σε HSiO_4^{3-} , εξαρτώμενο από το pH). Καθώς προς γίζουμε το δεξιό τμήμα της καμπύλης διαλυτότητας, διάφορα πολυμερή σωματίδια σχηματίζονται σε ισορροπία με το μονομερές. Η φύση των σωματιδίων που εμφανίζονται στα διαλύματα των πυριτικών έχει γίνει το αντικείμενο συζήτησης τα τελευταία χρόνια. Διάφορες πειραματικές μέθοδοι περιλαμβάνουν κλασσικές μεθόδους [256-257] για μέτρηση της αγωγιμότητας, του ιξώδους, του pH, φασματοσκοπικές μεθόδους με Raman φασματοσκοπία [258], και ^{29}Si NMR [253, 259-261] καθώς και άλλες μεθόδους όπως η τριμεθυλοσιλυλίωση [254, 262-266], η αντίδραση με μολυβδικό οξύ [267] και η χρωματογραφία χάρτου [268]. Οι κλασσικές μέθοδοι δίνουν στην καλύτερη περίπτωση μόνον οριακή πληροφορία. Η ισορροπία στα διαλύματα των πυριτικών

εξαρτάται από την συγκέντρωση των πυριτικών, το pH, την περιεκτικότητα του κατιόντος, την θερμοκρασία και αν είναι δυνατόν την ιστορία του διαλύματος. Έτσι, όλες οι μέθοδοι που περιλαμβάνουν χημικές επεξεργασίες των διαλυμάτων, π.χ. αραίωση ή οξίνιση, όπως στην τριμεθυλοσιλυλίωση, τον σχηματισμό πυριτομολυβδαινικών και στην χρωματογραφία χάρτου, έχουν χρησιμοποιηθεί με ανασφάλεια και σε μερικές περιπτώσεις τα αποτελέσματά τους κρύβουν ερωτηματικά [265-266]. Στις φασματοσκοπικές μεθόδους δεν υπάρχει τέτοιο πρόβλημα όπως είναι η NMR μέθοδος, αλλά εμφανίζεται συχνά το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης των φασματικών γραμμών όταν το σύστημα δεν είναι απλό [253]. Το εύρος των φασματικών γραμμών όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή κάνει το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης ακόμη πιο σοβαρό.

Τα σωματίδια που υπάρχουν στην περιοχή του μοριακού διαλύματος εμφανίζουν αστάθεια και οποιεσδήποτε αλλαγές στο pH ή την συγκέντρωση συνοδεύονται από γρήγορη αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ των σωματιδίων [264]. Η κατάσταση στην αποκαλούμενη *περιοχή ασταθείας* [256] είναι διαφορετική. Σε αυτή την περιοχή όλα τα διαλύματα είναι μετασταθή ως προς την τελική καταβύθιση του άμορφου πυριτικού, αλλά οι αλλαγές μπορεί να είναι περισσότερο αργές. Μερικά φαινομενικά διαυγή διαλύματα, τα οποία στην πραγματικότητα περιέχουν σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων, παραμένουν αμετάβλητα για μήνες ή χρόνια. Το ιξώδες για το συνηθισμένο διάλυμα υδρούλου υποδεικνύει έναν υψηλό βαθμό πολυμερισμού.

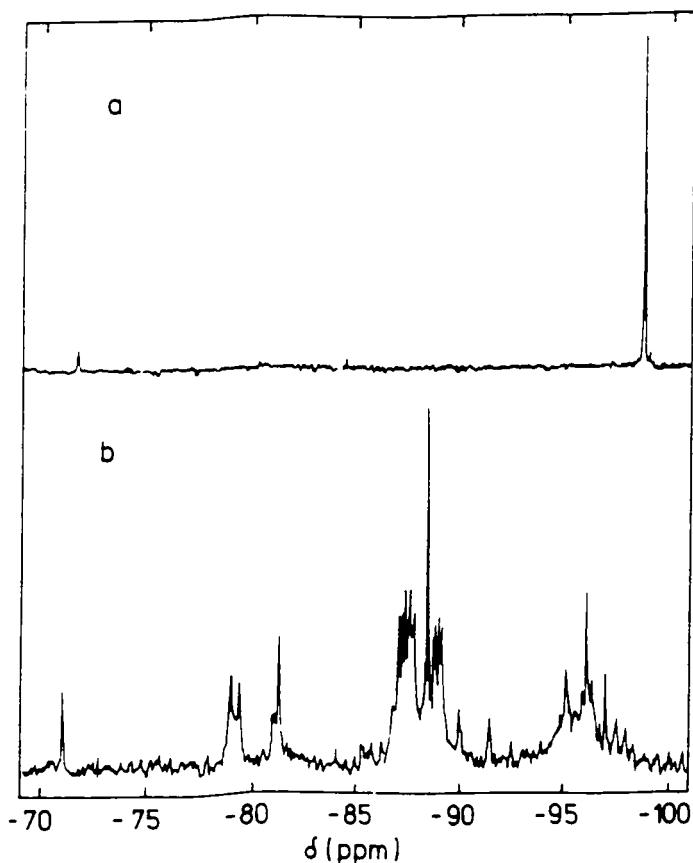
Έχει μεγάλο ενδιαφέρον να διερευνηθούν οι δομές και οι κατανομές των διαλυτών σωματιδίων στα διαλύματα. Ο Πίνακας 1.8 δίνει μερικά δεδομένα σχετικά με τις επιδράσεις της αναλυτικής συγκέντρωσης των πυριτικών και της αλκαλικότητας επί της κατανομής των δομικών μονάδων και του μέσου παράγοντα συνδετικότητας (n) στο διάλυμα των πυριτικών. Τα δεδομένα [253] μετρήθηκαν με την μέθοδο NMR και το Q^n [269] χρησιμοποιήθηκε για τον συμβολισμό των δομικών μονάδων ή των πυριτικών ανιόντων. Το Q παριστάνει ένα άτομο πυριτίου που σχηματίζει δεσμούς με τέσσερα άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας ένα τετράεδρο. Ο άνω δείκτης n δείχνει την συνδετικότητα, π. χ. τον αριθμό των άλλων μονάδων Q που προσκολλώνται στο τετράεδρο SiO_4 . Είναι φανερό από αυτά τα δεδομένα ότι για έναν σταθερό λόγο Na/Si ο αριθμός των μονομερών σωματιδίων ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτίου σε αντίθεση με τα υψηλά πολυμερισμένα σωματίδια. Ο μέσος όρος συνδετικότητας (n) για μία μέση δομική μονάδα Q^n , π. χ. ο αριθμός των συνδέσμων $SiOSi$ που εμφανίζονται σε ένα υποθετικό ενδιάμεσο τετράεδρο SiO_4 , δείχνει μία αντίστοιχη αύξηση. Σε σταθερή συγκέντρωση πυριτίου καθώς ο λόγος Na/Si ελαττώνεται σε ένα διάλυμα πυριτικών, τα δεδομένα δείχνουν

μία παρόμοια αύξηση της μέσης συνδετικότητας. Είναι φανερό ότι η συγκέντρωση μίας ατομικής δομικής μονάδας μπορεί να μεγιστοποιηθεί με προηγούμενη επιλογή του λόγου Na/Si. Με βάση την προηγούμενη παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί γιατί η εκλεκτικότητα στην σύνθεση ζεόλιθου είναι ευαίσθητη στην τιμή Na/Si (αντίστοιχα ε την αλκαλικότητα) για το μίγμα της σύνθεσης [261].

Πίνακας I.8

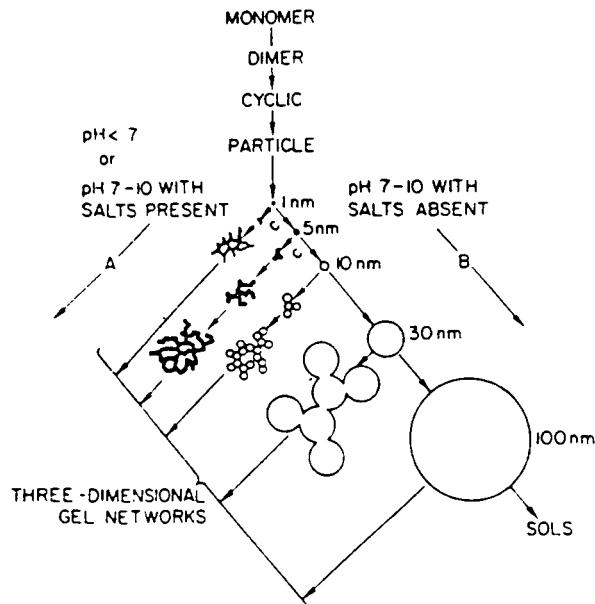
Ποσοτική σωματιδιακή κατανομή (mol % Si) για τις δομικές μονάδες Qⁿ και μέσος όρος συνδετικότητας n σε διαλύματα πυριτικού νατρίου διαφόρων συστάσεων

Na/Si Λόγος	CSiO ₂ [M]	Q ⁰ %	Q ¹ %	Q ² _{cy-3} τριμερείς δακτύλιοι	Q ² %	Q ³ %	Q ⁴ %	\bar{n}
4	0.1	86	14	-	-	-	-	0.14
	0.25	72	18	10	-	-	-	0.38
	1.0	66	23	10	-	-	-	0.43
	1.8	61	24	10	5	-	-	0.54
3	0.1	65	20	15	-	-	-	0.50
	0.9	63	23	10	4	-	-	0.51
	1.7	51	25	20	4	-	-	0.73
	2.0	47	27	20	6	-	-	0.79
2	0.2	50	21	15	14	-	-	0.79
	0.5	38	27	14	21	-	-	0.97
	1.0	34	25	15	25	1	-	1.08
	1.8	33	26	17	22	2	-	1.10
1	1.0	11	20	8	45	16	-	1.74
	3.9	3	14	7	50	26	-	2.06
0.77	1.0	7	12	4	48	29	-	2.03
	3.9	2	8	1	38	43	8	2.47
0.63	1.8	3	8	1	38	42	8	2.44
	3.9	1	6	1	33	49	10	2.61

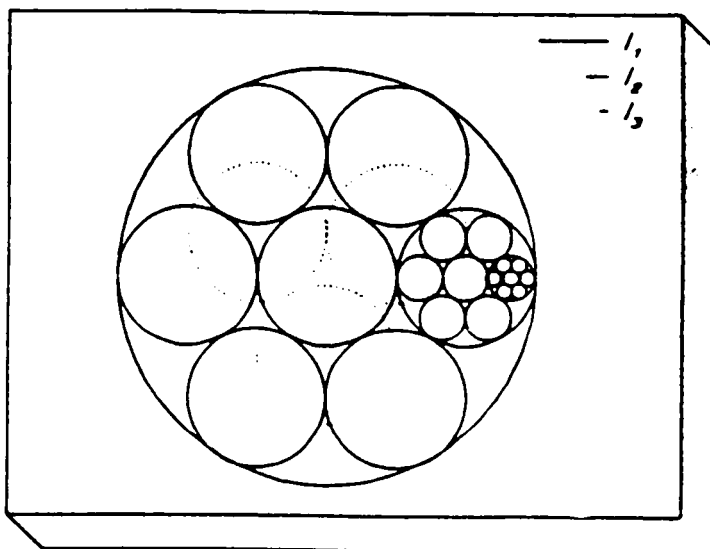


Εικόνα Ι.14. Φάσμα ^{29}Si για (α) διάλυμα πυριτικού TMA και β) πυριτικού TPA, και τα δύο διαλύματα έχουν $C = 1,0 \text{ M}$ και $\text{TAA/Si} = 1,0$ [253].

Είναι καλά γνωστό ότι τα κατιόντα που βρίσκονται σε ένα μίγμα σύνθεσης επηρεάζουν την κατεύθυνση και την ταχύτητα της σύνθεσης των ζεόλιθων. Ιόντα αλκαλίων και τετραακυλαμμωνίου (TAA) χρησιμοποιούνται συνήθως στην σύνθεση των ζεόλιθων. Μελέτες για την σχέση μεταξύ των τύπων των κατιόντων και των σωματιδίων των πυριτικών στα διαλύματα των πυριτικών μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των ρόλων τους στην σύνθεση του ζεόλιθου. Η επίδραση των διάφορων κατιόντων αλκαλίων στην κατάσταση συνδετικότητας Si διερευνήθηκαν από τον McCormick κ.ά., όπως και από άλλους [261, 270-273]. Έχει βρεθεί ότι η κατανομή των πυριτικών ανιόντων κλείνει ελαφρά προς μεγαλύτερα σωματίδια καθώς το κατιόν αλλάζει με την σειρά Li, Na, K, Rb, Cs. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά εξηγήθηκε 1) με τον σχηματισμό ζευγών κατιόντος-ανιόντος, 2) το μέγεθος και την ικανότητα πόλωσης των κατιόντων [261]. Για μικρά ανιόντα, η έκταση του σχηματισμού ζεύγους ιόντων ελαττώνεται με την αύξηση του μεγέθους των κατιόντων. Για μεγάλα κατιόντα, σχηματισμός ζεύγους ιόντων συμβαίνει κατά προτίμηση στα μεγάλα κατιόντα και οφείλεται στην υψηλή ικανότητα πόλωσης



Εικόνα I.15. Συμπεριφορά του πυριτίου κατά τον πολυμερισμό. Σε βασικό διάλυμα (B) τα σωματίδια στο διάλυμα αναπτύσσονται σε μέγεθος με την ελάττωση σε αριθμό. Σε όξινο διάλυμα ή με την παρουσία φλοκωδών αλάτων (A), τα σωματίδια αθροίζονται σε τρισδιάστατα δίκτυα και σχηματίζουν πηκτές [279]. (από το βιβλίο του Iler, σελ.174)



Εικόνα I.16. Προσδιοριστέα δομή που οικοδομείται από σφαιρικά σωματίδια. Κάθε σφαίρα αποτελείται από 13 σφαίρες, διαμέτρου του ενός τρίτου της διαμέτρου της μεγάλης σφαίρας (δείχνονται μόνον τέσσερις επαναλήψεις) [283].

αυτών των κατιόντων. Αντίθετα με τα κατιόντα αλκαλίων, τα TAA κατιόντα βρέθηκε ότι εμφανίζουν εξειδικευμένες επιδράσεις σχηματισμού δομής στα πυριτικά ανιόντα που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα πυριτικού TAA. Για παράδειγμα, πυκνά διαλύματα TMA πυριτικών με $TMA/Si = 0,6-2,0$ περιέχουν κυρίως τα κυβικά οκταμερή πυριτικά ανιόντα [274-275], τα οποία δίνουν οξεία και έντονη κορυφή σε $-98,4$ έως $-98,7$ ppm στο φάσμα ^{29}Si NMR (Εικόνα I.14). Με αυξανόμενη αντικατάσταση των TMA κατιόντων έναντι των ιόντων νατρίου τα κυβικά οκταμερή πυριτικά ανιόντα ελαττώνονται σημαντικά και σχηματίζεται ένα πολύπλοκο μίγμα από πυριτικά ανιόντα [275]. Σε πυκνά διαλύματα πυριτικού τετρααιθυλαμμωνίου (TEA) με $TEA/Si = 0,8-3,7$, τα πρισματικά εξαμερή ανιόντα είναι τα κυρίαρχα πυριτικά σωματίδια [274]. Σε πυκνά διαλύματα πυριτικού τετραπροπυλαμμωνίου (TPA) και τετραβουτυλαμμωνίου (TBA) με $TAA/Si = 0,6-4,0$, δεν βρέθηκε να υπάρχει προτίμηση για το είδος των πυριτικών σωματιδίων. Στα διαλύματα πυριτικού TPA (Εικόνα I.14) και TBA [274] σε σύγκριση με τα διαλύματα πυριτικού νατρίου, η ελαφρά αύξηση των σχετικών εντάσεων των αντίστοιχων κορυφών δείχνει μία ασθενή προτίμηση για κυκλικά τριμερή και πρισματικά εξαμερή πυριτικά σωματίδια.

Η δραστηριότητα των πυριτικών ανιόντων μπορεί να προσδιοριστεί από την ταχύτητα ανταλλαγής Si μεταξύ των ανιόντων στα πυριτικά διαλύματα [261]. Έχουν γίνει προσπάθειες να εκτιμηθούν οι ταχύτητες ανταλλαγής Si από ανάλυση των φασματικών γραμμών του φάσματος ^{29}Si NMR. Τόσο τα είδη κατιόντων όσο και η θερμοκρασία επηρεάζουν την ταχύτητα ανταλλαγής [276-277]. Ο Knight κ.ά. [278] δημοσίευσαν ότι ο μηχανισμός της ανταλλαγής Si περιλαμβάνει έξι απλά στάδια στην πορεία της ανταλλαγής: τέσσερα είναι διαμοριακά - συμπεριλαμβάνοντας το μονομερές ανιόν: σχηματισμός και διαχωρισμός του διμερούς, σχηματισμός και διαχωρισμός του γραμμικού τριμερούς, σχηματισμός και διαχωρισμός του γραμμικού τετραμερούς και σχηματισμός και διαχωρισμός του υποκατεστημένου κυκλικού τριμερούς. Τα υπόλοιπα δύο στάδια είναι ενδομοριακά - συμπεριλαμβάνοντας αντιδράσεις ανοίγματος του δακτυλίου και κλεισίματος του δακτυλίου του κυκλικού τριμερούς και μία εσωτερική επαναδιευθέτηση του δικυκλικού πενταμερούς.

Ενώ τα πυριτικά ανιόντα είναι τα κυρίαρχα σωματίδια που περιέχουν πυρίτιο σε υψηλό pH και χαμηλές συγκεντρώσεις πυριτικών, κολλοειδή σωματίδια πυριτίου και ακόμη πηκτή πυριτίου μπορούν να σχηματιστούν καθώς το pH ελαττώνεται ή η συγκέντρωση πυριτίου αυξάνεται [279]. Η παρουσία κολλοειδούς πυριτίου αναμένεται να μεταβάλλει την κατανομή των ανιόντων πυριτίου στη γειτονική περιοχή του κολλοειδούς διαλύματος. Για παράδειγμα μπορεί να εμφανιστεί σε μερικά συστήματα υψηλότερη συγκέντρωση διαλυτού πυριτίου στην διεπιφάνεια των κολλοειδών

σωματιδίων, σχετικά με εκείνη στον όγκο του διαλύματος, που αναμένεται να παράγει μία υψηλότερη συγκέντρωση ολιγομερών σωματιδίων [279]. Επειδή τα ολιγομερή σωματίδια υποτίθεται ότι είναι σημαντικά στον σχηματισμό του πυρήνα, η πυρήνωση θα συμβαίνει κατά προτίμηση στην οριακή στιβάδα κοντά στα κολλοειδή σωματίδια. Απευθείας μαρτυρία για αυτό το σενάριο έχει δημοσιευθεί πρόσφατα από τον Ginter κ.ά. [280].

Επειδή η περισσότερο γνωστή συμπεριφορά του διαλύματος πυριτικού οξέος είναι ότι αυξάνει το ιξώδες και τελικά σχηματίζει πηκτή, ο πολυμερισμός του θεωρείται γενικά ότι είναι μία διαδικασία άθροισης ή ένας πολυμερισμός με τον οποίο οι μικρότερες μοριακές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους σε μεγαλύτερες. Μία θεωρία υποστηρίζει ότι το μονομερές $\text{Si}(\text{OH})_4$ πολυμερίζεται σε αλυσίδες σιλοξανίου οι οποίες μετά διακλαδώνονται και συνδέονται σταυρωτά όπως σε πολλά οργανικά πολυμερή. Παρόλα αυτά η θεωρία αυτή δεν θεωρείται σωστή σήμερα [254, 279]. Ο Carmen [281] πρώτος πρότεινε τρία στάδια στον πολυμερισμό:

- 1) Πολυμερισμός του μονομερούς προς σχηματισμό πολυμερών σωματιδίων
- 2) Ανάπτυξη πολυμερών σωματιδίων
- 3) Σύνδεση των πολυμερών σωματιδίων μεταξύ τους σε διακλαδισμένες αλυσίδες, και μετά σε δίκτυα, που τελικά επεκτείνονται σε όλο το υγρό μέσο και παχαίνουν προς σχηματισμό πηκτής.

Ο Iler [282] σχηματικά παρουσίασε τα επιτυχή βήματα του πολυμερισμού από το μονομερές σε μεγάλα σωματίδια και πηκτές ή σκόνες (Εικόνα I.15). Ο Wijnen κ.ά. [283] χρησιμοποίησε την τεχνική περίθλασης ακτίνων X και εφάρμοσε την θεωρία των fractal για να μελετήσει τον σχηματισμό της πηκτής πυριτίου με λεπτομέρειες (Εικόνα I.16). Η μάζα της άρτι σχηματισθείσας δομής εξαρτάται από τον αριθμό των υπολογιστικών διαδοχικών προσεγγίσεων. Σε αντίθεση με την συνήθη τρίτης δύναμης εξάρτηση της μάζας από το μέγεθος του αντικειμένου παρατηρείται μία χαμηλότερης ισχύος εξάρτηση της μάζας τώρα, $\log(13)/\log(3) = 2,33$, όπου κάθε αύξηση της δομής κατά ένα παράγοντα τρία έχει αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής μάζας κατά ένα παράγοντα 13 (αντί 27). Από τα πειραματικά δεδομένα οι πρωτοταγείς δομικές μονάδες $r_0 = 3$ nm και η διάσταση $D = 2,25$ βρέθηκαν από ένα εικονικό άθροισμα μεγέθους $R = 250$ nm. Η μετρηθείσα D τιμή συμφωνεί καλά με την θεωρητική τιμή D των σωματιδίων.

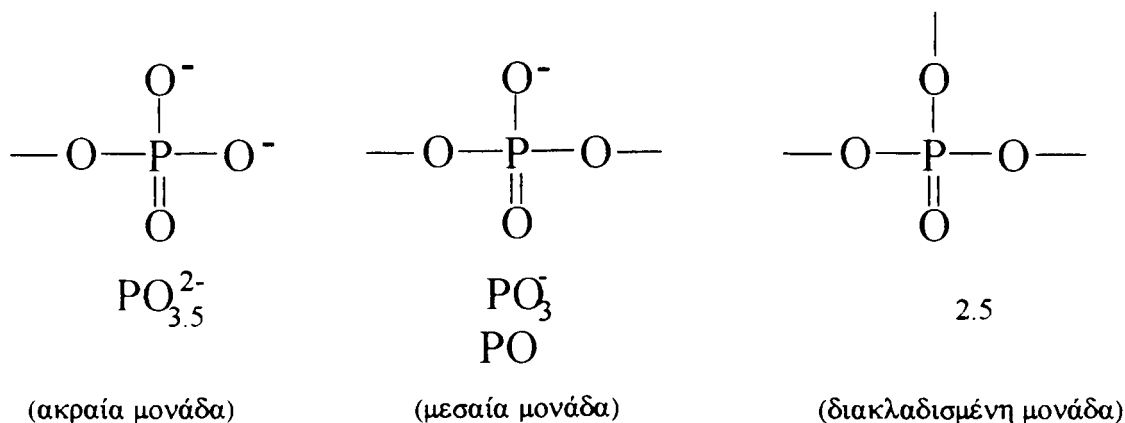
I.2.4. Διάλυμα φωσφορικών

Το ορθοφωσφορικό οξύ (H_3PO_4 , συνήθως 85% κ.β. σιροπιώδες οξύ), που κοινά καλείται φωσφορικό οξύ, χρησιμοποιείται συνήθως σαν πηγή P στην σύνθεση μοριακών ηθμών που βασίζονται στο AlPO_4 . Αυτό το οξύ είναι τριβασικό [284]: σε 25

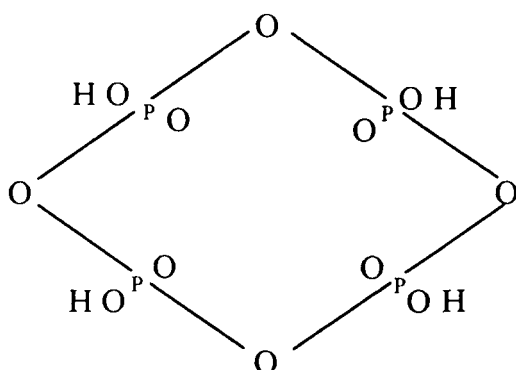
$^{\circ}\text{C}$, $pK_1 = 2,15$, $pK_2 = 7,1$, $pK_3 \sim 12,4$. Το καθαρό οξύ και οι ένυδρες κρυσταλλικές μορφές του έχουν τετραεδρικές ομάδες PO_4 που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου. Σε αραιά υδατικά διαλύματα, τα τετραεδρικά φωσφορικά ανιόντα συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου περισσότερο με μόρια νερού παρά με άλλα φωσφορικά ανιόντα. Σε όλα τα ορθοφωσφορικά άλατα μετάλλων των αλκαλίων και μετάλλων αλκαλικών γαιών υπάρχουν διακεκριμένες σχεδόν κανονικές τετραεδρικές μονάδες PO_4 στις οποίες ο δεσμός P-O βρίσκεται συνήθως στην περιοχή 153 ± 3 pm και η γωνία O-P-O στην περιοχή $109 \pm 5^{\circ}$. Οι δεσμοί υδρογόνου και η αλληλεπίδραση M-O συχνά δημιουργούν σημαντικές αποκλίσεις από ένα καθαρά ιονικό πλέγμα. Αυτή η τάση επεκτείνεται και στα ορθοφωσφορικά τρισθενών στοιχείων $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (M = B, Al, Ga, Cr, Mn, Fe) τα οποία έχουν δομές που σχετίζονται στενά με τις πολυμορφικές του πυριτίου.

Επειδή το ορθοφωσφορικό οξύ και τα φωσφορικά ιόντα της Ομάδας I είναι πολύ διαλυτά, σχηματίζουν σύμπλοκα με πολλά μεταλλοίοντα στοιχείων μετάπτωσης. Είναι χαρακτηριστική η καταβύθιση αδιάλυτων φωσφορικών από πυκνό όξινο διάλυμα (3-6 M HNO_3) για τετρασθενή κατιόντα όπως είναι αυτά του Ce, Th, Zr, U, Pu, κ.λ.π. Τα φωσφορικά του B, Al, Zr, κ.λ.π. είναι επίσης αδιάλυτα και έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία σαν καταλύτες για διάφορες αντιδράσεις [285] πολύ πριν την ανακάλυψη των μοριακών ηθμών που βασίζονται στο AlPO_4 . Η χημική φύση των φωσφορικών (όπως είναι ο τρόπος ένταξης, η τάση να σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα με Al, B, κ.λ.π.) δίνει τα εχέγγυα για την ύπαρξη των AlPO_4 δομών με την μορφή μοριακών ηθμών. Για τις ειδικές πορώδεις δομές των φωσφορικών στους μοριακούς ηθμούς των AlPO_4 , τα δομοτέκτονα μόρια παίζουν ένα ρόλο κλειδί και αυτό θα συζητηθεί αργότερα.

Μία από τις ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες είναι ότι τα φωσφορικά ανιόντα μπορούν να συμπυκνωθούν και να σχηματίσουν φωσφορικά που περιέχουν περισσότερα από ένα άτομα P και εμφανίζουν δεσμούς P-O-P. Συμπυκνωμένα φωσφορικά παρασκευάζονται συνήθως με αρκετές μεθόδους όπως αφυδάτωση των ορθοφωσφορικών κάτω από διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας ($300-1200$ $^{\circ}\text{C}$) , ενυδάτωση των αφυδατωμένων σωματιδίων, και χημική αφυδάτωση χρησιμοποιώντας καρβοδιιμίδια σε διαλύτες όπως διμέθυλοσουλφοξείδιο ή τετραμέθυλουρία [286-287]. Η παρασκευαστική μέθοδος και η πηγή φωσφορικών καθορίζουν το είδος των συμπυκνωμένων φωσφορικών τα οποία μπορεί να είναι: (1) αλυσίδας ή πολυφωσφορικά, που περιέχουν δύο με δέκα άτομα P, (2) απλού δακτυλίου μεταφωσφορικά, που περιέχουν τρία με δέκα ή περισσότερα άτομα φωσφόρου, (3) απείρου αλυσίδας μεταφωσφορικά, (4) υπερφωσφορικά τα οποία έχουν διακλαδισμένες μονάδες. Υπάρχουν τρεις κύριες δομικές μονάδες στα συμπυκνωμένα



Εικόνα I.17. Διάγραμμα των τριών διμικών μονάδων στα συμπυκνωμένα φωσφορικά.



Εικόνα I.18. Διάγραμμα του τετραμεταφωσφορικού οξέος.

φωσφορικά: η τελική μονάδα, η μεσαία μονάδα και η διακλαδισμένη μονάδα, βλέπε Εικόνα I.17. Αυτές οι δομικές μονάδες δεν διακρίνονται μόνον χημικά - για παράδειγμα τα διακλαδισμένα σημεία προσβάλλονται γρήγορα από νερό - αλλά επίσης από φάσμα ^{31}P NMR. Τα συμπυκνωμένα φωσφορικά σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με πολλά μέταλλα. Τα φωσφορικά με αλυσίδα χρησιμοποιούνται σαν αποτελεσματικοί αποσκληρυντές νερού και απορρυπαντικά. Η χρήση αυτών ως απορρυπαντικά έχει δημιουργήσει περιβαλλοντικό πρόβλημα επειδή τα απόνερα που περιέχουν φωσφορικά και που ενεργούν σαν θρεπτικά υλικά για τα φύκια αυξάνουν τον ευτροφισμό στα νερά των λιμνών [288]. Τα φωσφορικά μπορούν να απομακρυνθούν από τα νερά υπονόμων ύστερα από καταβύθιση με θειικό αργίλιο και θειικό σίδηρο (III) σε $\text{pH} = 5$ έως 6. Τα συμπυκνωμένα φωσφορικά δεν είναι ενδεδειγμένα για την σύνθεση γνωστών υλικών ζεολιθικής δομής, επειδή ο

σχηματισμός τους δεν ευνοείται κάτω από τις αντίστοιχες συνθήκες ζεολιθικής σύνθεσης. Έχουν όμως την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σαν μεγαλύτερες δομικές μονάδες ώστε να δημιουργήσουν έναν νέο τύπο μοριακών ηθμών. Για παράδειγμα, με την παρουσία δομοτεκτόνων οργανικών μορίων και κάτω από προκαθορισμένες συνθήκες σύνθεσης, τα συμπυκνωμένα φωσφορικά ή το συμπυκνωμένο φωσφορικό οξύ (για παράδειγμα το τετραφωσφορικό οξύ, βλέπε Εικόνα I.18) σε αντίθεση με το ορθοφωσφορικό οξύ όπου τα PO_4 είναι οι δομικές μονάδες, μπορούν να αντιδράσουν με $Al(III)$ για να σχηματίσουν νέα υλικά για μοριακούς ηθμούς.

I.2.5. Αργιλιοπυριτικό διάλυμα και πηκτή

Όταν αναμιγνύεται υδατικό αλκαλικό διάλυμα αργιλικών με αλκαλικό διάλυμα πυριτικών ή κολλοειδές διάλυμα πυριτίου συμβαίνει συνήθως καταβύθιση στην οποία κρίνονται μία υδατική φάση και μία φάση πηκτής [289]. Αυτό δεν είναι γενικός κανόνας ιδίως όταν το διάλυμα αλκάλειος είναι αρκετά ισχυρό και ο όγκος του αρκετά μεγάλος ενώ οι ποσότητες του πυριτίου και αργιλίου διατηρούνται μικρές, οπότε ο σχηματισμός πηκτής μπορεί να αποφευχθεί και η καταβύθιση του ζεόλιθου μπορεί να συμβεί από φαινομενικά διαυγή διαλύματα [290]. Σε μερικές περιπτώσεις πριν σχηματιστεί ο ζεόλιθος, σχηματίζεται η πηκτή από αρχικά διαυγή διαλύματα [291]. Παρόλα αυτά, η συνήθης συμπεριφορά είναι σχηματισμός πηκτής αρχικά που οφείλεται σε μία ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών. Αυτή η αλληλεπίδραση έχει διευκρινιστεί από τον Guth κ.ά. [292] με την φασματοσκοπία laser-Raman για αλκαλικά διαλύματα αργιλικών προ και μετά την προσθήκη αλκαλικών διαλυμάτων πυριτικών [292]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη πυριτικών ελαττώνει τα ιόντα $Al(OH)_4^-$ γεγονός που οφείλεται στην συσσωμάτωση προς αργιλιοπυριτικά ανιόντα. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων σωματιδίων Si και Al διατηρήθηκαν χαμηλότερα από 0,02 M κάτω από αλκαλικές συνθήκες στις οποίες αποφεύγεται ο σχηματισμός πηκτής [292].

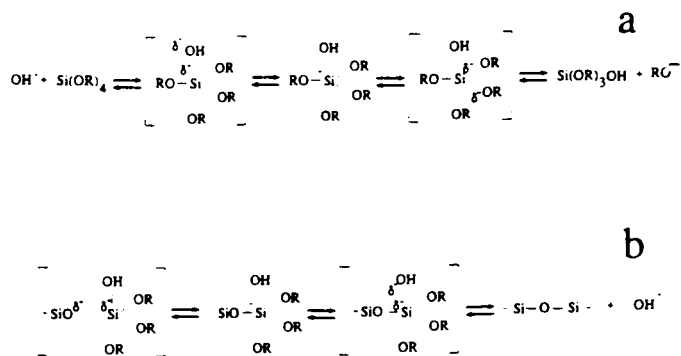
Όταν καταβυθίζονται πηκτές σαν αποτέλεσμα της ανάμιξης διαλύματος αργιλικού νατρίου και πυριτικού νατρίου ή πηκτή πυριτίου σε ποσότητες κανονικές για την σύνθεση του ζεόλιθου, η φάση της πηκτής συνήθως συσσωρεύει κατά προτίμηση το αργίλιο και έτσι ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 είναι συχνά πολύ μεγαλύτερος στο διάλυμα απ' ότι στην πηκτή [293]. Αυτό υποθέτει ότι ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 στα πρόδρομα αργιλιοπυριτικά ανιόντα που αποκαλούνται "διαλυτά ανιόντα" μπορεί επίσης να είναι μικρός εάν αυτά τα ανιόντα με συμπύκνωση και πολυμερισμό σχηματίζουν την πηκτή [289].

Παρόλο που οι αργιλιοπυριτικές πηκτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως δεν εμφανίζουν μακροκρυσταλλική τάξη όπως φαίνεται από την απουσία XRD κορυφών σε μικρές γωνίες θ , ο αριθμός ένταξης τέσσερα για το Al έχει αξιοσημείωτο ενδιαφέρον. Η φασματοσκοπία φωσφορισμού [294] και η περίθλαση ακτίνων X [295-296] έχουν χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση αυτής της άποψης. Το συμπέρασμα από την μελέτη τέτοιων πηκτών ήταν ότι αυτές συνιστούν δίκτυα αργιλιοπυριτικών στα οποία το Al έχει τετραεδρική ένταξη με οξυγόνο μόνον σε αρκετά αλκαλικές συνθήκες. Σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον δεν βρέθηκε τετραεδρικά ενταγμένο Al. Το αλκαλικό διάλυμα που απαιτείται για να δώσει ένα τετραεδρικό δίκτυο μπορεί να είναι είτε διάλυμα NaOH είτε διάλυμα NH_4OH με την προϋπόθεση ότι το διάλυμα της βάσης να είναι της αυτής αλκαλικής ισχύος του αντίστοιχου αμμωνιακού που χρησιμοποιείται για την σύνθεση [294]. Αυτές οι συμπεριφορές στον αριθμό ένταξης είναι όμοιες με αυτές του Al στα διαλύματα αργιλικών χωρίς την παρουσία Si.

1.2.6. Αλκαλικότητα

Το pH του αλκαλικού διαλύματος της σύνθεσης, το οποίο γενικά κυμαίνεται μεταξύ 8 και 12, είναι υψίστης σημασίας για τον σχηματισμό του ζεόλιθου καθώς τα υδροξυλιόντα εκπληρώνουν τον κρίσιμο ρόλο του αντιδραστηρίου ορυκτοποίησης [107]. Ο ρόλος αυτού του αντιδραστηρίου είναι να φέρει τα οξείδια του Al και Si μέσα στο διάλυμα με επαρκή ταχύτητα. Τα διαλυτά και χρήσιμα πρόδρομα σωματίδια έχουν T-άτομα σε τετραεδρική ένταξη και περιέχουν συμπυκνώσιμους υποκαταστάτες [297]. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μία κατάσταση υπερκορεσμού η οποία κάνει δυνατή την πυρήνωση και την ανάπτυξη του κρυστάλλου [101, 297]. Γενικά, ένα αυξημένο pH θα επιταχύνει την ανάπτυξη του κρυστάλλου, θα ελαττώσει την περίοδο επαγωγής πριν τον σχηματισμό βιώσιμων πυρήνων λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων [101].

Η διαλυτοποίηση της πηκτής που επιταχύνεται από την παρουσία υδροξυλιόντων προχωράει μέσω ενός πυρηνόφιλου μηχανισμού SN_2 όπου ο αριθμός ένταξης πέντε για το Si στην μεταβατική κατάσταση θα εξασθενήσει τους δεσμούς σιλοξανίου [298]. Αυτός ο μηχανισμός υδρόλυσης παρίσταται στην Εικόνα 1α (Εικόνα I.19). Η συμπύκνωση συμβαίνει μέσω της δράσης μίας νουκλεόφιλης αποπρωτονιωμένης ομάδας σιλανόλης πάνω σε ουδέτερα σωματίδια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1β (Εικόνα I.19) [298]. Αυτή η αντίδραση εξηγεί την αλλαγή στο pH κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης του ζεόλιθου από αργιλιοπυριτικές πηκτές [139, 299]. Είναι ακόμη δυνατόν να χρησιμοποιηθεί αυτή η αλλαγή σαν μία απλή και γρήγορη μέθοδος για την παρακολούθηση της πορείας της κρυστάλλωσης [299].



Εικόνα I.19. Εικόνα της υδρόλυσης και του μηχανισμού της αντίδρασης συμπύκνωσης των πυριτικών σωματιδίων [298].

Μία άλλη επίδραση της αλκαλικότητας των αργιλιοπυριτικών πηκτών είναι ότι επηρεάζουν τον λόγο Si/Al του κρυσταλλικού προϊόντος. Ο μέσος όρος του λόγου Si/Al του πλέγματος δείχνει μία τάση να ελαττώνεται με την αύξηση του pH της υδροπηκτικής της σύνθεσης [101, 297]. Αυτό εξηγείται με ένα μηχανισμό συμπύκνωσης ο οποίος περιλαμβάνει ομάδες Si-O⁻ και/ή Si-OH. Ένα αυξανόμενο pH θα ελαττώσει την ικανότητα των σωματιδίων του Si να συμπυκνώνονται διά μέσου μίας αυξανόμενης αποπρωτονίωσης. Εντός της περιοχής των αποτελεσματικών συνθηκών σύνθεσης, μία αλλαγή στο pH δεν παρεμποδίζει τον τύπο των σωματιδίων του Al που υπάρχουν, καθώς τα Al(OH)₄⁻ είναι σχεδόν αποκλειστικά τα υπάρχοντα σωματίδια του Al στα αλκαλικά διαλύματα. Η πιθανότητα να συμπυκνωθούν σωματίδια πυριτίου με σωματίδια Al σε σύγκριση με άλλα σωματίδια Si αυξάνεται με την αύξηση του pH [101, 297]. Στους ζεόλιθους τύπου φαουγιαζίτη, οι πολύ αργές ταχύτητες αύξησης μήκους κρυστάλλων για τους πυριτικούς πολυτύπους (από ανόργανες υδροπηκτές) θέτουν ένα ανώτερο όριο στους λόγους Si/Al του πλέγματος για κρυστάλλους που σχηματίζονται σε ένα λογικό χρονικό διάστημα [102]. Το χαμηλότερο όριο για τον λόγο Si/Al στο πλέγμα είναι 1, καθώς ο σχηματισμός δεσμών Al-O-Al αποφεύγεται στην σύνθεση των ζεόλιθων σύμφωνα με τον κανόνα του Lowenstein [117].

I.2.7. Δομοτέκτονα μόρια (σωματίδια που κατευθύνουν την δομή και προσδιορίζουν την σύσταση)

Τα δομοτέκτονα μόρια ή τα σωματίδια που κατευθύνουν την δομή είναι αντιδραστήρια τα οποία σύμφωνα με κινητικούς και θερμοδυναμικούς όρους

συνεισφέρουν στον σχηματισμό του πλέγματος του ζεόλιθου κατά την διάρκεια της διεργασίας σχηματισμού ζεόλιθου με 1) επίδραση στην διεργασία σχηματισμού πηκτής και/ή πυρήνα δηλαδή οι μονάδες TO_4 οργανώνονται σε μία ιδιαίτερη γεωμετρία γύρω από τα δομοτέκτονα μόρια και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρέχουν πρόδρομα σωματίδια για περαιτέρω πυρήνωση ή ανάπτυξη του κρυστάλλου [300, 301], 2) ελάττωση του χημικού δυναμικού του πλέγματος που σχηματίστηκε με την έγκλειση δομοτέκτονος μορίου κατά την διάρκεια της σύνθεσης του ζεόλιθου [302]. Αυτή η έγκλειση δομοτέκτονος μορίου συνεισφέρει στην σταθερότητα με πρόσθετες αλληλεπιδράσεις (δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικές και διασποράς τύπου London) και περαιτέρω ελέγχει τον σχηματισμό μίας ιδιαίτερης τοπολογίας δια μέσου της γεωμετρίας του (σχήμα και μέγεθος) [297]. Υπάρχει μαρτυρία ότι αλλαγές στην πυκνότητα του κατιόντος που προκλήθηκαν από τις γεωμετρικές ή φυσικές ιδιότητες του δομοτέκτονος μορίου ανακλώνται στην χημική σύσταση (λόγος Si/Al στον σκελετό) μίας δεδομένης τοπολογίας [107].

Δεν είναι δυνατόν να προκαθορίσουμε ποιό δομοτέκτον μόριο απαιτείται για σύνθεση μίας δεδομένης δομής και σύστασης [107]. Παρόλα αυτά για την επιλογή δομοτέκτονος μορίου υπάρχουν μερικά γενικά κριτήρια που λαμβάνουν υπόψη την δομοτέκτονα ικανότητα των μορίων στην σύνθεση των ζεόλιθων, όπως είναι η διαλυτότητα στο διάλυμα, η σταθερότητα στις συνθήκες σύνθεσης, η συμβατότητα στην στερεοχημική παρεμπόδιση, η πιθανή σταθεροποίηση του σκελετού [107, 139, 297]. Η δυνατότητα να απομακρυνθεί το δομοτέκτον μόριο χωρίς την καταστροφή του σκελετού μπορεί να είναι ένα σπουδαίο πρακτικό αποτέλεσμα [297].

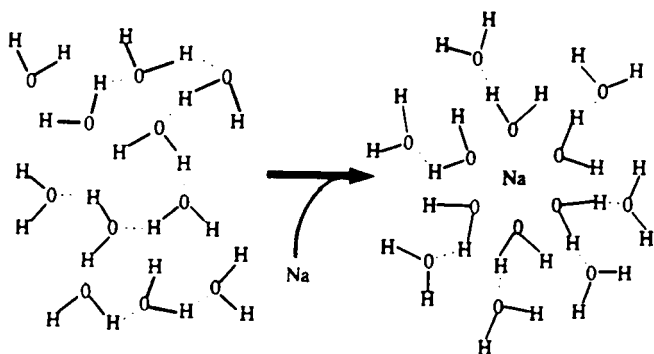
Τα ουδέτερα δομοτέκτονα μόρια είναι ικανά να κατευθύνουν την δομή και την σύσταση εξίσου καλά με τα κατιόντα ή τα ζεύγη ιόντων . Κάθε ένας από αυτούς τους τρεις τύπους μπορεί να είναι οργανικής ή ανόργανης φύσης [107].

1.2.7a Φορτισμένα μόρια

Μεταξύ των σωματιδίων που κατευθύνουν την δομή, τα κατιόντα κατέχουν σημαντική θέση στην σύνθεση των ζεόλιθων καθώς αυτά τα σωματίδια δεν ενεργούν μόνον σαν αντιδραστήρια που κατευθύνουν την δομή αλλά επίσης επηρεάζουν την ταχύτητα της σύνθεσης του ζεόλιθου [102, 139, 261]. Τα ανόργανα κατιόντα χρησιμοποιήθηκαν εξίσου καλά με τα οργανικά κατιόντα και περιλαμβάνουν σωματίδια όπως είναι τα Na^+ , Li^+ , Cs^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , κατιόντα τέτρα άλκυλ-αμμωνίου (TMA^+ , TEA^+ , TPA^+ , διυδροξυ- αίθυλο-διμέθυλοαμμώνιο κ.λ.π.), διάλκυλο και τριάλκυλο αμίνες, ενώσεις φωσφονίου κ.λ.π. [101,106, 298]. Μία ειδική περίπτωση είναι οι ενώσεις του τύπου crown-ethers καθώς αυτά τα ουδέτερα μόρια

σχηματίζουν φορτισμένα σωματίδια ύστερα από συμπλοκοποίηση με ένα μεταλλοκατιόν αλκάλειου στην κεντρική κοιλότητα [139, 297].

Σύμφωνα με την προσέγγιση της εκτεταμένης δομικής μονάδας του Vaughan [106] η φύση των προϊόντων τα οποία κρυσταλλώνονται από αργιλοπυριτικές πηκτές εξαρτάται από το είδος των πρωταρχικών (Na^+ ή K^+) και δευτερευόντων κατιόντων. Τα πρώτα ελέγχουν τον σχηματισμό των "εκτεταμένων δομών" ενώ τα τελευταία επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο αυτές οι "εκτεταμένες δομές" συμπυκνώνονται. Εάν το πρωταρχικό κατιόν που χρησιμοποιήθηκε είναι το νάτριο, τότε παράγονται διαστρωματικές δομές (π.χ. στους FAU, EMT, που αποτελούνται από φύλλα FAU, MAZ και στους ECR-1 και MOR, που αποτελούνται από φύλλα MAZ), ενώ στο σύστημα καλίου αργιλοπυριτικών υπερισχύουν οι δομές με μορφή στήλης (LTL, ERI και OFF που αποτελούνται από στήλες τύπου LTL).



Εικόνα 1.20. Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης ενός κατιόντος νατρίου που συμβάλλει στην κατασκευή της δομής και μορίων νερού (οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τους δεσμούς υδρογόνου).

Σε υδατικά διαλύματα, τα κατιόντα είναι γνωστό ότι επηρεάζουν την τάξη των μορίων του νερού. Με βάση αυτή την επίδραση τα κατιόντα μπορούν να υποδιαιρεθούν σε εκείνα που συμβάλλουν στην κατασκευή της δομής και σε εκείνα που συμβάλλουν στην καταστροφή της δομής του νερού [261, 279, 300]. Τα κατιόντα που συμβάλλουν στην κατασκευή της δομής είναι μικρά κατιόντα όπως το Na^+ και το Li^+ τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά με μόρια νερού λόγω της υψηλής πυκνότητας φορτίου τους. Σαν αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης οι δεσμοί υδρογόνου του νερού σπάζουν και τα μόρια νερού επαναδιοργανώνονται γύρω από τα κατιόντα [300]. Η αλληλεπίδραση ($\text{M}^+ \cdots \text{O}$) αυξάνει την τάση σχηματισμού ενός μεταβατικού δικτύου [261]. Αυτή η αλληλεπίδραση νερού-κατιόντος φαίνεται

σηματικά στην Εικόνα I.20. Η πρώτη σφαίρα ενυδάτωσης με έξι μόρια νερού γύρω από το νάτριο (Εικόνα I.20) έχει οκταεδρική διαμόρφωση. Τα κατιόντα που συμβάλλουν στην καταστροφή της δομής είναι τα μεγάλα κατιόντα όπως NH_4^+ , K^+ και Rb^+ τα οποία αλληλεπιδρούν επίσης με τα μόρια του νερού και σπάζουν τους δεσμούς υδρογόνου. Η αλληλεπίδραση αυτών των μεγάλων κατιόντων με τα μόρια νερού δεν είναι τόσο ισχυρή ώστε να σχηματίζουν ένα οργανωμένο συσσωρεύμα νερού [300]. (τα μεγάλα κατιόντα δεν μπορούν να εφαρμόσουν καλά στα δίκτυα νερού [261]). Έτσι αυτά τα κατιόντα είναι γνωστά για το ότι σπάζουν την δομή του νερού [300].

Την ιδιότητα της καταστροφής της δομής των μορίων του νερού δεν έχουν όλα τα μεγάλα κατιόντα. Κατιόντα όπως τα ιόντα τετρααλκυλαμμωνίου είναι μεγάλα αλλά φαίνεται να οργανώνουν την δομή νερού [261, 300, 303]. Ο υδρόφοβος χαρακτήρας των άλκυλο αλυσίδων ίσως είναι υπεύθυνος για το αποτέλεσμα της οργάνωσης των μορίων του νερού. Έτσι κοντά στις υδρόφοβες αλυσίδες ελαττώνεται ο βαθμός διάρρηξης του δικτύου νερού (δυναμικά δίκτυα) και αυτό σταθεροποιεί την δομή του δικτύου κοντά στην άλκυλο αλυσίδα που περιέχει κατιόν [261]. Με αυτό τον τρόπο τα κατιόντα έχουν την τάση να απομονώνονται και να περιβάλλονται με πολλά (οργανωμένα) μόρια νερού [261, 298, 300].

Αυτά τα οργανωμένα μόρια νερού που περιβάλλουν τα κατιόντα μπορούν να αντικατασταθούν μερικώς από τετράεδρα πυριτικών και αργιλικών (το οξυγόνο των πυριτικών αντικαθιστά το οξυγόνο του νερού) και με αυτόν τον τρόπο συνεισφέρουν στον σχηματισμό δομών με κλωβούς [261, 298]. Ένα παράδειγμα σχηματισμού κλωβού από κατιόντα είναι ο σχηματισμός σοδαλίτη χρησιμοποιώντας κατιόντα TMA^+ [304]. Ο εκλεκτικός σχηματισμός (σταθεροποίηση) ειδικευμένων πυριτικών σωματιδιακών μορφών σε διαλύματα πυριτικών που περιέχουν τεταρτοταγή ιόντα αμμωνίου (π.χ. κυβικό οκταμερές σε χαμηλές θερμοκρασίες) μπορεί να παρεμποδιστεί από την παρουσία μεταλλοίωντων αλκάλων [303]. Η διασαλευθείσα αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών κατιόντων και των μορίων νερού με ενυδάτωση των αλκαλιμετάλλων πρέπει να είναι υπεύθυνη για αυτή την παρεμπόδιση [303].

Ο McCormick κ.ά. [270] πρότεινε μία διαφορετική επίδραση των κατιόντων. Χρησιμοποιώντας ^{29}Si NMR παρατήρησαν μία ποσοτική αύξηση των δομών με κλωβούς για τα διαλύματα πυριτικών που περιέχουν αλκαλιμέταλλο όταν αυξάνεται το μέγεθος του κατιόντος. Καθώς για έναν καθορισμένο σταθερό λόγο πυριτικού/αργιλικών οι αλλαγές στην αλκαλικότητα του μίγματος είναι μηδαμινές χρησιμοποιώντας κατιόντα αλκαλίων με διαφορετικά μεγέθη, αυτό το αποτέλεσμα αποδόθηκε σε αλληλεπιδράσεις κατιόντος-ανιόντος. Αυτή η αλληλεπίδραση επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία NMR με εξέταση της επίδρασης

που έχει στην χημική μετατόπιση στον χρόνο χαλάρωσης του spin των αλκάλων με μεγαλύτερα κατιόντα. Σε τέτοια διαλύματα οι μεγαλύτερες πυριτικές δομές αλληλεπιδρούν περισσότερο εκλεκτικά με μεγαλύτερα κατιόντα. Ο εκλεκτικός σχηματισμός ζεύγους κατιόντος-ανιόντος πιστεύεται ότι προκαλεί μία σταθεροποίηση των ειδικών πυριτικών σωματιδιακών μορφών και αυτή κατευθύνει την σύνθεση του ζεόλιθου [261, 270].

I.2.7β Ουδέτερα μόρια

Ένα πολύ σπουδαίο μόριο σε αυτή την κατηγορία των σωματιδίων που ενεργούν σαν δομοτέκτονα μόρια είναι αναμφίβολα το μόριο νερού. Τα μόρια του νερού βοηθούν τον σχηματισμό μίας ζεολιθικής δομής κατά την διάρκεια της ανάπτυξης του κρυστάλλου γεμίζοντας το μικροπορώδες σύστημα (μόριο στεγαστής) και σταθεροποιώντας τα πορώδη πλέγματα πέραν της δομοτέκτονος ιδιότητας και της διαλυτικής και υδρολυτικής ικανότητάς των [102-103, 107, 305]. Άλλα δομοτέκτονα ουδέτερα μόρια που χρησιμοποιούνται είναι οι αμίνες, οι αιθέρες, οι αλκοόλες, διόλες, τριόλες κ.λ.π. [297-298].

I.2.7γ Ζεύγη ιόντων

Η παρουσία αλάτων (π.χ. NaCl, KCl, KBr, CaF₂, BaCl₂, BaBr₂) κατά την διάρκεια της σύνθεσης των ζεόλιθων μπορεί να είναι ένας σπουδαίος παράγοντας επειδή αυτά τα ζεύγη ιόντων μπορούν να εγκλωβιστούν στο πορώδες σύστημα και έτσι να σταθεροποιούν την δομή [101, 102, 297]. Αυτά τα μη πτητικά σωματίδια ανοίγουν ορίζοντες στην σύνθεση ζεόλιθων σε υψηλή θερμοκρασία. Όταν υπάρχουν άλατα τα οποία καταλύουν την διεργασία σχηματισμού ζεόλιθου, αυτά μπορούν να προκαλούν τον σχηματισμό εξειδικευμένων ζεόλιθων, να βελτιώνουν την απόδοση της κρυστάλλωσης και ακόμη να βελτιώνουν την κρυσταλλικότητα ακτίνων X [101, 289].

I.2.8. Κρυσταλλοσπορά

Είναι γνωστό από το 1960 ότι η προσθήκη κρυσταλλοσπόρων της επιθυμητής ζεολιθικής φάσης σε ένα σύστημα σύνθεσης αρχικής ανάμιξης των αντιδρώντων αυξάνει την ταχύτητα της κρυστάλλωσης και μικραίνει τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης [306, 307]. Μεγάλος αριθμός μελετών έχει δημοσιευθεί για την αύξηση της ταχύτητας κρυστάλλωσης για διάφορα συστήματα σύνθεσης ζεόλιθων [102, 151, 308-312]. Ο μηχανισμός αυτής της αύξησης της ταχύτητας δεν έχει διευκρινιστεί με σαφήνεια, αλλά έχουν δοθεί δύο εξηγήσεις: 1) η προστεθείσα επιφάνεια των κρυσταλλοσπόρων έχει σαν αποτέλεσμα την περισσότερο γρήγορη κατανάλωση των αντιδραστηρίων [102, 302], ελαττώνοντας τον

υπερκορεσμό, μέχρι του σημείου που η ομογενής πυρήνωση νέων κρυστάλλων εμποδίζεται ή 2) οι σπόροι προάγουν την πυρήνωση με μερικούς δευτερεύοντες μηχανισμούς πυρήνωσης που δεν έχουν ακόμη διευκρινιστεί [313].

Ο Han κ.ά. [314] δημοσίευσαν ότι η προσθήκη σπόρων του ZSM-5 σε ένα στατικό σύστημα σύνθεσης του ZSM-5 κατέστησε δυνατό τον διαχωρισμό του σταδίου πυρήνωσης από το στάδιο της διεργασίας ανάπτυξης. Ο Ueda και Koizumi [149] πρόσθεσαν σπόρους αναλσίμη σε ένα σύστημα σύνθεσης αναλσίμη και έδειξαν ότι σχηματίστηκαν πυρήνες ενός νέου πληθυσμού κρυστάλλων, ακόμη και όταν η προσθήκη σπόρων θα μπορούσε να ανακουφίσει τον υπερκορεσμό. Σε μία σειρά μελετών για τα αποτελέσματα της προσθήκης ελεύθερων-Al ZSM-5 σπόρων σε ένα σύστημα NH_3 -ZSM-5 ελεύθερο-Al, ο Thompson κ.ά. [315-317] έχουν δείξει ότι η αύξηση της πυρήνωσης σε αυτό το σύστημα γίνεται με έναν "αρχικό μηχανισμό εκτροφής" [313]. Δηλαδή οι πυρήνες ή ενότητες πυρήνων εκτροφής που υπάρχουν στις επιφάνειες των κρυσταλλοσπόρων εκτοπίζονται από τις κρυσταλλικές επιφάνειες όταν οι κρύσταλλοι προστεθούν στο σύστημα της σύνθεσης για να ξεκινήσει η κρυστάλλωση. Αυτός ο μηχανισμός είναι τόσο κυρίαρχος ώστε ο πληθυσμός των νέων κρυστάλλων είναι σημαντικά μικρότερος από εκείνους που σχηματίζονται με την απουσία προσθήκης κρυσταλλοσπόρων [315].

Ο Mirskii και Pirozhkov [312] πρόσθεσαν ζεόλιθο NaA σε ένα σύστημα σύνθεσης υδροξυσοδαλίτη για να παράγουν ζεόλιθο NaA. Επίσης αυτοί πρόσθεσαν υδροξυσοδαλίτη σε ένα σύστημα σύνθεσης NaA για να παράγουν υδροξυσοδαλίτη. Τελικά πρόσθεσαν κρυστάλλους μορντενίτη σε ένα σύστημα σύνθεσης ζεόλιθου NaX για να παράγουν μορντενίτη. Ο Wartzywoda και Thompson [318] δημοσίευσαν ότι η προσθήκη ικανοποιητικής ποσότητας κρυστάλλων ζεόλιθου NaA σε ένα σύστημα σύνθεσης ζεόλιθου G είχε σαν αποτέλεσμα τον γρήγορο σχηματισμό του ζεόλιθου NaA σε αξιοσημείωτα μικρότερο χρόνο από τον ζεόλιθο G που αναμενόταν να σχηματιστεί. Η κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων που προκύπτει από αυτή την μελέτη υποδηλώνει ότι οι σπόροι παρακινούν την πυρήνωση ενός νέου πληθυσμού ζεόλιθου NaA. Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα κρυστάλλωσης ζεόλιθων που μπορούν να επιτευχθούν μόνον με την προσθήκη κρυσταλλοσπόρων [99]. Αυτές οι μαρτυρίες δείχνουν ότι η προσθήκη κρυσταλλοσπόρων μίας ιδιαίτερης ζεολιθικής δομής ενισχύει το σύστημα σύνθεσης να παράγει αυτήν την ιδιαίτερη δομή [313] γρηγορότερα απ' ότι θα συνέβαινε χωρίς την προσθήκη τους.

Παρόλα αυτά ο Gulfaz και Sand [308] σημείωσαν ότι η προσθήκη σπόρων ζεόλιθου X στα στατικά συστήματα σύνθεσης ζεόλιθου X δεν μεταβάλλουν την περίοδο επαγωγής ή τις ταχύτητες κρυστάλλωσης. Αυτό υποδηλώνει ότι οι

κρυσταλλοσπόροι τουλάχιστον σε μερικές περιπτώσεις δεν επιδρούν καθόλου ή έχουν μικρή επίδραση στις διεργασίες κρυστάλλωσης.

Εκτός από τους κρυσταλλοσπόρους, "πυρήνες ή παράγοντες που κατευθύνουν την κρυστάλλωση" από πρόσφατα άμορφα μίγματα που υπέστησαν γήρανση ή μητρικό υγρό από προηγούμενη κρυστάλλωση, κ.λ.π. [102] μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της επιθυμητής κρυστάλλωσης. Αυτό θα αναπτυχθεί στο κεφάλαιο της γήρανσης.

12.9. Άλλα πρόσθετα

Σε συστήματα σύνθεσης ζεόλιθων εκτός από τον διαλύτη, τα σωματίδια ορυκτοποίησης (OH^- , F^-) και τα σωματίδια για την οικοδόμηση των ζεολιθικών προϊόντων, είναι δυνατόν να υπάρχουν και άλλα σωματίδια. Μερικές φορές χημικά σωματίδια χωρίς ξεκάθαρο σκοπό μπορούν να εισάγονται στο σύστημα σύνθεσης επειδή ακριβώς αυτά συνυπάρχουν στα αντιδραστήρια ή τα αναγκαία υλικά. Η επίδραση αυτών των σωματιδίων είναι συνήθως σχετικά ασήμαντη και γιαυτό δεν την λαμβάνουμε υπόψη. Παρόλα αυτά η παρουσία αυτών των "μη απαραίτητων" σωματιδίων μπορεί να έχει κάποια επίδραση στα αποτελέσματα της σύνθεσης. Μερικές φορές προστίθενται στο σύστημα σύνθεσης για εξειδικευμένους σκοπούς.

Για παράδειγμα η προσθήκη μεγάλης ποσότητας άλατος μπορεί να κάνει εξαλάτωση των διαλυτών σωματιδίων και να επιδράσει στην απόδοση του κρυσταλλικού προϊόντος. Είναι δεδομένο ότι η προσθήκη αλάτων στο μίγμα κρυστάλλωσης μπορεί να βελτιώσει τις αποδόσεις των σοδαλιτών [319a].

Μερικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται για να επιταχύνουν (ή επιβραδύνουν) εκλεκτικά την ανάπτυξη μίας δεδομένης δομής ή δεδομένων κρυσταλλικών επιφανειών. Για παράδειγμα, η μορφολογία κρυστάλλου επηρεάζεται από μολύνσεις όπως μόρια βαφών που μπορούν να προσροφηθούν κατά προτίμηση σε ορισμένες επιφάνειες και τροποποιούν τις ταχύτητες ανάπτυξης αυτών των επιφανειών. Μερικές οργανικές ενώσεις ιδιαίτερα η τριαιθανολαμίνη (TEA) χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση μεγάλων κρυστάλλων NaA ζεόλιθου [319b, 319c, 319d] και NaX ζεόλιθου [319e, 319f]. Πρόσφατη εργασία [319g] έδειξε με την βοήθεια ^{13}C -NMR την ύπαρξη συμπλόκων TEA με αργίλιο. Το TEA λοιπόν θεωρείται να παρέχει ένα μηχανισμό αργής παροχής αργιλίου στη σύνθεση NaA και NaX ζεόλιθων μέσω συμπλοκοποίησης των μεταλλοίωντων που εμποδίζει την παραγωγή μεγάλου αριθμού πυρήνων. Ο ρόλος κατακράτησης αργιλίου από το TEA στηρίχθηκε και από την παρατήρηση ότι μεγάλες ποσότητες των TEA προκάλεσαν κρυστάλλωση πλούσιων σε NaX από διαλύματα που παράγουν NaA.

Ο Kumar κ.ά. [320] χρησιμοποίησαν πρόσθετα σαν συμπλεκτικά αντιδραστήρια στα συστήματα σύνθεσης. Οι συγγραφείς δημοσίευσαν ότι αυτά τα συμπλεκτικά αντιδραστήρια μπορούν να εμποδίσουν μερικά μεταλλοίοντα όπως Fe(III), Ti(IV), Zr(IV) να σχηματίσουν αδιάλυτα οξείδια και έτσι να διευκολύνουν τον σχηματισμό μεταλλοπυριτικών σωματιδίων και την συσσωμάτωσή τους στους κρυσταλλικούς σκελετούς.

Ο Coker κ.ά. [321] δημοσίευσαν ότι μπόρεσαν να παρασκευάσουν ζεόλιθο X ελεύθερο Fe χρησιμοποιώντας διαθέσιμες πρώτες ύλες και κανονικές εργαστηριακές τεχνικές με προσθήκη τριαιθανολαμίνης (TEA) στο μίγμα αντίδρασης πριν την κρυστάλλωση. Χωρίς TEA το αντίστοιχο προϊόν έδωσε ισχυρά σήματα ESR για οκταεδρικά "clusters" Fe_2O_3 και τετραεδρικό σκελετικό Fe ακόμη και όταν δεν προστέθηκε σίδηρος στο αρχικό δείγμα. Οι συγγραφείς διευκρίνησαν ότι το TEA σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα με τον Fe(III) στο διάλυμα και εμποδίζουν τον σίδηρο να ενσωματωθεί στον σκελετό του ζεόλιθου. Η ύπαρξη ιχνοστοιχείων (όπως Fe) στο ζεολιθικό προϊόν συχνά επιδρά στις ιδιότητες των προϊόντων που χρησιμοποιούνται ειδικά σαν καταλύτες. Οι πηγές αυτών των ατόμων μπορεί να είναι τα υλικά των αντιδραστήρων και/ή οι ακαθαρσίες που υπάρχουν στα αντιδρώντα.

12.10. Άλλα είδη ατόμων του σκελετού (εκτός από Si, Al και P)

Όπως είναι γνωστό η εισαγωγή ατόμων στοιχείων στους ζεολιθικούς σκελετούς έχει μεγάλο ενδιαφέρον [322]. Η σχετική σύνθεση αναφέρεται συνήθως στην ισόμορφη αντικατάσταση ή στην σύνθεση με ετεροάτομα [102, 167-168]. Παρόλα αυτά δεν μπορούν όλα τα άτομα να εισέλθουν στις δομές των σκελετών. Οι δομές τους θα πρέπει να είναι ικανές να πάρουν την κατάλληλη (κανονικά τετραεδρική) συμμετρία με τα οξυγόνα στις συνθήκες της σύνθεσης και να είναι χημικά συμβατές με την δομή του "γονικού σκελετού" [49]. Ο αριθμός ένταξης n ενός ατόμου M σε μία ένωση MX_n προσδιορίζεται από το πηλίκο των ακτίνων τους $Q = r_M/r_X$. Σύμφωνα με τους κανόνες του Pauling η ελάχιστη τιμή του Q για τετραεδρική διαμόρφωση είναι 0,225 και για οκταεδρική διαμόρφωση 0,414 [323]. Ο Ione [324] συμπαίρανε ότι μόνον τα ιόντα με $0,225 < Q < 0,414$ θα μπορούσαν να έχουν τετραεδρικό περιβάλλον. Αναμένεται ότι για άτομα με Q έξω από αυτή την περιοχή η υποκατάσταση είναι αδύνατη ή λαμβάνει χώρα μόνο σε οριακή κλίμακα [49]. Στην τελευταία περίπτωση είναι πολύ δύσκολα να διευκρινιστεί εάν ένα άτομο κάθεται στην πραγματικότητα στο πλέγμα ή σε μία εκτός σκελετού θέση [49]. Αυτή είναι μόνον η θερμοδυναμική άποψη για την ισόμορφη αντικατάσταση. Η σύνθεση ζεόλιθων γίνεται συνήθως κάτω από συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας και έτσι μερικοί κινητικοί παράγοντες

πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη έτσι ώστε να επιτευχθεί μία επιτυχής ισόμορφη αντικατάσταση.

Σύμφωνα με τον Kumar κ.ά. [320], τα άτομα τα οποία μπορούν να ενσωματωθούν σε έναν σκελετό μοριακού ηθμού κατά την διάρκεια της υδροθερμικής σύνθεσης μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες: 1) αυτά που σχηματίζουν διαλυτά υδροξείδια/οξείδια σε βασικό μέσο ($\text{pH} = 9-13$) όπως είναι τα Si(IV) , Al(III) , B(III) , Ga(III) κ.λ.π. και 2) σε εκείνα που σχηματίζουν αδιάλυτα ή πολύ λίγο διαλυτά υδροξείδια/οξείδια όπως είναι τα Fe(III) , Ti(IV) , Zr(IV) κ.λ.π. Η ενσωμάτωση των ατόμων της τελευταίας ομάδας, σε αντίθεση με εκείνα της πρώτης, στους σκελετούς απαιτεί πολύ εξειδικευμένες συνθήκες σύνθεσης και περιορισμό στην επιλογή των αντιδρώντων. Το κύριο πρόβλημα είναι ο ανταγωνιστικός σχηματισμός των αδιάλυτων υδροξειδίων/οξειδίων κατά την ισόμορφη αντικατάσταση [320]. Συμβατικά σαν αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν μικρού μοριακού βάρους (κατά προτίμηση μονομερή) πυριτικά σωματίδια όπως είναι το πυριτικό νάτριο (π.χ. Fe-MFI [325-326]) ή το τετρααιθυλορθοπυριτικό (TEOS) (π.χ. Ti-MFI [49, 327]). Για την σύνθεση των σιδηροπυριτικών (ιδιαίτερα του Fe-MFI) το βασικό διάλυμα των πυριτικών προστίθεται στα οξινισμένα διαλύματα αλάτων σιδήρου [356-357]. Για τα Ti-MFI , TEOS και τετρααιθυλορθοτιτανικά (TEOT) αυτά ψύχθηκαν στους 0°C και αναμίχθηκαν σε 0°C . Στη συνέχεια ακολουθεί η προσθήκη των βασικών δομοτεκτόνων μορίων (TPAOH) το οποίο επίσης έχει προψυχθεί σε 0°C [327]. Εναλλακτικά το TEOS υδρολύεται πλήρως σε θερμοκρασία δωματίου με την προσθήκη βασικού TPAOH και στην συνέχεια γίνεται προσθήκη μίγματος τετραβοτυλορθοτιτανικών (TBOT) και ισοπροπυλοαλκοόλης [327]. Η κύρια ιδέα είναι να αποφευχθεί ο σχηματισμός των αδιάλυτων υδροξειδίων/οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης 1) χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια που περιέχουν μονομερή πυριτικά και μεταλλοίοντα και 2) ενισχύοντας την αντίδραση μεταξύ των μεταλλοίωντων και των σωματιδίων του Si ενώ η αντίδραση μεταξύ των μεταλλοίωντων γίνεται οριακά μικρή. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι μέθοδοι της σύνθεσης μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια συμπλοκοποίησης [320].

1.2.11. Ουδέτερα/ όξινα μέσα που περιέχουν ιόντα φθορίου

Η επιλογή του παράγοντα ορυκτοποίησης δεν περιορίζεται στα υδροξυλιόντα. Τα ανιόντα F^- επιτρέπουν την σύνθεση του ζεόλιθου σε ουδέτερο ή ακόμη και όξινο μέσο. Η χρησιμοποίηση ανιόντων φθορίου αυξάνει την διαλυτότητα ορισμένων τρισθενών και τετρασθενών στοιχείων (π.χ. Ga^{III} , Ti^{IV}) μέσω συμπλοκοποίησης [203-205, 297-298] ενώ από την άλλη πλευρά όταν το ανιόν αυτό βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση παρεμποδίζει τις αντιδράσεις συμπύκνωσης

[298]. Σύμφωνα με τον Guth κ.ά. [297] μία αύξηση της συγκέντρωσης των F^- τείνει να αλλάξει την τετραεδρική διαμόρφωση προς οκταεδρική για τα σύμπλοκα του Si και Al. Η συγκέντρωση F^- που χρησιμοποιήθηκε στην σύνθεση των ζεόλιθων είναι μικρή και γενικά τα διαλύματα δεν είναι έντονα υπέρκορα (αποφεύγοντας την μαζική πυρηνοποίηση που οδηγεί σε μεγάλο αριθμό μικρών κρυστάλλων). Γιαυτό η διεργασία κρυστάλλωσης ελέγχεται πιό εύκολα (μέγεθος κρυστάλλου και μορφολογία) και οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται σε αυτά τα

Πίνακας I.9

Σύγκριση των μέσων με OH^- και F^- που χρησιμοποιήθηκαν στην σύνθεση των ζεόλιθων

	Μέσο με OH^-	Μέσο με F^-
pH	> 10	1 έως 11
Ορυκτοποιητής	OH^- βάσεις: NaOH, TPAOH... άλατα: $NaCO_3$, μόρια: αμίνες,	F^- οξέα: HF, άλατα: NH_4F , μόρια: BF_3 ,
Πηγή T-στοιχείου	οξειδία, υδροξειδία, αλκοξειδία, άλατα (άμορφα ή κρυσταλλικά στερεά)	οξειδία, υδροξειδία, αλκοξειδία, άλατα(άμορφα ή κρυσταλλικά στερεά)
Δομοτέκτονα μόρια	ιοντικές ενώσεις (άλατα, βάσεις) μόρια	ιοντικές ενώσεις (άλατα, βάσεις) μόρια
Θερμοκρασία	> 20 °C	> 40 °C
Διάρκεια	ώρες έως ημέρες	ώρες έως ημέρες

Πίνακας I.10

Ζεόλιθοι που ελήφθησαν σε μέσο με F^-

Τύπος δομής	MFI	FER	TON	MTT	LTA**	NU1**
T-στοιχεία	Si Si+Be B, Al, Ga Fe, Ge, Ti	Si* Si+Al Fe	Si Si+Al*	Si Si+Al*	Si+Al	Si+Al

* Δυσκολία στη σύνθεση.

** Μη επαναλήψιμη σύνθεση.

διαλύματα περιέχουν λιγότερες ατέλειες δομής. Ένα μειονέκτημα είναι ο μεγαλύτερος χρόνος κρυστάλλωσης που απαιτείται [297]. Χρησιμοποιώντας ανιόντα F^- είναι δυνατή ακόμη και η ενσωμάτωση των στοιχείων όπως είναι το Co^{2+} (που έχει χαμηλή διαλυτότητα σε διαλύματα έντονα αλκαλικά) [297]. Τα μέσα σύνθεσης με OH^- και F^- συγκρίνονται στον Πίνακα I.9 και οι ζεόλιθοι που ελήφθησαν σε μέσα με F^- φαίνονται στον Πίνακα I.10 [298].

I.2.12. Μη υδατικό σύστημα σύνθεσης

Τα υδατικά μέσα είναι πολύ επιτυχημένα συστήματα για την παραγωγή ζεόλιθων. Εκτός από αυτά τα μέσα είναι δυνατόν να αναπτυχθούν ζεόλιθοι σε άλλα μη υδατικά μέσα όπως είναι οι αλκοόλες (π.χ. υδροξυσοδαλίτης σε γλυκόλη ή αιθανόλη) [288]. Η δυνατότης χρήσης τέτοιων διαλυτών στην ζεολιθοσύνθεση είναι ότι επιδρούν με το ιξώδες τους και την σχετική διπολική ροπή/ηλεκτρική πολωσιμότητά τους. Αυτή η τελευταία ιδιότητα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα διαλυτοποίησης [288]. Πρόσφατα δημοσιεύθηκε από τον Kuregman κ.ά. μία μέθοδος σύνθεσης για την παρασκευή γιγαντιαίων (κλίμακα χιλιοστομέτρων) και μορφολογικά καλά ανεπτυγμένων κρυστάλλων σε μη υδατικό μέσο [328]. Παραδείγματα διαλυτών από τους οποίους συντέθηκαν μεγάλοι κρύσταλλοι είναι η πυριδίνη, η τριαιθυλαμίνη και η πολυαιθυλενογλυκόλη. Εκτός του ορυκτοποιητή και τα κατ' επιλογή δομοτέκτονα μόρια, το νερό προστέθηκε απαραίτητα στην ποσότητα των αντιδραστηρίων για την διαλυτοποίηση των διάφορων πηγών. Η HF-πυριδίνη και οι HF-αλκυλαμίνες θεωρούνται ορυκτοποιητές ενώσεις και ενεργούν σαν αποθήκες άνυδρου HF στον οργανικό διαλύτη και επιτρέπουν τον έλεγχο της ποσότητας του αντιδρώντος νερού. Μία πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι από ένα σύστημα σύνθεσης μη υδατικής αργιλιοπυριτικής πηκτής με μικρή ποσότητα νερού, μπορούν να ληφθούν με τις συμβατικές μεθόδους οι ζεόλιθοι ωμέγα και οφρετίτης χωρίς την χρήση ιόντων TMA [305, 329-331] όπως απαιτείται στις συνήθεις μεθόδους.

I.2.13. Παρασκευή του αρχικού δείγματος της σύνθεσης και διαδικασία πριν την κρυστάλλωση: ανάμιξη, ανάδευση και γήρανση

Προκειμένου να έχουμε ένα ομογενές δείγμα, τα αντιδραστήρια συνήθως αναμιγνύονται με ανάδευση. Ο Mertz κ.ά. [331] δημοσίευσαν ότι κατά την σύνθεση του ζεόλιθου RHO η κρυσταλλικότητα και η καθαρότητα φάσης ήταν υψηλότερες όταν τα συστατικά (πηγή Al, CsOH, NaOH και κolloειδές πυρίτιο) αναμίχθηκαν κάτω από εξαιρετικά ισχυρή ανάδευση. Ο Lopez κ.ά. [332] δημοσίευσαν ότι κατά την σύνθεση του SiVPI-5 τόσο η ποσότητα όσο και η σειρά της προσθήκης της πηγής πυριτίου είναι πολύ σπουδαίοι παράγοντες που επηρεάζουν την καθαρότητα και την

κρυσταλλικότητα. Επειδή η ταχύτητα ανάμιξης και η σειρά ανάμιξης των αντιδραστηρίων είναι σπουδαίοι παράγοντες για την επιτυχία της σύνθεσης, η επιτροπή σύνθεσης του IZA θεωρεί και τους δύο αυτούς παράγοντες ουσιαστικής σημασίας σε μία δημοσίευση [333].

Μετά την παρασκευή της, η υδροπηκτή συνήθως διατηρείται για ένα λογικό χρονικό διάστημα κάτω από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης (συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου) [334]. Η γήρανση σε μερικά αρχικά άμορφα μίγματα φαίνεται να παρέχει ένα χρονικό διάστημα κατά την διάρκεια του οποίου μπορούν να σχηματιστούν οι πυρήνες που ενεργοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στις περιπτώσεις της σύνθεσης των ζεόλιθων Y [335-337], VPI-5 [338-340] και άλλων ζεόλιθων αυτή η περίοδος γήρανσης είναι συνήθως κρίσιμη για την λήψη των δεδομένων προϊόντων.

I.2.14. Κρυστάλλωση: θερμοκρασία, πίεση, χρόνος και η κατάσταση του μίγματος

Γενικά, η θερμοκρασία και ο χρόνος έχουν θετική επίδραση στην διεργασία σχηματισμού ζεόλιθου. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τόσο την ταχύτητα πυρήνωσης όσο και την ταχύτητα γραμμικής ανάπτυξης του κρυστάλλου (εκφρασμένη σαν $k = 0,5 d l / d t$, l = μέγεθος κρυστάλλου). Η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων αυξάνεται κανονικά με τον χρόνο [102]. Εντούτοις αυτό είναι μόνον μερικά ορθό. Η σύνθεση του ζεόλιθου ακολουθεί την πορεία διαδοχικών μετασχηματισμών φάσης (Κανόνας του Ostwald για διαδοχικό μετασχηματισμό φάσης). Αρχικά θα κρυσταλλωθεί η ελάχιστη θερμοδυναμικά σταθερή φάση η οποία θα αντικατασταθεί επιτυχώς με τον χρόνο από περισσότερο σταθερές φάσεις [102]. Ένα τυπικό παράδειγμα κρυστάλλωσης ακολουθεί την σειρά [102, 334]: άμορφο → φαουγιαζίτης → Na-P.

Παρόλα αυτά, η θερμοκρασία μπορεί επίσης να επηρεάζει τον τύπο του προϊόντος που θα κρυσταλλωθεί. Αυξανόμενες θερμοκρασίες ευνοούν τις πιο πυκνές κρυσταλλικές δομές καθώς απομακρύνεται το νερό το οποίο σταθεροποιεί τις πορώδεις δομές με την πλήρωση των πόρων τους [102]. Έτσι αναμένεται η ύπαρξη ενός ανώτερου ορίου θερμοκρασίας για τον σχηματισμό ζεόλιθων [102, 341]. Η χρησιμοποίηση μη πτητικών σωματιδίων που γεμίζουν τους πόρους επιτρέπει κατ' αρχήν σύνθεση ανοικτών πορωδών δομών [102]. Για μεγαλύτερη πειραματική ευκολία είναι πάντοτε επιθυμητό η ανάπτυξη των ζεόλιθων να γίνεται σε χαμηλότερες των 100 °C όταν οι ταχύτητες αντίδρασης είναι επαρκείς [102]. Επί πλέον η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας μπορεί μερικές φορές να επηρεάζει τα αποτελέσματα της σύνθεσης. Αυτό είναι ιδιαίτερα αληθές εκεί όπου παράγονται κινητικά προϊόντα

όπως στην σύνθεση του VPI-5 [338]. Έχει δημοσιευθεί η σύνθεση των NaA, X και Y με μεγαλύτερη ταχύτητα (περισσότερο από 10 φορές) κάνοντας χρήση θέρμανσης με μικροκύματα προκειμένου να συγκριθεί με την συνήθη θέρμανση [342-344]. Το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μικρότερο και πιο κανονικό από εκείνο που λαμβάνεται με την συνήθη σύνθεση. Ο Jansen κ.ά. [344] υπέθεσαν ότι η θέρμανση με μικροκύματα των μιγμάτων της σύνθεσης των ζεόλιθων είχε σαν αποτέλεσμα τον ταυτόχρονο και άφθονο σχηματισμό πυρήνων.

Η πίεση του συστήματος της αντίδρασης συνήθως διατηρείται στην ατμοσφαιρική πίεση όταν η θερμοκρασία του μίγματος της σύνθεσης είναι χαμηλότερη από 100 °C ή σε αυτογενή πίεση όταν η θερμοκρασία είναι πάνω από 100 °C. Επειδή η σύνθεση ζεόλιθων οδηγεί σε ετερογενή συστήματα υγρού-στερεού, η πίεση δεν αναμένεται να έχει σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα της σύνθεσης εκτός εάν εφαρμοστεί εξαιρετικά υψηλή πίεση οπότε θα σχηματιστούν πορώδη προϊόντα καθώς αυξάνεται το κλάσμα του νερού στην υγρή φάση και το οποίο σταθεροποιεί τα πορώδη προϊόντα γεμίζοντας τους πόρους. Δημοσιεύθηκε [345] ότι μερικοί πλούσιοι σε Al φαουγιαζίτες που συντέθηκαν κάτω από υψηλή πίεση (300-600 kg/cm²) έχουν αξιοσημείωτες ιδιότητες συγκρινόμενοι με τους κανονικού τύπου φαουγιαζίτες. Οι ιδιότητες αυτές είναι 1) η ικανότητα για μία αποτελεσματικότερη ιονανταλλαγή με ιόντα NH₄⁺ και La³⁺ και 2) η υψηλότερη ταχύτητα προσρόφησης. Παρόλα αυτά πολύ λίγες έρευνες έχουν δημοσιευθεί πάνω σε αυτό το θέμα.

Το σύστημα σύνθεσης είναι συνήθως είτε σε στατική είτε σε δυναμική κατάσταση (αναδεύοντας το μίγμα ή περιστρέφοντας τον αντιδραστήρα). Η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι συνήθως γρηγορότερη κάτω από δυναμική κατάσταση και ο κρύσταλλος μικρότερος. Μερικές φορές χρησιμοποιήθηκαν ηχητικές ή υπερηχητικές δονήσεις για την παρακίνηση της κρυστάλλωσης [346]. Παρόλα αυτά σε μερικές περιπτώσεις η ανάδευση μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική κρυσταλλική φάση συγκρινόμενη με αυτή της στατικής. Δημοσιεύθηκε ότι προσπάθειες να παρασκευαστεί AlPO₄-18 σε έναν αναδευόμενο αντιδραστήρα οδήγησαν στην σύνθεση του AlPO₄-5 αντί του AlPO₄-18 [301]. Αυτό πρέπει να αποδοθεί σαν μία ακραία επίδραση της ανάδευσης.

Έχει θεωρηθεί ότι οι μεγάλοι κρύσταλλοι των ζεόλιθων με ιδανική κρυσταλλικότητα μπορούν να αναπτυχθούν σε περιβάλλον μικροβαρύτητας με σκοπό να αποφευχθεί η καθίζηση σωματιδίων και να ελαχιστοποιηθεί η φυσική μεταφορά. Ο Zhao κ.ά. [347] διερεύνησε τα σχετικά φαινόμενα μεταφοράς για να διαπιστώσει εάν παίζουν σπουδαίο ρόλο στην ανάπτυξη των κρυστάλλων του ζεόλιθου. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι το αποτέλεσμα της φυσικής μεταφοράς κατά την διάρκεια της σύνθεσης των ζεόλιθων είναι μηδαμινό ακόμη και στη γή. Ακόμη μελετήθηκαν

πολλές διαφορετικές επιδράσεις που προκαλούνται από καταβύθιση. Η δύναμη τριβής στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια που οφείλεται στην καθίζηση και η ανυψωτική δύναμη που οδηγεί στη φυσική μεταφορά φαίνεται ότι είναι πολύ μικρότερες από εκείνες που οφείλονται στην ανάδευση του δοχείου. Εξαιτίας της καθίζησης των κρυστάλλων λόγω βαρύτητας, σχηματίζεται ένα πτωχό σε θρεπτικό υλικό κατακάθι στον πυθμένα του αντιδραστήρα όπου τερματίζεται η ανάπτυξη. Παρόλα αυτά η καθίζηση από μόνη της μπορεί να βοηθήσει στην μεταφορά περισσότερου θρεπτικού υλικού στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια απ' ότι μπορεί η διάχυση από μόνη της και έτσι επιταχύνεται η ταχύτητα ανάπτυξης. Ο Hayhurst κ.ά. [348] δημοσίευσαν ότι σε αυξημένη βαρύτητα (περισσότερο από 50 φορές της κανονικής βαρύτητας, φυγοκεντρώντας το μίγμα της σύνθεσης) λαμβάνονται μεγαλύτερου μεγέθους κρύσταλλοι σιλικαλίτη. Ο Renzo κ.ά. [349] δημοσίευσαν ότι πειράματα υδροθερμικής κρυστάλλωσης που διεξήχθησαν στο περιβάλλον μικροβαρύτητας ενός ανώνυμου δορυφόρου έδωσαν μαρτυρίες για μερικά αποτελέσματα ταχυτήτων μεταφοράς μάζας κατά τον σχηματισμό ζεόλιθου. Παρατηρήθηκαν χαμηλότερες ταχύτητες κρυστάλλωσης που επιβεβαιώνουν τις δυνατότητες σύνθεσης σε χαμηλή βαρύτητα για την παρασκευή υψηλής κρυσταλλικότητας υλικών. Η προώθηση της πυρήνωσης σε συστήματα απαλλαγμένα από μεταφορά εμποδίζει τον σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων σε συνθήκες μικροβαρύτητας.

1.2.15. Σύνθεση με εφάπαξ αρχική τροφοδοσία

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η σύνθεση του ζεόλιθου συνήθως διεξάγεται σε αντιδραστήρα λειτουργίας με εφάπαξ αρχική τροφοδοσία. Παρόλα αυτά η σύνθεση σε αντιδραστήρα λειτουργίας συνεχούς τροφοδοσίας μπορεί να έχει κάποια επίδραση στα αποτελέσματα της σύνθεσης. Κατά την παρασκευή ενός κρυσταλλικού αργιλιοπυριτικού ζεόλιθου οι Chen και Miaele [350] διατήρησαν την συγκέντρωση των σωματιδίων του αργιλίου στην άμορφη φάση σε κινητικά σταθερή κατάσταση κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης, προσθέτοντας διάλυμα σωματιδίων αργιλίου στο μέσον της αντίδρασης με κατάλληλη ταχύτητα ροής. Ο χρόνος κρυστάλλωσης ελαττώνεται σημαντικά με αυτή την βελτιωμένη μέθοδο και οι ζεόλιθοι που συνθέτονται με αυτό τον βελτιωμένο τρόπο εμφανίζουν βελτιωμένη σταθερότητα κατά την επεξεργασία με ατμούς [350]. Κατά την σύνθεση του FeZSM-5, ο Zhang κ.ά. [351] παρατήρησαν μία ισχυρή επίδραση της χημικής ανατάραξης στα αποτελέσματα της σύνθεσης (μορφολογία του κρυστάλλου, ταχύτητα πυρήνωσης κ.λ.π.) με την προσθήκη οξέος ή βάσεως κατά την διάρκεια των διάφορων σταδίων της διεργασίας κρυστάλλωσης. Οι συγγραφείς βρήκαν ότι η διατάραξη της συγκέντρωσης οξέος ή

βάσεως και η χρονική στιγμή της διατάραξης (κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης) έχουν πολύ διαφορετικές επιδράσεις.

Αναμένεται ότι σε σύνθεση με αντιδραστήρα λειτουργίας συνεχούς τροφοδοσίας μπορούν να ρυθμιστούν η συγκέντρωση των ειδικών θρεπτικών σωματιδίων, του δομοτέκτονα υλικού, του pH κ.λπ. Έτσι μπορούν να επηρεαστούν η ταχύτητα πυρήνωσης και η ταχύτητα ανάπτυξης, η προκύπτουσα κρυσταλλική δομή, η κατανομή του λόγου Si/Al εντός των ζεολιθικών κρυστάλλων κ.λπ. Οι εργασίες όμως που έχουν δημοσιευθεί πάνω σε αυτό το θέμα είναι λίγες.

L3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Οι ζεόλιθοι συνήθως συνθέτονται σε υδροθερμικά συστήματα στα οποία είναι δυνατόν να παρευρίσκεται ένας αριθμός από συνυπάρχουσες φάσεις ήτοι στερεό, υγρό και αέριο οι οποίες διαφέρουν έντονα στην χημική τους σύσταση. Ο Barrer [102] καθιέρωσε ένα θερμοδυναμικό μοντέλο βασισμένο στις ισορροπίες φάσης. Αξιοματικά, οι θερμοδυναμικές απόψεις για την διαδικασία σύνθεσης ζεόλιθου μπορούν να προβλεφθούν [102]. Παρόλα αυτά για να βρεθούν οι παράμετροι του μοντέλου, χρειάζεται κανείς να γνωρίζει την φύση κάθε φάσης στο σύστημα [102, 352]. Δυστυχώς, ακόμη και σε απλά παραδείγματα όπως σε ένα διάλυμα πυριτικού νατρίου, η φύση των μεγάλων διαλυτών σωματιδίων δεν μπορεί να προσδιοριστεί. [253, 261]. Επί πλέον, οι θερμοδυναμικές μεταβλητές (θερμοκρασία, πίεση και αναλυτική χημική σύσταση των αντιδρώντων μιγμάτων) δεν προσδιορίζουν απαραίτητα τα προϊόντα που λαμβάνονται με την υδροθερμική σύνθεση επειδή τα αντιδρώντα μίγματα μπορεί να είναι ετερογενή και επειδή η πυρήνωση εμφανίζεται να προσδιορίζεται και να ελέγχεται περισσότερο κινητικά απ' ότι θερμοδυναμικά. Η κρυστάλλωση του ζεόλιθου αποτελεί ένα από τα περισσότερο πολύπλοκα χημικά προβλήματα στις μέρες μας [301, 353] τα οποία δεν είναι πλήρως κατανοητό [107].

Εντούτοις, έχουν προταθεί μερικοί μηχανισμοί και κινητικές σχέσεις για τα στάδια της διεργασίας σχηματισμού ζεόλιθου [99, 102, 105, 107, 302, 353] και έχουν μελετηθεί προκειμένου να γίνει κατανοητό το φαινόμενο κρυστάλλωσης και τελικά να γίνει πρόβλεψη σχετικά με την απάντηση σε δύο βασικά ερωτήματα: 1) πως τα αντιδρώντα μεταφέρονται στις κρυσταλλικές φάσεις ή ποιά είναι τα βασικά στάδια; 2) ποιές είναι οι κατευθυντήριες δυνάμεις για κάθε στάδιο και η ταχύτητα κάθε σταδίου;

1.3.1. Πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλου

Οι μηχανισμοί της κρυστάλλωσης έχουν διερευνηθεί για δεκαετίες και οι περισσότερες διεργασίες κρυστάλλωσης που συμβαίνουν στα διαλύματα περιλαμβάνουν ένα στάδιο πυρήνωσης ακολουθούμενο από ανάπτυξη των κρυστάλλων. Η πυρήνωση, που είναι η δημιουργία της μικρότερης ποσότητας που αναγνωρίζεται ότι έχει την κρυσταλλική δομή σε ατομικές διαστάσεις, μπορεί να συμβεί με έναν ή περισσότερους μηχανισμούς, οι οποίοι αναφέρονται περιληπτικά στα περισσότερα μέχρι σήμερα άρθρα που αφορούν τις κρυστάλλωσεις [π.χ. 354]. Η ανάπτυξη του κρυστάλλου στο διάλυμα, δηλαδή η συνεχής αύξηση του πυρήνα σε μεγαλύτερες, μακροσκοπικές διαστάσεις γενικά γίνεται δεκτό ότι περιλαμβάνει την αφομοίωση της διαλυμένης ουσίας σε τακτοποιημένη μορφή ατομικών διαστάσεων στην επιφάνεια που μπορεί να είναι μία διάχυτος διεπιφάνεια κοντά στην επιφάνεια όπου λαμβάνει χώρα η ταξηθέτηση [313].

Η άποψη δύο σταδίων διεργασίας (πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλου) έχει γίνει αποδεκτή για την διευκρίνιση των φαινομένων κρυστάλλωσης στην σύνθεση των ζεόλιθων [102,302]. Παρόλα αυτά, υπάρχουν τρεις διαφορετικές απόψεις μεταξύ των ερευνητών όσο αφορά τους μηχανισμούς κρυστάλλωσης των ζεολιθικών μοριακών ηθμών σε υδροθερμικά συστήματα και ιδιαίτερα για τον μηχανισμό κρυστάλλωσης: 1) ένας μηχανισμός μεταφοράς μέσα από διαλυτοποίηση, 2) ένας μηχανισμός μετασχηματισμού της άμορφης στερεάς φάσης και 3) τόσο ο μηχανισμός μεταφοράς μέσα από διαλυτοποίηση όσο και ο μηχανισμός μετασχηματισμού της άμορφης στερεάς φάσης είναι δυνατοί ανάλογα με την σύνθεση.

1.3.2. Μηχανισμός μεταφοράς μέσα από διαλυτοποίηση

Μερικές γενικές απόψεις για την σύνθεση των ζεόλιθων οι οποίες οδηγούν σε έναν μηχανισμό μεταφοράς μέσα από διαλυτοποίηση ανασκοπήθηκαν από τον Zhdanov [99] ως ακολούθως:

1) Ο λόγος Si/Al στην στερεή φάση των πηκτών είναι πάντοτε 1, ενώ ο λόγος Na/Al είναι πλησίον του 1. Αυτές οι σχέσεις στο σκελετό της πηκτής είναι παρόμοιες με εκείνες στο κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων. Από αυτό συμπεραίνεται ότι ο (Si,Al,O)-σκελετός των αργιλιοπυριτικών πηκτών μπορεί να είναι όμοιος με εκείνον των ζεόλιθων, τουλάχιστον όσο αφορά τις απλούστερες δομικές μονάδες που σχηματίζουν το δίκτυο (αυτό επιβεβαιώνεται από τα τελευταία πειράματα που βασίζονται στην μελέτη φασμάτων NMR και Raman [238, 357]).

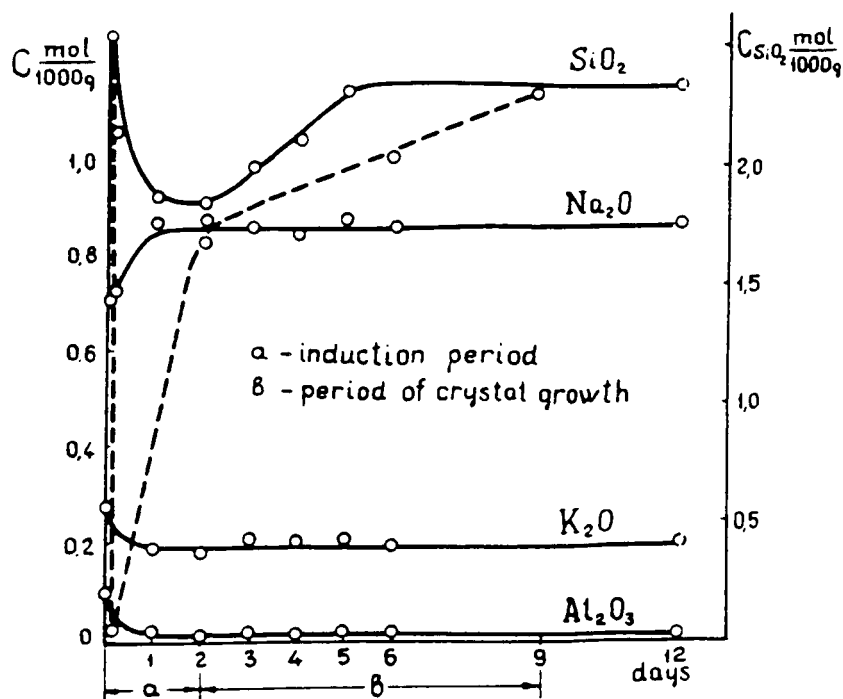
2) Η κατανομή των συστατικών μεταξύ των υγρών και στερεών φάσεων των αργιλιοπυριτικών πηκτών εμφανίζεται να είναι περίπλοκη συνάρτηση των

συστατικών του αρχικού διαλύματος. Υπάρχει μία γενική τάση για αύξηση του λόγου Si/Al τόσο στις στερεές φάσεις των πηκτών όσο και στους κρυστάλλους του ζεόλιθου όταν αυξάνεται ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($= n$) στα αρχικά μίγματα. Σε ίσο n , ο λόγος Si/Al στις στερεές φάσεις των πηκτών αυξάνει με την ελάττωση της συγκέντρωσης της περίσσειας του αλκάλειου (σε αντιστοιχία με το περιεχόμενο Al_2O_3).

3) Κατά κανόνα, η κρυστάλλωση των πηκτών προχωρεί με την θέρμανση. Οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των πηκτών Na, K κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης του εριονίτη διευκρινίζονται στην Εικόνα I.21. Ο σχηματισμός της πηκτής από τα μίγματα πυριτικών και αργιλικών οδηγεί αμέσως στην ελάττωση των συγκεντρώσεων στο διάλυμα. Οι αλλαγές κατά τις 24 πρώτες ώρες της θέρμανσης μπορεί να οφείλονται στην αποκατάσταση της "ισορροπίας" διαλυτότητας στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Μετά από αυτό, οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών εκτός του SiO_2 παραμένουν πρακτικά σταθερές. Η αύξηση της συγκέντρωσης του SiO_2 που παρατηρήθηκε μετά από 48 ώρες θέρμανσης μπορεί να εξηγηθεί με την έναρξη της κρυστάλλωσης του εριονίτη όπου ο λόγος Si/Al στους κρυστάλλους του εριονίτη είναι μικρότερος από εκείνον στην στερεή φάση των πηκτών από τις οποίες προέρχονται αυτοί οι κρύσταλλοι (3,6 αντί 4,45). Οι αλλαγές στην συγκέντρωση του SiO_2 στην υγρή φάση των πηκτών που λαμβάνονται από πρώτη ύλη κολλοειδούς διαλύματος πυριτικών είναι εντελώς διαφορετικές από αυτές που πρώτη ύλη είναι διάλυμα πυριτικών. Σε αυτή την περίπτωση, η υγρή φάση από πρόσφατα καταβυθισθείσες πηκτές εμφανίζεται να είναι πολύ πτωχή σε πυριτικά. Μία οξεία αύξηση της συγκέντρωσης του SiO_2 κατά την διάρκεια της πρώτης περιόδου θέρμανσης της πηκτής προκαλείται από την διαλυτοποίηση στο αλκαλικό υγρό των κολλοειδών σωματιδίων του SiO_2 τα οποία προσδίδουν ανομοιογενή χαρακτήρα στο σκελετό τέτοιων πηκτών. Μετά από 48 ώρες θέρμανσης, η συγκέντρωση SiO_2 στην υγρή φάση προσεγγίζει τις τιμές στις οποίες προχωρεί η κρυστάλλωση του εριονίτη στην πηκτή που λαμβάνεται από τα πυριτικά διαλύματα. Οι πηκτές που παρασκευάστηκαν από κολλοειδή διαλύματα πυριτικών είναι πράγματι σύστημα μη ισορροπίας σε σχέση με την συγκέντρωση του SiO_2 στην υγρή φάση και σε αντίθεση με τις πηκτές που λαμβάνονται από διαλύματα πυριτικών και αργιλικών.

4) Στην σύνθεση των ζεόλιθων, η περίοδος επαγωγής μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του αλκάλειου στα μίγματα και εξαρτάται από την φύση των αρχικών αργιλοπυριτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στο σύστημα. Αυτά τα γεγονότα υποδηλώνουν ότι η περίοδος επαγωγής μπορεί να συνδεθεί με την διαλυτοποίηση των συστατικών της στερεάς αργιλοπυριτικής φάσης

κατά την διάρκεια του χρόνου που προηγείται της κρυστάλλωσης. Η ταχύτητα της διαλυτοποίησης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του αλκάλειου, ελαττώνοντας την περίοδο επαγωγής. Η περίοδος επαγωγής είναι μάλλον ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθούν οι συνθήκες του σχηματισμού πυρήνων και όχι παρά ο χρόνος που είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη του πυρήνα σε ένα κρίσιμο μέγεθος.



Εικόνα L21. Αλλαγές στις συστάσεις των συστατικών της υγρής φάσης της πηκτής που λαμβάνονται από κολλοειδές διάλυμα πυριτικών και αργιλικών και από διάλυμα πυριτικών (διακοπτόμενη καμπύλη) κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης σε 100°C . Και στις δύο περιπτώσεις η συνολική σύσταση των αρχικών μιγμάτων είναι η ίδια ($7,1\text{Na}_2\text{O}-2,8\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-25,6\text{SiO}_2-433\text{H}_2\text{O}$).

5) Το ποσοστό του ζεόλιθου που παρίσταται γραφικά έναντι του χρόνου δίνει μία σιγμοειδή καμπύλη που κοινά αναφέρεται σαν "καμπύλη κρυστάλλωσης" για την συγκεκριμένη σύνθεση. Η αυτοκαταλυτική φύση της κρυστάλλωσης προϋποθέτει την ύπαρξη μίας περιόδου κατά την διάρκεια της οποίας παρατηρείται η επιτάχυνση της κρυστάλλωσης σε σταθερή θερμοκρασία. Η ταχύτητα σχηματισμού του ζεόλιθου αυξάνει ανάλογα με την ποσότητα του κρυσταλλικού προϊόντος,

$$dZ/dt = kZ \quad (a)$$

Η μαθηματική ανάλυση των πειραματικών καμπυλών για την κρυστάλλωση σαν συνάρτηση του χρόνου οδηγεί σε μία κοινή εξίσωση που έχει τον τύπο:

$$Z = kt^n \quad (b)$$

Η ταχύτητα για κάθε διεργασία κρυστάλλωσης προσδιορίζεται από την ταχύτητα σχηματισμού πυρήνα και ανάπτυξης του κρυστάλλου. Θεωρητικά, υπό σταθερή γραμμική ταχύτητα ανάπτυξης των κρυστάλλων και σε σταθερή ταχύτητα πυρήνωσης, το n πρέπει να είναι ίσο με 4 κατά την μετατροπή της εξίσωσης (α) στην (β). Καθώς η ταχύτητα της ανάπτυξης κρυστάλλου παραμένει σχεδόν σταθερή πριν η κρυστάλλωση φτάσει στο τέλος, οι τιμές του $n > 4$ που λαμβάνονται από τους υπολογισμούς συνδέονται με την ανάπτυξη της ταχύτητας πυρήνωσης κατά την αρχική αυτοκαταλυτική περίοδο της κρυστάλλωσης. Μία τέτοια αύξηση στην ταχύτητα πυρήνωσης μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι οι πυρήνες των κρυστάλλων μπορεί να είναι όχι μόνον τα αργιλιοπυριτικά δομικά λιθάρια που σχηματίζονται στην υγρή φάση αλλά επίσης και τα παρόμοια δομικά λιθάρια με κανονική δομή που εμφανίζονται στον σκελετό της πηκτής. Ο αριθμός τέτοιων δομικών λιθαρίων που περνούν στο διάλυμα και που βγαίνουν στην επιφάνεια των τεμαχιδίων της πηκτής στη μονάδα του χρόνου, πρέπει να αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας διαλυτοποίησης του σκελετού της πηκτής κατά την διάρκεια του αυτοκαταλυτικού σταδίου της κρυστάλλωσης.

6) Χρησιμοποιώντας την εξάρτηση της συνολικής ταχύτητας κρυστάλλωσης και της ταχύτητας ανάπτυξης του κρυστάλλου από την θερμοκρασία, οι τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας κρυστάλλωσης στο σύνολο της και για την ανάπτυξη του κρυστάλλου σε ένα από τα στάδιά της μπορούν να ληφθούν αντίστοιχα. Οι πολύ κοντινές τιμές για τις δύο αυτές τιμές (10,5 και 11 kcal/mol αντίστοιχα για την κρυστάλλωση του ζεόλιθου A) υπονοούν ότι σε αυτή την περίπτωση η ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου και όχι η ταχύτητα της πυρήνωσης και εκείνη της διαλυτοποίησης ή διάχυσης καθορίζει την ταχύτητα της κρυστάλλωσης στην θερμοκρασία της κρυστάλλωσης.

7) Συνήθως, μία αύξηση στην συγκέντρωση του αλκάλειου στις αργιλιοπυριτικές πηκτές και τα αργιλιοπυριτικά μίγματα οδηγεί σε ελάττωση τόσο της διάρκειας της κρυστάλλωσης όσο και στα μεγέθη των κρυστάλλων. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την αύξηση της ταχύτητας της πυρήνωσης όταν αυξηθεί η συγκέντρωση του αλκάλειου. Έτσι ένας μεγαλύτερος αριθμός πυρήνων μπορεί να

σχηματιστεί κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης σε ένα περισσότερο αλκαλικό μέσο.

8) Ο πυρήνας των ζεολιθικών κρυστάλλων αρχίζει να σχηματίζεται στην υγρή φάση των πηκτών ή στην διεπιφάνεια των φάσεων των πηκτών. Η ανάπτυξη του πυρήνα του κρυστάλλου προχωρεί σε περίσσεια αργιλιοπυριτικών ένυδρων ανιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα. Αυτά τα ανιόντα αντιπροσωπεύουν διαφορετικούς συνδυασμούς των (Si₂O)⁻ και (Al₂O)⁻ τετράεδρα όπως παραδέχθηκε ο Bagger κ.ά. [17]. Αυτές οι μονάδες μπορεί να είναι τα δομικά λιθάρια των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων. Οι συστάσεις τους και οι δομές δίνονται από τις συστάσεις των υγρών φάσεων. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων γίνεται με την διαλυτοποίηση της στερεάς φάσης κατά την διάρκεια όλης της περιόδου της κρυστάλλωσης. Οι στερεές και υγρές φάσεις των αργιλιοπυριτικών πηκτών σχετίζονται με ισορροπίες διαλυτότητας. Τα αργιλιοπυριτικά και τα πυριτικά ιόντα είναι πάντοτε παρόντα στην υγρή φάση των αργιλικών πηκτών και οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των ιόντων (το γινόμενο διαλυτότητας των άμορφων αργιλιοπυριτικών) εξαρτώνται από την σύσταση του άμορφου αργιλιοπυριτικού και την θερμοκρασία. Ο σχηματισμός και η ανάπτυξη του πυρήνα του κρυστάλλου οδηγούν στην εξάντληση της υγρής φάσης σε θρεπτικά συστατικά και η κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται με σταθερή διαλυτοποίηση της στερεάς φάσης της πηκτής. Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των ζεολιθικών κρυστάλλων σε σύγκριση με εκείνη του άμορφου αργιλιοπυριτικού σκελετού των πηκτών από τις οποίες σχηματίζονται, η πορεία της κρυστάλλωσης μπορεί να συνεχιστεί μέχρι να ολοκληρωθεί η διαλυτοποίηση της άμορφης φάσης. Η παρόμοια σύσταση μεταξύ της στερεάς φάσης της πηκτής και των ζεολιθικών κρυστάλλων που λαμβάνονται από αυτές παρέχει σχετική σταθερότητα της σύστασης στην υγρή φάση κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης, π.χ. σταθερότητα των συνθηκών της πυρηνοποίησης. Αυτό μπορεί να εξηγήσει την ευκολία με την οποία λαμβάνονται οι καθαρές φάσεις των ζεόλιθων κατά την κρυστάλλωση των αργιλιοπυριτικών πηκτών. Ο Kerr [355] και Ciric [356] και άλλοι πρότειναν τον ίδιο ή παρόμοιο μηχανισμό.

1.3.3. Μηχανισμός μετασχηματισμού στερεάς φάσης

Επειδή οι περισσότερες συνθέσεις ζεόλιθων διεξάγονται με την εμφάνιση πηκτής, έχει προταθεί από μερικούς συγγραφείς [358-363] ότι η πυρήνωση μπορεί να συμβαίνει πάνω στην επιφάνεια ή μέσα στο κύριο σώμα της πηκτής. Η σπουδαιότητα της στερεάς φάσης της πηκτής έχει τονισθεί από τον Flanigen και Breck στην αρχική τους πρόταση για τον μηχανισμό, καθώς κατ' αυτούς η στερεά φάση είναι ο τόπος που γίνεται η πυρήνωση του ζεόλιθου και τα ετερογενή φαινόμενα της

πυρήνωσης [358]. Οι συγγραφείς συμπέραναν: 1) το σχηματισμό ενός "πρόδρομου" άμορφου στερεού που προηγείται της πορείας κρυστάλλωσης του ζεόλιθου, 2) την εμφάνιση φαινομένων ετερογενούς πυρήνωσης, 3) την παραγωγή κρυστάλλων κυρίαρχα στην στερεή φάση της πηκτής με την διευθέτηση του αργιλιοπυριτικού δικτύου. Δημοσιεύσεις παραγωγής κρυστάλλων από για στερεές πηκτές (απουσία υγρής φάσης) στήριξαν αυτή την άποψη [353]. Σύμφωνα με την δημοσίευση αυτή μία τυπική πηκτή ζεόλιθου X κοντά στο τέλος της περιόδου επαγωγής διηθήθηκε και εκπλύθηκε για να αφαιρεθεί η υγρή φάση και ξηράνθηκε σε ικανοποιητική θερμοκρασία σε μία άμορφη φυσικά "ξηρή" σκόνη που είχε την σύσταση $1,1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2,7\text{SiO}_2-4,6\text{H}_2\text{O}$ (περίπου 20 wt% προσροφημένο νερό) και το καταγράφημα XRD των στερεών μετά από 10 ημέρες έδειξε ένα ίχνος (2%) κρυσταλλικού X και 20% X μετά από 47 ημέρες.

Ο McNicol [360-361] κ.ά. μελετώντας τους ζεόλιθους A και φαουγιαζίτη πρότειναν έναν παρόμοιο μηχανισμό μετασχηματισμού στερεάς φάσης, που περιλαμβάνει κρυστάλλωση του ζεόλιθου στην στερεά φάση της πηκτής μέσω συμπύκνωσης μεταξύ υδροξυλιωμένων τετραέδρων Si-Al. Ο Polak κ.ά. [362-363] δημοσίευσαν τον ίδιο μηχανισμό για τον σχηματισμό των ζεόλιθων X και Y.

Επειδή η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας είναι υψηλή στην διεπιφανειακή στιβάδα υγρού-στερεού, έχει προταθεί από τον Gulfaz και Sand [308] ότι τα στάδια της πυρήνωσης, η μεταφορά των σωματιδίων με επιφανειακή διάχυση και η κρυστάλλωση συμβαίνουν στην στιβάδα στερεού-υγρού. Αυτός ο μηχανισμός είναι πιο φανερός σε πιο πυκνά συστήματα πηκτών όπου η διασωματιδιακή επαφή μεγιστοποιείται για διεργασίες συσπείρωσης, συνένωσης και ωρίμανσης. Αυτός ο μηχανισμός είναι σύμφωνος με τον μηχανισμό μεταφοράς με διαλυτοποίηση με την διαφορά ότι η πυρήνωση και η μεταφορά θρεπτικού υλικού για την ανάπτυξη των πυρήνων και κρυστάλλων λαμβάνει χώρα στην διεπιφανειακή στιβάδα διάχυσης και όχι στο σώμα του υγρού.

Ο Barrer [102] σημείωσε ότι όταν εάν η πυρήνωση επρόκειτο να λάβει χώρα εντός της πηκτής, η χαμηλή πυκνότητα της πηκτής σχετικά με την κρυσταλλική φάση θα δημιουργούσε ανοίγματα μεταξύ των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων και της πηκτής καθώς η πηκτή ενσωματώνεται στους κρυστάλλους. Ο Barrer [102] και άλλοι [292, 364-365] έχουν προτείνει ότι ενώ η πυρήνωση μπορεί να λαμβάνει χώρα μέσα στο διάλυμα ή πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων της πηκτής ή εντός των σωματιδίων της πηκτής, η ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι λογικότερο να συμβαίνει με συμπύκνωση-πολυμερισμό των διαλυτοποιημένων σωματιδίων πάνω στις επιφάνειες των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων.

Χρησιμοποιώντας πολυπυρηνικό (^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si) υψηλής ευκρίνειας στερεάς κατάστασης φασματοσκοπία NMR και κλασσικές φυσικοχημικές τεχνικές, ο Derouane κ.ά. [366-367] μελέτησε την σύνθεση των ζεόλιθων με δομή του ZSM-5. Αυτοί συμπέραναν ότι τόσο ο μηχανισμός μεταφοράς με διαλυτοποίηση στην υγρή φάση όσο και ο μηχανισμός μετασχηματισμού στερεάς φάσης υδροπηκτικής ισχύουν και εξαρτώνται από την πηγή πυριτίου και από την σύσταση της πηκτής που χρησιμοποιήθηκε ως εξής: 1) σε χαμηλούς λόγους Si/Al και όταν χρησιμοποιήθηκε πολυμερές οξειδίου του πυριτίου, σχηματίζεται μικρός αριθμός πυρήνων στο διάλυμα οι οποίοι αναπτύσσονται μέσω ενός μηχανισμού μεταφοράς με διαλυτοποίηση στην υγρή φάση, 2) σε υψηλότερους λόγους Si/Al και όταν χρησιμοποιήθηκε μονομερές πυριτικό νάτριο, οι κρύσταλλοι του ZSM-5 εμφανίζονται απευθείας εντός της υδροπηκτικής. Στην τελευταία περίπτωση, στο αρχικό στάδιο της κρυστάλλωσης, οι "κρύσταλλοι" είναι πολύ μικροί για να ανιχνευτούν με XRD αλλά η παρουσία τους φαίνεται με IR, DTA και ^{13}C NMR [366-368]. Τα δεδομένα είναι σύμφωνα με την γρήγορη επαναδιοργάνωση της αργιλιοπυριτικής πηκτής σε καλά κρυσταλλωμένα υλικά ZSM-5.

1.3.4. Πρόσφατες μελέτες για τον μηχανισμό

Το ερώτημα για τον μηχανισμό της πυρήνωσης προς σχηματισμό κρυστάλλων ζεόλιθων κατά τις υδροθερμικές συνθέσεις έχει αποκτήσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον τα τελευταία 10 χρόνια και υπάρχει μικρή συμφωνία πάνω σε αυτό το θέμα από τις διάφορες ερευνητικές ομάδες. Παρόλα αυτά, οι περισσότεροι ερευνητές σήμερα τείνουν να συμφωνήσουν με τον μηχανισμό που έχει προτείνει ο Zhdanov κ.ά. προκειμένου να διευκρινίσουν τα φαινόμενα της σύνθεσης [107]. Το αξίωμα της αυτοκαταλυτικής πυρήνωσης σύμφωνα με το οποίο οι πυρήνες βρίσκονται αδρανείς εντός της άμορφης φάσης της πηκτής και ελευθερώνονται μόλις διαλυθεί η πηκτής, έχει διατυπωθεί [369] στο 5th IZA συνέδριο στην Νάπολη της Ιταλίας το 1980. Οι συνέπειες αυτού του μηχανισμού έχουν αναλυθεί μαθηματικά και στηρίχθηκαν με πειραματικά δεδομένα αλλά η άποψη αυτή δεν έχει γίνει πλήρως αποδεκτή [370-375].

Σε μία προσπάθεια να ταυτοποιηθούν μεταβατικές φάσεις που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης μοριακών ηθμών του AlPO_4 , ο Duncan κ.ά. [376] χρησιμοποίησαν την σύνθεση των μοριακών ηθμών από καθαρό διάλυμα. Το AlPO_4 -11 σχηματίζεται αμέσως από καθαρό διάλυμα με σύσταση: Al_2O_3 -1,26 P_2O_5 -1,5HF-2,4DPA-70 H_2O . Με την κρυστάλλωση παράγονται χαμηλές αποδόσεις πολύ λεπτών βελονών, μεγέθους 1mm, ύστερα από 2 ώρες. Μετά από 18 ώρες η απόδοση αυξάνει στο 50% με 70% της παραγωγής των κρυστάλλων, με αποτέλεσμα να

πάρουμε κρυστάλλους με μείωση του μεγέθους τους σε 5 με 10 μm . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά οι συγγραφείς πρότειναν ότι συμβαίνει μία δευτερογενής πυρήνωση με κατανομή των θρεπτικών ιόντων μεταξύ των μεγαλύτερων αρχικά σχηματισμένων κρυστάλλων και των μικρότερων αναπτυσσόμενων κρυστάλλων. Η φάση του διαλύματος παίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην κρυστάλλωση του AlPO_4 , ενώ τόσο η άμορφη όσο και η κρυσταλλική φάση εμφανίζονται να ενεργούν σαν πηγή των θρεπτικών ιόντων του Al και P.

Ο Gonthier κ.ά. [377] δημοσίευσαν πρόσφατα ότι πυρήνες μίας ορισμένης μορφής μπορούν να βρίσκονται κοντά στις εξωτερικές "επιφάνειες" των σωματιδίων των πηκτών, π.χ. όχι ομοιόμορφα κατανεμημένοι διά μέσου της πηκτής και οι οποίοι ενεργοποιούνται πολύ νωρίτερα κατά την σύνθεση απ' ό,τι είχε προταθεί προηγουμένα. Η σύνθεση του VPI-5 με την παρουσία του TBA και της DPA μελετήθηκε με λεπτομέρεια από τον He και Klinowski [378]. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι συμβαίνουν δύο αντιδράσεις μεταξύ H_3PO_4 και ψευδοβοημίτη κατά την διάρκεια της γήρανσης: 1) αλληλεπίδραση μεταξύ του οξέος και των υδροξυλομάδων που συνδέουν τις στιβάδες του ψευδοβοημίτη και η οποία οδηγεί στον σχηματισμό σωματιδίων Al-O-P με Al που έχει αριθμό ένταξης 6 και 2) αντίδραση μεταξύ του οξέος και των σωματιδίων Al-O-P που έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων με Al που έχει αριθμό ένταξης 4. Λόγω των διαφορετικών συνθηκών γήρανσης στις δύο συνθέσεις, η τελευταία αντίδραση άρχισε πολύ νωρίτερα στο σύστημα του TBA απ' ό,τι στο σύστημα DPA. Η συμπεριφορά του DPA στην πηκτική σύνθεση ήταν διαφορετική από εκείνη του TBA. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι η κρυστάλλωση του VPI-5 γίνεται μέσω ενός μηχανισμού στερεάς κατάστασης και η πυρήνωση και στα δύο συστήματα συνέβη κατά την διάρκεια της γήρανσης της πηκτής.

Σε μία προσπάθεια να προσδιοριστεί ο μηχανισμός για την κρυστάλλωση των ζεόλιθων A και Y, ο Lee κ.ά. [379] διεξήγαγαν τρεις διαφορετικούς τύπους πειραμάτων: 1) αντιδράσεις με συνεχή κυκλοφορία στις οποίες το καθαρό διάλυμα διαχωρίζεται από την στερεά πηκτική και τροφοδοτείται συνεχώς μέσω του στρώματος της στερεάς πηκτής, 2) αντιδράσεις χωριστές στις οποίες το καθαρό διάλυμα και η φάση της στερεάς πηκτής διαχωρίζονται και διατηρούνται σε θερμοκρασία αντίδρασης σε ξεχωριστές φιάλες, 3) αντιδράσεις μίγματος στις οποίες το μίγμα του διαλύματος της πηκτής διατηρείται στην θερμοκρασία της αντίδρασης κατά την συνήθη μεθοδολογία. Ο συγγραφέας συμπέρανε ότι κατά την κρυστάλλωση του ζεόλιθου A, ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι ο μετασχηματισμός στερεάς φάσης, παρόλο που μερικά ιόντα διέφυγαν από την φάση του διαλύματος για να ενσωματωθούν στην στερεά φάση. Κατά την κρυστάλλωση του ζεόλιθου Y τα

αργιλικά ιόντα στην φάση του διαλύματος μεταφέρονται στην στερεά φάση μέχρι ο λόγος Si/Al να φτάσει περίπου το 2 και μετά η στερεά φάση μετασχηματίζεται σε κρυστάλλους του ζεόλιθου Y. Ο Tao κ.ά. [380] δημοσίευσαν ότι η σύνθεση του ZSM-5 σε ένα δυαδικό μη υδατικό διάλυμα αμίνης γίνεται μέσω μίας τυπικής διεργασίας μετασχηματισμού στερεού.

Ο Yi και Ihm [381] συνέθεσαν υψηλού πυριτίου ζεόλιθο ZSM-5 σε <100 °C. Οι συγγραφείς μπόρεσαν να παρατηρήσουν την αρχική πρόοδο της κρυστάλλωσης εύκολα λόγω της μεγάλης περιόδου επαγωγής. Οι συγγραφείς βρήκαν ότι 1) σχηματίστηκαν λεπτά υπό μορφή πιάτου φύλλα που αποτελούν την πρώτη στερεά φάση, 2) αυτά στην συνέχεια σπάζουν σε μικρότερα ενδιάμεσα τεμαχία. Από αυτό συμπεραίνεται ότι η πυρήνωση και κρυστάλλωση των πλούσιων σε πυρίτιο κρυστάλλων αρχικά συνέβη πάνω στην επιφάνεια αυτών των ενδιάμεσων τεμαχιδίων και μετά το Al ενσωματώθηκε στον σκελετό του ζεόλιθου με αποτέλεσμα την περαιτέρω ανάπτυξη των κρυστάλλων. Ο Shigemoto κ.ά. [382] χρησιμοποίησαν SEM, XRD για να πάρουν ορατές πληροφορίες που θα διευκρινίσουν τον τρόπο κρυστάλλωσης των ζεόλιθων NaA, NaX και NaP1 κατά την διάρκεια της ζεολιθικής σύνθεσης. Οι συγγραφείς βρήκαν ότι τα άμορφα μικροσωματίδια σχημάτησαν ένα συσσωμάτωμα μεγέθους 1-6 μm που μετά κρυσταλλώθηκε χωρίς σημαντική μεταβολή στο μέγεθος και αύξησε τον αριθμό των μεγάλων κρυστάλλων. Ο Dokter κ.ά. [383] χρησιμοποιώντας σκέδαση νετρονίων μικρής γωνίας μελέτησαν επί τόπου τους μετασχηματισμούς της πηκτής που συμβαίνουν στο άμορφο μίγμα της αντίδρασης κατά την διάρκεια της αποκαλούμενης περιόδου επαγωγής και ακολούθως στην κρυστάλλωση. Οι συγγραφείς συμπέραναν ότι 1) το μέγεθος των πρωτογενών δομικών μονάδων στο πρόδρομο μίγμα αντίδρασης είναι ~ 45 Å, 2) αυτές οι μονάδες αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης, 3) τα μεγαλύτερα μεγέθη τεμαχιδίων ελήφθησαν με κρυστάλλωση στην χαμηλότερη θερμοκρασία που οδηγεί στην μικρότερη ταχύτητα πυρήνωσης, 4) πριν συμβεί η κρυστάλλωση, συμβαίνει μία επαναδιοργάνωση της φάσης της πηκτής, 5) κατά την διάρκεια της περιόδου επαγωγής όπως και κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης οι μονάδες της πηκτής έχουν μία δομή fractal επιφάνειας, 6) η κρυστάλλωση αρχίζει μέσα ή επάνω στα αναπτυσσόμενα άμορφα τεμαχία της πηκτής. Με την παρουσία ιόντων TPA κατά την σύνθεση του ZSM-5 ο Regev κ.ά. [384-385] βρήκαν ότι σχηματίζονται σφαιρικές δομικές μονάδες διαμέτρου 5 nm που συσπειρώνονται σε μακρουλά σώματα μήκους 44 nm. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι τα δομικά λιθάρια του ζεόλιθου ZSM-5 είναι σφαιρικές δομικές μονάδες διαμέτρου 5 nm που περιέχουν οξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του αργιλίου, οργανικό κατιόν και νερό που συσπειρώνονται και παράγουν μακρουλές συσπειρώσεις που μπορούν να συνιστούν την τελική μοναδιαία κυψελίδα.

Οι συγγραφείς βρήκαν ότι ο ζεόλιθος NaA ακολουθεί πυρήνωση μέσω σφαιρικών σωματιδίων 1 nm και έτσι το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η ύπαρξη σφαιρικών δομικών μονάδων στην πυρήνωση των ζεόλιθων είναι ένα γενικό φαινόμενο.

Ο Dutta και Bronic [386] σχεδίασαν έναν αντιδραστήρα στο οποίο οι κρυσταλλοσπόροι και η πηκτή διαχωρίζονται με μία μεμβράνη 0,2 μm για την εξέταση των πολλαπλών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κρυσταλλοσπόρων του ζεόλιθου Y και των αργιλιοπυριτικών πηκτών, οι οποίες επηρεάζουν την σύνθεση του ζεόλιθου. Η μεμβράνη επιτρέπει την διόδο των διαλυτών σωματιδίων ενώ συγκρατεί την στερεά φάση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι κρυσταλλοσπόροι τροποποιούν την διεργασία κρυστάλλωσης όταν αυτοί είναι σε φυσική επαφή με την πηκτή, αλλά δεν την επηρεάζουν όταν αυτοί διατηρούνται διαχωρισμένοι μέσω της μεμβράνης. Γίνεται λοιπόν εμφανές ότι οι επιζώντες πυρήνες που παράγονται είτε από τους σπόρους είτε από την πηκτή δεν διαπερνούν την μεμβράνη των 0,2 μm υπονοώντας ένα μέγεθος των 2000 Å. Όμως συμβαίνει ταυτόχρονη ανάπτυξη κρυστάλλων σε αμφότερες τις πλευρές της μεμβράνης υποθέτοντας την ενσωμάτωση διαλυτών σωματιδίων που διαπερνούν ελεύθερα την μεμβράνη.

Ο Renzo κ.ά. [387] μελέτησαν την εξέλιξη του μέσου της σύνθεσης του ζεόλιθου TON κάτω από διάφορες πειραματικές συνθήκες. Οι συγγραφείς συσχέτισαν την περίοδο επαγωγής της πυρήνωσης του ζεόλιθου με την κινητική συνένωσης του πρόδρομου άμορφου στερεού. Από αυτή την συσχέτιση προτείνεται ένας μηχανισμός ετερογενούς πυρήνωσης επειδή οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου εμφανίζονται στην επιφάνεια της πηκτής. Επίσης προτείνεται ότι τα εμπόδια της διάχυσης εντός της πηκτής είναι υπεύθυνα για τις ανομοιόμορφες ταχύτητες πυρήνωσης και την διαπλάτυση της κατανομής μεγέθους κρυστάλλων.

1.3.5. Διαδοχικοί μετασχηματισμοί

Σύμφωνα με τον κανόνα του Ostwald, κατά τον σχηματισμό πολύμορφων ενός δεδομένου στοιχείου ή ένωσης το πρώτο πολύμορφο που σχηματίζεται σε αέρια φάση, υγρή φάση ή διάλυμα τείνει να είναι το ελάχιστο θερμοδυναμικά σταθερό και το οποίο στη συνέχεια διαδοχικά αντικαθίσταται από όλο και πιο σταθερά πολύμορφα [102]. Στον ζεόλιθο η πηκτή η οποία είναι συνήθως η πρώτη φάση της αλληλεπίδρασης μεταξύ αργιλικών και πυριτικών ή του κολλοειδούς διαλύματος οξειδίου του πυριτίου είναι μετασταθής με την έννοια ότι κάτω από κατάλληλες συνθήκες η πηκτή καταναλώνεται με διαλυτοποίηση και ακόλουθο καταβύθιση σαν ένας ζεόλιθος ή άλλα κρυσταλλικά προϊόντα. Η αρχική καταβύθιση της πηκτής και η ακόλουθη μετατροπή της σε ζεόλιθο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα παράδειγμα του κανόνα του Ostwald για διαδοχικούς μετασχηματισμούς. Οι πρώτοι κρύσταλλοι που

πρόκειται να παραχθούν από την πηκτή κάποιας πυρήνωσης και ανάπτυξης μπορούν από μόνοι τους να αντικατασταθούν από άλλες κρυσταλλικές δομές και έτσι γίνεται δυνατή μία ακολουθία από αντιδράσεις ανάπτυξης και αντικατάστασης. Η ακολουθία πάντοτε γίνεται προς την κατεύθυνση αυξανόμενης θερμοδυναμικά σταθερότητας [289]. Μία τυπική ακολουθία αντιδράσεων κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες της σύνθεσης είναι: άμορφο → φαουγιαζίτης → NaP [388-389].

Το ερώτημα που παραμένει είναι γιατί οι πιο σταθερές φάσεις πυρηνώνονται και κρυσταλλώνονται με μικρότερη ταχύτητα απ' ό,τι οι λιγότερο σταθερές φάσεις. Φαίνεται ότι σε τέτοιες ακολουθίες το σύστημα προτιμά περισσότερο να κατεβαίνει την σχετική κλίμακα των θερμοδυναμικών σταθεροτήτων σταδιακά παρά να πηγαίνει από την κορυφή στον πυθμένα με ένα άλμα [289].

Η κρυστάλλωση των ζεόλιθων είναι σύμφωνη με το αξίωμα της απλότητας που προτάθηκε από τον Goldsmith [390] και το οποίο σχετίζει την ευκολία της κρυστάλλωσης με την απλότητα της δομής. Ο Goldsmith ορίζει την έννοια της απλότητας σαν "συνώνυμο με την αταξία, την απλότητα της δομής ή την υψηλή εντροπία". Ο άτακτος τύπος δόμησης ενός αργιλιοπυριτικού παρέχει μία κατάσταση υψηλότερης απλότητας και υψηλότερης εντροπίας απ' ό,τι ο αντίστοιχος τακτικός. Η ανάπτυξη ενός κρυσταλλικού αργιλιοπυριτικού συγκροτήματος όπως οι ζεόλιθοι απαιτεί αρχικά τον σχηματισμό πυρήνα. Σε ένα σύστημα με μεγάλη αταξία το αξίωμα προβλέπει τον σχηματισμό και την ανάπτυξη του πυρήνα με την υψηλότερη απλότητα, ο οποίος μπορεί να είναι ο πυρήνας ενός κρυστάλλου μίας μετασταθούς φάσης [103].

Είναι γνωστό ότι η φάση της πηκτής τείνει να είναι διαφορετικής σύστασης από το διάλυμα (π.χ. πολύ πλουσιότερη σε Al απ' ό,τι το διάλυμα με το οποίο συνυπάρχει η πηκτή). Καθώς προχωρεί η κρυστάλλωση, η σύσταση διαφοροποιείται τόσο στην φάση της πηκτής όσο και στο διάλυμα, ιδιαίτερα στο τέλος του σχηματισμού μίας κρυσταλλικής φάσης ή με την εξαφάνιση της πρώτης ύλης. Αυτή η μεταβολή σύστασης μπορεί επίσης να επηρεάζει την πυρήνωση διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων [289, 391].

Χρησιμοποιώντας TG-DTA-DTG με ^{31}P - & ^{27}Al -NMR, ο Gabelica κ.ά. [392] μπόρεσε να ακολουθήσει την επί τόπου αφυδάτωση και τον μετασχηματισμό στερεάς φάσης του VPI-5 σε $\text{Al-PO}_4\text{-8}$ κάτω από προοδευτική θέρμανση ή ισοθεμικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Σε μία συμβατική παρασκευή DPA-VPI-5 ζεόλιθου, ο μετασχηματισμός συμβαίνει άμεσα και μη αντιστρεπτά μόλις απομακρύνεται με θέρμανση το ~95% του συνολικού νερού της δομής, όποια και να είναι η ταχύτητα θέρμανσης ή η τελική θερμοκρασία. Ο μετασχηματισμός μπορεί να γίνει ορατός από μία χαρακτηριστική εξώθερμη κορυφή DTA. Στην περίπτωση ενός πιο

ομογενοποιημένου δείγματος (που παρασκευάστηκε από τα ίδια συστατικά που αναμιχθήκαν με διαφορετικό τρόπο) δεν ανιχνεύεται μετασχηματισμός ούτε με DTA ούτε με ^{31}P - & ^{27}Al -NMR καταγραφόμενα. Τα καταγραφόμενα XRD επιβεβαιώνουν ότι η τοπολογία του VPI-5 παραμένει απaráλακτη ακόμη και ύστερα από την πλήρη αφυδάτωση και την περαιτέρω θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η διαφορά στην σταθερότητα ερμηνεύτηκε με όρους της καθαρότητας των προϊόντων σύνθεσης, όπου πιθανόν άμεσα έχει πολύ μεγάλη σχέση με την πυκνότητα ελαττωμάτων στο πλέγμα. Αυτά τα ελαττώματα πιθανόν επάγουν την υδρολυτική διάσπαση των δεσμών P-O-Al όταν απομακρύνεται το περισσότερο νερό. Ο Jeong και Chon [393] μελέτησαν τον μετασχηματισμό δομής του VPI-5 σε $\text{AlPO}_4\text{-8}$ με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες φωτοακουστικές (PA) μετρήσεις. Αυτοί βρήκαν ότι ο μετασχηματισμός του VPI-5 σε $\text{AlPO}_4\text{-8}$ λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 438-463 K.

Ο Dutta κ.ά. [394] δημοσίευσαν ότι ανακαλύφθηκε μία ιδιαίτερη σύσταση και η οποία έδειξε μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα δυναμική της κρυστάλλωσης. Τα αποτελέσματα έδωσαν μετασχηματισμούς του τύπου: ZSM-5 σε άμορφο σε μορντενίτη + ZSM-5 σε άμορφο σε μορντενίτη σαν συνάρτηση του χρόνου θέρμανσης. Η αδιάλυτη φύση της πηγής Al (ψευδοβοημίτης) και η ιδιαίτερη επιλογή της σύστασης των αντιδρώντων στο όριο μεταξύ της κρυστάλλωσης του ZSM-5 και μορντενίτη οδήγησαν σε αυτή την δυναμική συμπεριφορά. Φασματοσκοπικές μελέτες επίσης έδειξαν ότι η μεταβολή του κρυστάλλου σε άμορφο έγινε ύστερα από το άνοιγμα των πενταμελών δακτυλίων.

1.3.6. Θεωρία δομοτεκτόνισης

Η μορφή του σχηματισθέντος ζεόλιθου συχνά επηρεάζεται από προσθήκες ειδικών κατιόντων, αλάτων ή μορίων στο μίγμα της αντίδρασης. Αυτά τα κατιόντα, άλατα ή μόρια λειτουργούν σαν δομοτέκτονες παράγοντες ή καταλύτες χώρου, στον προσδιορισμό της σκελετικής δομής [289]. Ο Lok κ.ά. [301] ανασκόπησαν τα δεδομένα της σύνθεσης από την βιβλιογραφία και πρότειναν ότι η κατανομή φορτίου και το μέγεθος καθώς και η γεωμετρική μορφή ενός δομοτέκτονα παράγοντα είναι οι αιτίες που κατευθύνουν την δομή. Οι συγγραφείς [301] επίσης επεσήμαναν ότι η χημεία της πηκτής (π.χ. η αλκαλικότητα, Si/Al, θερμοκρασία, κ.λ.π.) είναι εξαιρετικά σπουδαία και μόνον στο περιβάλλον της σωστής 'χημείας της πηκτής' η δομοτεκτόνιση γίνεται λειτουργική. Παρόλο που αυτή η θεωρία μπορεί να εξηγήσει την επίδραση που έχουν στην επιλογή της δομής τα διάφορα οργανικά σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν στην σύνθεση [102, 301, 353], τα ερωτηματικά παραμένουν και είναι τα εξής: 1) πως μπορεί ένας δομοτέκτονας παράγοντας να βοηθήσει στην οικοδόμηση τόσο πολλών διαφορετικών δομών; 2) πως μπορούν τόσα πολλά δομοτέκτονα μόρια, που διαφέρουν

στο μέγεθος και το σχήμα, να κατευθύνουν την ίδια δομή; 3) από την άλλη πλευρά γιατί ορισμένες δομές δεν σχηματίζονται με την απουσία ενός εξειδικευμένου μορίου που ενεργεί σαν δομοτέκτονας παράγοντας, 4) μερικές δομές μπορεί να σχηματίζονται μόνον με την παρουσία εξειδικευμένων δομοτεκτόνων μορίων αλλά γιατί αυτές δεν περιέχουν μόρια που ενήργησαν σαν δομοτέκτονες παράγοντες. Τα ακόλουθα δεδομένα από την βιβλιογραφία διευκρινίζουν τα παραπάνω ερωτηματικά.

Ο Dutta και Asiaie [298] μελέτησαν την δυναμική της σύνθεσης των ζεόλιθων σε ένα σύστημα μίγματος ιόντων αλκαλίων. Ξεκινώντας με μία σύσταση αργιλιοπυριτικού Na που οδηγεί στην σύνθεση του ζεόλιθου Y, μελετήθηκε η επίδραση του Li^+ και K^+ στην πυρήνωση αυτού του συστήματος. Αυξάνοντας το K^+ , ο ζεόλιθος Y αντικαθίσταται από τον ζεόλιθο D και τελικά σχηματίζεται χαβαζίτης. Η διαδικασία ουσιαστικά συνίσταται σε ανταγωνιστική πυρήνωση μεταξύ Na^+ και K^+ ζεόλιθων. Στο σύστημα Li^+ σε υψηλές ποσότητες Li^+ σχηματίζεται ο ζεόλιθος Z (Li, Na-E). Παρόλα αυτά, σε ποσότητες ενδιάμεσες Li^+ , το σύστημα παραμένει άμορφο για μεγάλες χρονικές περιόδους. Τα φάσματα Raman των ιονανταλλαγμένων με Na^+ , Li^+ των ζεόλιθων Z και X είναι διαφορετικά, υποδηλώνοντας ότι η δομή του σκελετού είναι ευαίσθητη στο κατιόν. Πιθανόν τα Na^+ και Li^+ διαστρεβλώνουν τον σκελετό των ζεόλιθων Z και X, αντίστοιχα και συνεπώς αποσταθεροποιούν τον πυρήνα με αποτέλεσμα να διακόπτεται η διεργασία της ανάπτυξης του κρυστάλλου.

Ο Hopkins [396] μελέτησε την σύνθεση του ζεόλιθου στο σύστημα Na/TMA σε $100\text{ }^\circ\text{C}$ σε σχέση με τα συστήματα εκείνα που παράγουν ζεόλιθους τύπου φαουγιαζίτη. Αυτός βρήκε ότι ο σχηματισμός του ζεόλιθου Y απαιτεί ο λόγος του $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})$ να είναι τουλάχιστον 0,75. Αντικατάσταση του TMA για Na στην σύνθεση του ζεόλιθου X προκάλεσε την αλλαγή της δομής του προϊόντος σε δομή LTA. Η αναγκαιότητα του Na στο αρχικό μίγμα της σύνθεσης για παραγωγή ζεόλιθου τύπου φαουγιαζίτη αναφέρθηκε επίσης από τον Zhao κ.ά. [397].

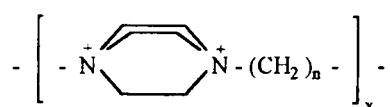
Ο σοδαλίτης μπορεί να συντεθεί από ένα σύστημα όπου το μόνο κατιόν που υπάρχει είναι το TMA [398]. Επειδή το κατιόν TMA είναι πολύ μεγάλο για να εισέλθει σε μία κοιλότητα σοδαλίτη και επειδή υπάρχει μόνον ένα κατιόν TMA σε κάθε κοιλότητα, αυτό το κατιόν πρέπει να συσσωματώνεται κατά την διάρκεια της ανάπτυξης του κρυστάλλου είτε στους ανιονικούς κλωβούς, σε σχηματισμούς πλεγματικών μονάδων, είτε στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου. Έτσι ο κλωβός πρέπει να αναπτύσσεται γύρω από το κατιόν TMA το οποίο ενεργεί τόσο σαν δομοτεκτονικό μόριο όσο και σαν αντισταθμιστικό ιόν.

Ο He [399] συνέθεσε πυριτιοαργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς SAPO-34 με NEt_3 , Et_4NOH (TEAOH) και μίγμα NEt_3 και Et_4NOH σαν δομοτέκτονα μόρια αντίστοιχα. Το μέγεθος του κρυστάλλου μειώθηκε και η BET επιφάνεια αυξήθηκε

όταν ο γραμμομοριακός λόγος του TEA/NEt₃ στο δυαδικό σύστημα δομοτεκτόνων μορίων αυξήθηκε. Παρόλα αυτά, η θερμική σταθερότητα του SAPO-34 δεν άλλαξε σημαντικά όταν η σύσταση των δομοτεκτόνων μορίων μεταβλήθηκε. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών (MeOH ----> ολεφίνες) υποδηλώνουν ότι η εκλεκτικότητα των ολεφινών αυξάνεται αξιοσημείωτα όταν προστίθεται TEOH στο δομοτεκτονικό μόριο NEt₃ κατά την σύνθεση των SAPO-34 μοριακών ηθμών.

Ο Lohse κ.ά. [400] δημοσίευσαν ότι τόσο η κινוקλιδίνη όσο και η κυκλοεξυλαμίνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δομοτέκτονα μόρια για την σύνθεση του SAPO-35.

Η έννοια της δομοτεκτόνισης έχει επεκταθεί σε γραμμικούς πολυηλεκτρολύτες [401] που έχουν τον τύπο:



όπου n = 3, 4, 5, 6 και 10. Πηκτές αργιλιοπυριτικού νατρίου κρυσταλλώθηκαν σε 90 °C και σε 170-180 °C, με την παρουσία και την απουσία του πολυμερούς. Σε 90 °C πολύ λίγο πολυμερές (n = 4) χρησιμοποιήθηκε για να αλλάξει τα προϊόντα από ζεόλιθους Y + P σε γμελινίτη + χαβαζίτη και στη συνέχεια με λίγο περισσότερο πολυμερές σε γμελινίτη μόνον. Παρόμοια σε 170-180 °C ο αναλσίμης που σχηματίστηκε με την απουσία πολυμερούς αντικαταστάθηκε με μορντενίτη όταν στο μίγμα της αντίδρασης οι λόγοι TMA/SiO₂ ήταν 0,23 και 0,43. Τόσο ο γμελινίτης όσο και ο μορντενίτης έχουν φαρδιά κανάλια παράλληλα με τον c-άξονα, ικανά για να στεγάσουν τις αλυσίδες του πολυηλεκτρολύτη σε διαμόρφωση έκτασης. Τα δεδομένα της ανάλυσης δείχνουν ότι 1) τα πολυμερή βρίσκονται στους μεγάλους πόρους σε διαμόρφωση έκτασης, 2) υπάρχει μικρή καταστροφή του πολυμερούς για τους γμελινίτες (που σχηματίστηκαν σε 90 °C) αλλά περισσότερη για τον μορντενίτη (που σχηματίστηκε σε 170-180 °C). Όταν το πολυμερές απομακρύνθηκε με καύση από τον γμελινίτη, ο ζεόλιθος απορρόφησε 7,5% κ.β. κυκλοεξάνιο. Έτσι οι αλυσίδες του πολυηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκαν για να εκμηδενίσουν ή να ελαχιστοποιήσουν τον αριθμό των σφαλμάτων συσσώρευσης και τα οποία συχνά εμφανίζονται και μπλοκάρουν τα κανάλια του γμελινίτη. Οι αλυσίδες των πολυμερών εμφανίζονται να λειτουργούν σαν δομοτέκτονες παράγοντες γύρω από τα οποία κρυσταλλώνονται οι ζεόλιθοι.

Ο Dumont κ.ά. [402] δημοσίευσαν τρεις μεθόδους σύνθεσης που οδηγούν στον σχηματισμό του SAPO-40 με χρήση TPAOH και δοκίμασαν την επαναληπτικότητά τους. Η κινητική μελέτη της κρυστάλλωσης έδειξε ότι η σύσταση της πηκτής που

προτάθηκε από τον Lok κ.ά. [403] προτιμά την συγκρυστάλλωση του SAPO-5, ο οποίος ανταγωνίζεται για το ίδιο οργανικό δομοτεκτονικό μόριο όπως και η δομή του SAPO-40 και σχηματίζεται πολύ πιο γρήγορα. Η προσθήκη μικρής ποσότητας κατιόντων αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) στο μίγμα της αντίδρασης εμποδίζει την πυρήνωση του SAPO-5 [402]. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξαρτάται από το περιεχόμενο Si και τον λόγο κατιόν/Si της πηκτής. Οι συγγραφείς [402] έδωσαν μία εξήγηση με βάση τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στην υγρή φάση μεταξύ των ιόντων των αλκαλίων και των δομικών μονάδων του SAPO-5. Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι 1) ένα δομοτεκτονικό μόριο, π.χ. το κατιόν TPA, μπορεί να οδηγήσει σε δύο διαφορετικές δομές, τον SAPO-40 και τον SAPO-5 με την ίδια αρχική πηκτή, 2) η παρουσία άλλων κατιόντων μπορεί να επηρεάζει τις φάσεις που θα προκύψουν, κυρίως επειδή αυτά μπορούν να επιβραδύνουν την ανάπτυξη της φάσεως του SAPO-5, 3) η χημεία της πηκτής είναι ένας σημαντικός παράγοντας.

Ο Moïni κ.ά. [404-405] διεξήγαγαν μία συστηματική μελέτη όσον αφορά τον σχηματισμό διάφορων ζεολιθικών φάσεων από μίγματα που περιέχουν δι-τεταρτοταγή κατιόντα. Το μήκος της αλυσίδας των τεταρτοταγών κατιόντων βρέθηκε ότι παίζει έναν ρόλο κλειδί στην φύση του τελικού προϊόντος. Σε καθεστώς δεδομένης σύστασης παρατηρήθηκε ένα μαιανδρικό αχνάρι με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των δι-τεταρτοταγών κατιόντων και λαμβάνονταν είτε ο ζεόλιθος ZSM-23 με μονοδιάστατους δεκαμελείς δακτυλίους είτε ο ζεόλιθος με δωδεκαμελείς δακτυλίους όπως οι ZSM-50, NU-87 ή ZSM-12. Μελέτες μοριακού μοντελισμού οδήγησαν σε έναν προτεινόμενο προσανατολισμό των αντίστοιχων τεταρτοταγών κατιόντων στους πόρους/κανάλια του δωδεκαμελούς δακτυλίου του ZSM-50 και NU-87. Εξειδικευμένα μήκη αλυσίδων παρέχουν μία ιδεώδη εφαρμογή για σχηματισμό των δυσδιάστατων πορωδών συστημάτων. Όταν η εφαρμογή είναι λιγότερο ιδανική, εμφανίζεται ο ZSM-23 σαν υποχρεωτική φάση κάτω από τις συνθήκες που έγινε η μελέτη.

Κατά την σύνθεση του ZSM-5 ο Howde [406] χρησιμοποίησε α, ω-διαμινοαλκάνια τα οποία έχουν μία αλυσίδα αλκανίου που περιέχει 3-8 άτομα άνθρακα και βρέθηκε εντοπισμένη στον ζεόλιθο κατά την διάρκεια της σύνθεσης.

Ο Τι-σιλικαλίτης (TS-1) γενικά συντέθηκε χρησιμοποιώντας σαν δομοτεκτονικό μόριο TPAOH. Το TBAOH είναι γνωστό ότι κατευθύνει την δομή MEL. Ο Tuel κ.ά. [407] δημοσίευσαν ότι όταν περισσότερο από 20% του TBAOH αντικαταστάθηκε από TEAOH τότε σχηματίστηκε καθαρός TS-1. Τα κατιόντα TBA και TEA συσσωματώθηκαν στην δομή κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης σε αναλογία TBA/TEA = 1. Αυτό το υλικό αποδείχθηκε ότι έχει καταλυτικές ιδιότητες όμοιες με εκείνο του πρότυπου TS-1 κατά την υδροξυλίωση του PhOH με H₂O₂. Είναι

ενδιαφέρον ότι όταν TBA/TEA = 1 τα δύο μόρια είναι ισοδύναμα με δύο TPA ως προς το μοριακό βάρος, τον όγκο και τον αριθμό ατόμων άνθρακα.

Ο Sierea κ.ά. [408] δημοσίευσαν ότι το $AlPO_4$ και τα Si- και M-υποκατεστημένα παράγωγα (M = Co, Zn κ.λ.π.) με δομή LTA κρυσταλλώνονται από υδροπηκτές που περιέχουν ιόντα TMA, διαιθανολαμίνη και ιόντα F^- κάτω από προσεκτικά ελεγχόμενες παρασκευαστικές συνθήκες που περιλαμβάνουν στάδια ανάμιξης και γήρανσης. Η δομή που προσδιορίστηκε από τα δεδομένα XRD που ελήφθησαν από έναν μονοκρυστάλλο, δείχνει ότι τέσσερα διαφορετικά δομοτέκτονα μόρια εντοπίζονται σε τέσσερις θέσεις των κλωβών και κοιλοτήτων: το F^- στο D4R, το TMA στον κλωβό του σοδαλίτη, η διαιθανολαμίνη και το νερό στον οκταμελή δακτύλιο και πλησίον του εξαμελούς δακτυλίου του άλφα κλωβού αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα υποστηρίζονται από χημική ανάλυση, TG, DTA, MAS, NMR του ^{19}F , ^{31}P , ^{27}Al , ^{29}Si και ^{13}C .

Ο Song κ.ά. [409] μελέτησαν την παραγωγή του ZSM-35, ZSM-5 και μορντενίτη από τα συστήματα σύνθεσης που περιέχουν 1,6-εξανοδιαμίνη και αιθυλενοδιαμίνη σαν δομοτέκτονα μόρια, αντίστοιχα. Αυτοί βρήκαν ότι η 1,6-εξανοδιαμίνη και η αιθυλενοδιαμίνη έχουν καλύτερο αποτέλεσμα στην δομοτεκτόνιση για τον ZSM-35 απ' ότι για τον μορντενίτη και η 1,6-εξανοδιαμίνη είναι ένα εξαιρετικό δομοτεκτονικό μόριο για τον ZSM-5.

Ο Dutta κ.ά. [394] εξέτασαν τους σκελετούς των ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σε περιοχές συστάσεων αντιδρώντων: $(15-40) SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (1,5-12,0) Na_2O \cdot 1500H_2O$, με θέρμανση στους 190 °C για χρονικά διαστήματα 20-1000 ώρες. Ο μορντενίτης και ο ZSM-5 σχηματίστηκε μόνον σε μία στενή περιοχή συστάσεων. Raman και MAS NMR μελέτες των πρόδρομων του ZSM-5 και μορντενίτη έδειξαν ότι οι κρύσταλλοι αυτοί προέκυψαν από πηκτές με παρόμοιες δομές αλλά με τον μορντενίτη πύο αποπολυμερισμένο και πλούσιο σε αργίλιο.

Δημοσιεύθηκε ότι ένας ζεόλιθος που ονομάζεται σαν "Losod" μπορεί να παρασκευασθεί σε σύστημα σύνθεσης που περιέχει κατιόντα αλκάλειο-οργανικού, $Na^+/C_8H_{16}N^+$ [353]. Αν και το μέγεθος και η εφαρμογή του οργανικού κατιόντος στον κλωβό του LOSOD είναι ένα ελκυστικό επιχείρημα της επίδρασης της τεκτονοδόμησης για σχηματισμό πρόδρομου, το γεγονός ότι ο ζεόλιθος δεν περιέχει οργανικό κατιόν αναιρεί τον μηχανισμό. Το DPA χρησιμοποιείται συχνά για την σύνθεση του VPI-5 [83]. Παρόλα αυτά ο Schmidt κ.ά. [339] αναφέρουν ότι το DPA δεν υπάρχει στους κρυστάλλους που σχηματίζονται.

Κεφάλαιο II

Τεχνικές φυσικού χαρακτήρισμού, κατασκευή αντιδραστήρων και μέθοδοι χημικής ανάλυσης

II.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ενας πλήρης χαρακτηρισμός ενός δείγματος ζεόλιθου μπορεί να συνίσταται απο την εύρεση των κάτωθι στοιχείων ταυτότητας:

- Δομή κρυστάλλων: παρέχει την τοπολογία της δομής του σκελετού, το μέγεθος και τα χαρακτηριστικά συμμετρίας της μοναδιαίας κυψελίδας.
- Μορφολογία: παρέχει την πληροφόρηση για μονοκρύσταλλος ή πολυκρυσταλλική φάση και συσσωματώματα, ενώ στην πρώτη περίπτωση δίνει το μέγεθος, το habit και την κατανομή των κρυστάλλων.
- Ατέλειες κρυστάλλων (όπως ελαττώματα στο στίβαγμα των κρυσταλλικών στρώσεων): παρέχει την φύση τους, τον αριθμό και την κατανομή και τις επιδράσεις τους στην τοπική υφή και κυρίως στο μέγεθος των πόρων που είναι προσιτοί σε ξένα μόρια.
- Ακαθαρσίες: παρέχει πληροφορίες για την φύση τους (άμορφη και/ή άλλες κρυσταλλικές φάσεις) και την ποσότητα τους, ως ξεχωριστοί κρύσταλλοι ή ενσωματωμένοι στους υπό μελέτη κρυστάλλους, περιλαμβάνοντας επιφανειακή ανάπτυξη, συμφυή ανάπτυξη.
- Χημική σύσταση: παρέχει πληροφόρηση για διαφοροποίηση απο κρύσταλλο σε κρύσταλλο και κατανομή στο σώμα εκάστου κρύσταλλου (κατά ζώνες, zoning), κυρίως των T-ατόμων.
- Τοπική διάταξη διαφορετικών T-ατόμων (όπως Si και Al) μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα των κρυστάλλων του ζεόλιθου.
- Μη-σκελετικά σωματίδια (αντισταθμιστικά ιόντα και μόρια στους κρυστάλλους του ζεόλιθου): δίνει τις θέσεις τους, κινητικότητες, επιδράσεις στα χαρακτηριστικά συμμετρίας της κρυσταλλικής δομής, και την σταθεροποίηση που επιφέρουν στον σκελετό (ή η αλληλεπίδραση τους με τον σκελετό).

Πολλές τεχνικές που αναπτύχθηκαν στις φυσικές επιστήμες έχουν εφαρμοσθεί για την ανάλυση και χαρακτηρισμό ζεολιθικών υλικών, όπως η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) [119,410-411], η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) στερεάς κατάστασης [253,412], η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) [413], η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία (EM) [414], και άλλες [415]. Κάθε μία έχει μερικά πλεονεκτήματα αλλά και περιορισμούς. Η

πρόκληση είναι να βρεθεί ο σωστός συνδυασμός διαφορετικών τεχνικών για την λύση των προβλημάτων [119].

Οι προσπάθειες χαρακτηρισμού ενός προϊόντος σύνθεσης ζεόλιθου αποβλέπουν στο να απαντήσουν δύο ερωτήσεις: ποιός είναι ο τύπος δομής και ποιά είναι η φαινόμενη σύσταση. Για μερικά επιλεγμένα δείγματα ζεόλιθων (σημαντικοί ζεόλιθοι κατά την άποψή μας που αποκτήθηκαν σ' αυτή την εργασία), έγιναν επιπλέον προσπάθειες για παραπέρα μελέτη των χαρακτηριστικών δομής και σύστασης χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) στερεάς κατάστασης, φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR), θερμική ανάλυση, πειράματα ιονανταλλαγής, μετρήσεις ρόφησης και τα λοιπά.

Σ' αυτό το κεφάλαιο, δίνονται μερικά βασικά χαρακτηριστικά της κάθε μιάς απο τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές και ο συγκεκριμένος σκοπός που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία. Επίσης αναφέρονται ο τύπος των οργάνων (ή συσκευών) και οι συνθήκες λειτουργίας τους. Τέλος, παρουσιάζεται η κατασκευή των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των ζεόλιθων στο εργαστήριο μας και περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης που εφαρμόστηκαν.

Π.2. ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΚΟΝΗΣ

Στις περισσότερες συνθέσεις ζεόλιθων, οι παραγόμενοι ζεόλιθοι συμπεριλαμβάνονται στις γνωστές δομές οι οποίες έχουν αποδειχθεί και καθιερωθεί στην βιβλιογραφία. Έτσι δεν απαιτείται η ανάλυση δομής μιας άγνωστης ζεολιθικής δομής (η οποία συνήθως αναλαμβάνεται από κρυσταλλογράφους) αλλά ταυτοποίηση δομής που είναι πιο εύκολο να πραγματοποιηθεί. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης είναι το πιο σημαντικό και χρήσιμο εργαλείο γι' αυτό το σκοπό. Επειδή κάθε κρυσταλλικό υλικό έχει το δικό του χαρακτηριστικό διάγραμμα σκόνης, η μέθοδος συχνά καλείται ως η μέθοδος δακτυλικού αποτυπώματος. Τα διαγράμματα σκόνης όλων των γνωστών ζεόλιθων έχουν συμπεριληφθεί και επανεκδοθεί στο *"Συλλογή προσομοιωμένων XRD αχναριών σκόνης ζεόλιθων"* και οι παραπομπές περιέχονται σ' αυτό [416].

Τα καταγραφίματα σκόνης περιέχουν δύο κύριες παραμέτρους, τις θέσεις (τιμές 2θ) των γραμμών και τις εντάσεις τους (ή ύψη). Οι θέσεις μπορούν συνήθως να μετρηθούν με μεγάλη ακρίβεια και επαναληπτικότητα, ενώ οι εντάσεις συνήθως μετρούνται με μικρή επαναληπτικότητα [410-411,420]. Αυτό συμβαίνει γιατί οι

εντάσεις είναι πολύ ευαίσθητες στις συνθήκες λειτουργίας και στη σταθερότητα του οργάνου, στην παρουσία ακαθαρσιών, στο πρόβλημα επιλεγμένου προσανατολισμού των κρυστάλλων και άλλων ασαφώς-οριζομένων παραγόντων οι οποίοι δύσκολα μπορούν να ρυθμιστούν κατά τη διάρκεια μέτρησεων περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης. Οι εντάσεις μπορούν να μετρηθούν μόνο ημι-ποσοτικά και μπορεί να δείξουν διαφορές της τάξεως του 20% από δείγμα σε δείγμα.

Υπάρχουν δύο βασικοί παράγοντες που καθορίζουν τα αχνάρια σκόνης: (α) το μέγεθος και το σχήμα της μοναδιαίας κυψελίδας και (β) ο ατομικός αριθμός και η θέση των διαφόρων ατόμων στην κυψελίδα. Γενικά τα πειραματικά καταγραφόμενα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης περιέχουν πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση των κρυστάλλων. Οι πληροφορίες δομής από τα διαστήματα d (αποστάσεις μεταξύ παράλληλων επιπέδων ανάκλασης) (d -spacings) μπορούν να συσχετιστούν απευθείας με τις θέσεις των γραμμών περίθλασης ακτίνων-Χ μέσω του νόμου του Bragg:

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

όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Στις μελέτες των επομένων κεφαλαίων αυτής της διατριβής, δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης χρησιμοποιούνται για να υπηρετήσουν δύο σκοπούς: (i) επαλήθευση ή ταυτοποίηση του τύπου δομής κάθε κρυσταλλικής φάσης στο στερεό προϊόν σύνθεσης, και (ii) την εύρεση της κρυσταλλικότητας κάθε κρυσταλλικής φάσης (π.χ. το ποσοστό της κάθε φάσης που περιλαμβάνεται στο στερεό δείγμα). Συμπληρωματικές τεχνικές (όπως φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR, στερεάς κατάστασης και φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας, IR) προσφέρουν σημαντική βοήθεια για την αναγνώριση της δομής. Χρησιμοποιούνται είτε για να επιβεβαιώσουν το συμπέρασμα που προκύπτει από δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης ή για να φανερώσουν επιπλέον λεπτομέρειες σχετικές με την στερεά φάση (μικτές φάσεις) όπως συγκεντρώσεις των στοιχείων, συντονισμός στοιχείων κ.τ.λ. Επιπλέον, η γνώση της σχετικής σύνθεσης από την οποία παράγεται ο ζεόλιθος (συμπεριλαμβάνοντας τα αποτελέσματα ίδιων ή παρόμοιων συνθέσεων στη βιβλιογραφία) παρέχει βοήθεια στη αναγνώριση της δομής, γιατί ο αριθμός των πιθανών κρυσταλλικών δομών μπορεί να ελαττωθεί σημαντικά.

Για την ταυτοποίηση δομής, τα δεδομένα από περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης ενός στερεού προϊόντος συγκρίθηκαν με αυτά των ζεόλιθων αναφοράς (γνωστών δομών). Οι τιμές 2θ των κυρίων κορυφών πρέπει να ταιριάζουν καλά με αυτές του ζεόλιθου αναφοράς (γνωστή δομή). Οι σχετικές εντάσεις πρέπει περίπου να

συμφωνούν· δεν είναι όμως αναγκαίο (και συνήθως απίθανο) να βρεθούν ακριβώς οι ίδιες εντάσεις. Επίσης, οι τιμές 2θ μπορεί να είναι ελάχιστα μετατοπισμένες σε σχέση μ' αυτές του ζεόλιθου αναφοράς. Αυτό συμβαίνει γιατί το μήκος του δεσμού Si-O (1.61Å) είναι λίγο μικρότερο από αυτό του δεσμού Al-O (1.75Å), και οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας ελαττώνονται με την αύξηση του μέσου λόγου Si/Al. Υπάρχει δηλαδή σχέση ανάμεσα στη μετατόπιση των κορυφών περίθλασης ακτίνων-X και του λόγου Si/Al. Με βάση αυτή τη σχέση, η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X σκόνης έχει χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του λόγου Si/Al δειγμάτων ζεόλιθων [421-423]. Σφάλματα στη βαθμολόγηση του οργάνου μπορούν επίσης να συνεισφέρουν στη μετατόπιση των κορυφών στην κλίμακα των 2θ τιμών. Θα ήταν αποδεκτό οι μετατοπίσεις να είναι στην ίδια κατεύθυνση και μέσα σε ένα λογικό εύρος. Τα δεδομένα αναφοράς για ένα ζεόλιθο είτε προσομοιάστηκαν είτε ελήφθησαν με μεγαλύτερη πιστότητα (καλύτερο όργανο και μεγαλύτερος χρόνος για την λήψη των δεδομένων), ώστε οι μερικά αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές να διαχωριστούν (υψηλή ανάλυση) και οι σχετικά αδύνατες κορυφές να αποκαλυφθούν. Γι αυτό είναι κατανοητό γιατί μερικές αδύνατες κορυφές δεν μπορεί να βρεθούν και οι εγγύς κορυφές να διαχωρισθούν στο αχνάρι κορυφών περίθλασης ακτίνων-X σκόνης κάποιου δείγματος ζεόλιθου στην παρούσα εργασία.

Αν το εξεταζόμενο δείγμα ζεόλιθου είναι μίγμα μερικών κρυσταλλικών φάσεων, η ταυτοποίηση δομών είναι πιο πολύπλοκη. Συνήθως προσδιορίζουμε πρώτα την κύρια φάση και μετά τις ακαθαρσίες. Λόγω των σημαντικών προβλημάτων αλληλεπικάλυψης και των χαμηλών γενικά εντάσεων των μη-καθαρών φάσεων εξ αιτίας της μικρής τους περιεκτικότητας, είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστούν οι ταυτότητες των δομών τους. Σ' αυτή την περίπτωση, η γνώση της σύνθεσης είναι πολύ σημαντική για το περιορισμό των πιθανών δομών.

Αν και η τεχνική περίθλασης ακτίνων-X σκόνης έχει μικρή ακρίβεια για την ποσοτική μέτρηση της κρυσταλλικότητας, καμμία άλλη εναλλακτική μέθοδος δεν έχει ακόμα βρεθεί [424]. Η κρυσταλλικότητα συνήθως υπολογίζεται συγκρίνοντας τις εντάσεις επιλεγμένων κορυφών με αυτές του δείγματος αναφοράς ή "αυθεντικού δείγματος" (θεωρώντας το ως 100% κρυσταλλικό) [425]. Με σκοπό την αύξηση της ακρίβειας, λαμβάνονται συνήθως τα παρακάτω μέτρα: (i) επιλογή κορυφών μεγάλης έντασης με υψηλές τιμές 2θ ($>15^\circ$), γιατί κορυφές με μικρές τιμές 2θ έχουν μικρότερη επαναληπτικότητα, (ii) χρησιμοποίηση του αρθροίσματος των εντάσεων μερικών κορυφών αντί της έντασης μίας κορυφής, (iii) χρησιμοποίηση του εμβαδού μέσα σε μία περιοχή τιμών 2θ αντί του ύψους μίας κορυφής ή του αρθροίσματος των υψών μερικών κορυφών όταν ο διαχωρισμός των κορυφών είναι πτωχός, (iv) επιλογή μόνο των καλώς διαχωρισμένων κορυφών όταν συνυπάρχουν παραπάνω από μία

κρυσταλλικές φάσεις. Όταν δεν διατίθεται δείγμα αναφοράς ή η απόλυτη κρυσταλλικότητα δεν είναι απαραίτητη, κάποιο δείγμα με υψηλή κρυσταλλικότητα (ευδιάκριτο αχνάρι κορυφών και χαμηλή βασική γραμμή) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείγμα "αναφοράς" και να μετρηθούν στη συνέχεια οι σχετικές κρυσταλλικότητες μετά από κανονικοποίηση των εντάσεων των συγκρινόμενων με αυτό καταγραφμάτων XRD σκόνης αυτών.

Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X σκόνης (Simadzu D/MAX-III) με ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54178\text{\AA}$) χρησιμοποιήθηκε για να ταυτοποιηθούν οι τύποι δομής των στερεών προϊόντων που παρήχθησαν, όπως φαίνεται στο Κεφάλαιο III. Η περιοχή σάρωσης ήταν από 5 ως 40° (2 θ), με βήμα 0.05°, και ταχύτητα σάρωσης 3° ανά λεπτό.

Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X σκόνης (Siemens D-500) ελεγχόμενο από ηλεκτρονικό υπολογιστή, χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της δομής των στερεών προϊόντων που παρήχθησαν με τις διεργασίες που δίνονται στα Κεφάλαια IV, V, VI, και VII. Το περιθλασίμετρο ήταν εφοδιασμένο με πηγή ακτινοβολίας $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54178\text{\AA}$) στα 40KV και 30mA. Τα δεδομένα XRD λήφθηκαν στην περιοχή από 5 ως 35° (2 θ), με βήμα 0.05°, και ταχύτητα σάρωσης 3° ανά λεπτό.

Πριν τις μετρήσεις XRD το στερεό δείγμα: (i) ξηράνθηκε στους 120°C κατά την διάρκεια της νύχτας και στη συνέχεια διατηρήθηκε στο περιβάλλον όλη την νύχτα, και (ii) κονιοποιήθηκε σε λεπτή σκόνη (αν δεν ήταν). Στο στάδιο (i), η κατάσταση ενυδάτωσης των στερεών δειγμάτων φθάνει σε ένα επίπεδο και παραμένει εκεί ενώ με το στάδιο (ii) το πρόβλημα του επιλεγμένου προσανατολισμού των κρυσταλλιτών σκόνης, αν συμβαίνει, μπορεί να μειωθεί και επιπλέον διευκολύνεται η δειγματοληψία για τις μετρήσεις XRD σκόνης.

Π.3. ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR) ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η αρχή που στηρίζεται η φασματοσκοπία NMR είναι η συμπεριφορά των μαγνητικών ροπών σπίν συγκεκριμένων ατομικών πυρήνων κάτω από την επίδραση εξωτερικών σταθερών και εναλλασσόμενων μαγνητικών πεδίων όταν επιδρούν τοπικά πεδία που δημιουργούνται από τους περιβάλλοντες γειτονικούς πυρήνες και από την κατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου γύρω από τους πυρήνες [253]. Η χημική μετατόπιση που αντιστοιχεί στο τοπικό περιβάλλον του πυρήνα μπορεί να μετρηθεί με φασματοσκοπία NMR. Σε αντίθεση με τα πειράματα περίθλασης τα οποία είναι ευαίσθητα στην διαδοχική τάξη μικρών διαστημάτων, η τεχνική NMR

είναι ευαίσθητη σε επιδράσεις ατομικών αποστάσεων και αυτό την κάνει μία πολύ χρήσιμη συμπληρωματική τεχνική.

Υψηλής-ευκρίνειας στερεάς-κατάστασης πολυπυρηνική φασματοσκοπία NMR (ιδιαίτερα των Si, Al, P) έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την μελέτη της δομής του σκελετού των ζεόλιθων τα τελευταία χρόνια [253]. Για έναν αργιλοπυριτικό ζεόλιθο, το φάσμα ^{29}Si NMR υψηλής-ευκρίνειας στερεάς-κατάστασης θα δείξει κορυφές των διαφορετικών ατόμων Si (i) των οποίων οι χημικές μετατοπίσεις είναι συνδεδεμένες με τον αριθμό των γειτονικών ατόμων Al που περιβάλλουν τα διάφορα άτομα Si, (ii) των οποίων οι εντάσεις αντικατοπτρίζουν το ποσοστό του Si του δείγματος σε ένα τέτοιο περιβάλλον. Καθώς οι απόλυτες τιμές των χημικών μετατοπίσεων εξαρτώνται από την δομή, η ερμηνεία του φάσματος με λιγότερες από πέντε κορυφές, που αντιστοιχούν σε μηδέν, ένα, δύο, τρία και τέσσερα άτομα Al στη δεύτερη στοιβάδα ένταξης, πρέπει να γίνεται με προσοχή. Αυτή η πληροφορία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προκύψουν διάφοροι τρόποι ένταξης Si από Al οι οποίοι είναι δύσκολο να εντοπιστούν από δεδομένα περίθλασης. Επίσης αυτή η πληροφορία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του λόγου Si/Al του σκελετού, κάτι το οποίο δεν πετυχαίνεται με την χημική ανάλυση αν υπάρχουν στο δείγμα μη-σκελετικά σωματίδια Si και/ή Al.

Η κρυσταλλογραφικά διάκριτη θέση του Si σε μερικούς ζεόλιθους παράγει μία ελαφρώς διαφορετική χημική μετατόπιση από αυτή της ένωσης αναφοράς και έτσι μπορεί να εντοπιστεί. Αλλά αυτό είναι πρακτικά δυνατό μόνο κατά την απουσία της κυριαρχούσας επίδρασης των γειτονικών Al, π.χ. σε καθαρά πυριτικούς ζεόλιθους ή έντονα πλούσιους σε πυρίτιο. Κάτω από τις σωστές συνθήκες, το φάσμα μπορεί να αποκαλύψει τον αριθμό των θέσεων Si στην ασύμμετρη μοναδιαία κυψελίδα και το ποσοστό κατάληψης των, και έτσι μπορούν να εκμηδενισθούν κάποιες αμφιβολίες επιλογής σχετικά με την ομάδα χωρικής συμμετρίας που ανήκουν. Αυτή η πληροφορία είναι πολύ χρήσιμη για την εύρεση της δομής ενός νέου ζεόλιθου. Επίσης φάσματα ^{27}Al NMR χρησιμοποιούνται αρκετά και είναι η μόνη μέθοδος για την εξακρίβωση της ύπαρξης τετραεδρικά και/ή οκταεδρικά ενταγμένου Al στο δείγμα του ζεόλιθου. Με βελτιωμένη ευκρίνεια, το φάσμα μπορεί να αποκαλύψει τις μη-ισοδύναμες τετραεδρικές θέσεις του Si και το ποσοστό κατάληψης των.

Στην παρούσα μελέτη, φάσματα NMR ^{29}Si και ^{27}Al στερεάς-κατάστασης ελήφθησαν σε φασματόμετρο Broker MSL 400. Χρησιμοποιήσαμε αυτή την τεχνική για να εξετάσουμε μόνο μερικά δείγματα ζεόλιθων καθαρής-φάσης (χαρακτηρισμένα με XRD και SEM) σχετικά με: (i) την τοπική διάταξη των T θέσεων, π.χ., θέσεις Si με διαφορετικό αριθμό γειτονικών Al στη σφαίρα ένταξης, (ii) τις μη-ισοδύναμες θέσεις

Si, (iii) τις μη-ισοδύναμες τετραεδρικές θέσεις Al, (iv) την ύπαρξη οκταεδρικά ενταγμένων ατόμων Al και (v) την εύρεση του λόγου Si/Al του σκελετού, αν είναι εφικτή.

II.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΡΘΟΥ (IR)

Τα φάσματα IR αντιστοιχούν στις δονητικές κινήσεις των ατόμων στα μόρια ή στα στερεά. Μία συστηματική διερεύνηση της δομής των σκελετών πολλών συνθετικών ζεόλιθων έχει πραγματοποιηθεί στην περιοχή $200-1300\text{ cm}^{-1}$ από τον Flanigen κ.αλ. [413]. Η ερμηνεία αυτών των φασμάτων βασίστηκε στην αντιστοίχιση των ταινιών υπέρυθρης απορρόφησης συγκεκριμένων δομικών ομάδων που βρίσκονται στους διάφορους ζεολιθικούς σκελετούς. Οι ατομικές αντιστοιχίσεις σε συγκεκριμένα TO_4 (T=Si, Al, κ.τ.λ.) τετράεδρα δεν είναι δυνατές. Έτσι, η συχνότητα συντονισμού αντιπροσωπεύει την μέση σύσταση. Οι ταινίες απορρόφησης στα φάσματα IR έχουν χωριστεί σε δύο ομάδες [413]: (1) αυτές που οφείλονται σε εσωτερικές δονήσεις του τετραέδρου TO_4 και οι οποίες δεν είναι ευαίσθητες σε δονήσεις δομής, (2) αυτές που μπορούν να συσχετιστούν με τους δεσμούς μεταξύ τετράεδρων και οι οποίες είναι ευαίσθητες σε δονήσεις δομής (δηλ. δονήσεις που σχετίζονται με τη σύνδεση των επί μέρους τετράεδρων σε δευτερεύουσες δομικές μονάδες καθώς και την ύπαρξη ανοιγμάτων στους μεγαλύτερους πόρους. Στον Πίνακα II.1 δίνονται οι συχνότητες των ταινιών απορρόφησης και τα είδη δονήσεων στα οποία αντιστοιχούν, όπως αναφέρθηκαν από τον Flanigen κ.αλ. [413]. Οι ισχυρότερες ταινίες απορρόφησης στα $950-1250$ και $420-500\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν σε δονήσεις στο εσωτερικό των τετράεδρων. Οι δονήσεις τάσης στην περιοχή $650-720\text{ cm}^{-1}$ είναι ευαίσθητες στο λόγο Si/Al του σκελετού και μπορεί να μετατοπίζονται σε μικρότερες συχνότητες με την αύξηση του αριθμού των τετραεδρικών ατόμων Al. Η δόνηση κάμψης στη περιοχή $420-500\text{ cm}^{-1}$ δεν είναι ευαίσθητη στο λόγο Si/Al. Μία ταινία απορρόφησης στην περιοχή $500-650\text{ cm}^{-1}$ είναι συνδεδεμένη με την ύπαρξη διπλών δακτυλίων (D4R και D6R) στη σκελετική δομή και παρατηρείται σε όλες τις δομές των ζεόλιθων που περιέχουν τους διπλούς τετραμελής και διπλούς εξαμελής δακτυλίους (X, Y, A, ZK-5, ωμέγα, και ομάδα χαβαζίτη). Τα φάσματα IR των ζεόλιθων που δεν περιέχουν διπλούς δακτυλίους ή μεγαλύτερες πολυεδρικές μονάδες εμφανίζουν μόνο μία ασθενή απορρόφηση στην περιοχή αυτή. Αυτή η ταινία αποδόθηκε σε δόνησης τάσης. Η ταινία απορρόφησης στην περιοχή $300-420\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με το άνοιγμα των πόρων. Είναι περισσότερο ή λιγότερο ευδιάκριτη ανάλογα με τον τύπο της ζεολιθικής δομής. Είναι μία διάκριτη ταινία στα φάσματα

των ζεόλιθων A, X, Y και ωμέγα, αλλά είναι λιγότερο φανερό στα φάσματα των ζεόλιθων P, ZK-5, κτ.λ. Φαίνεται πως εμφανίζεται σχεδόν μόνιμα στις κυβικές δομές ενώ είναι λιγότερο μόνιμη καθώς μειώνεται η συμμετρία. Αυτή θεωρείται ως τύπος δόνησης κάμψης.

Πίνακας II.1

Ταινίες απορρόφησης σε IR φάσματα ζεόλιθων

Τύποι δονήσεων στο IR	Είδη δονήσεων	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
Εσωτερικά τετράεδρα	ασυμ τάσης	1250-950
Εσωτερικά τετράεδρα	συμ τάσης	720-650
Εσωτερικά τετράεδρα	κάμψης T-O	500-420
Εξωτερικοί δεσμοί	διπλοί δακτύλιοι	650-500
Εξωτερικοί δεσμοί	άνοιγμα πόρων	420-300
Εξωτερικοί δεσμοί	συμ τάσης	750-820
Εξωτερικοί δεσμοί	ασύμ τάσης	1150-1050 (ώμος)

Αν και τα δεδομένα IR περιέχουν μερικές πληροφορίες για τη δομή, αυτές προέρχονται μόνο από μερικές ταινίες και δεν είναι εξειδικευμένες για δεδομένη ζεολιθική δομή όπως συμβαίνει με τις πληροφορίες από τα δεδομένα XRD. Έτσι λοιπόν, μόνο πληροφορίες από φάσματα IR δεν είναι ικανά για την αναγνώριση της δομής του ζεόλιθου εκτός και αν αναμένεται από την σύνθεση ένας περιορισμένος αριθμός γνωστών δομών [426]. Η μέθοδος IR δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για να συμπεράνουμε την ύπαρξη ενός ζεόλιθου, αλλά μερικές φορές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποκλείσει την ύπαρξη κάποιου [426]. Οι συχνότητες μερικών τύπων δονήσεων είναι ευαίσθητες στο λόγο Si/Al του σκελετού και με βάση αυτό το χαρακτηριστικό υπολογίζεται μερικές φορές ο παραπάνω λόγος [413]. Αν από την σύνθεση παράγεται μόνο μία ζεολιθική φάση που έχει μόνιμες χαρακτηριστικές ταινίες IR (και άμορφη πηκτή που δεν έχει αντιδράσει) τότε έχει αναφερθεί ότι τα δεδομένα IR μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μέτρηση της κρυσταλλικότητας, όπως στην περίπτωση των ζεόλιθων A και ZSM-5 [426-427]. Επίσης, εξαιτίας του χαρακτήρα της μεθόδου IR, μερικοί ερευνητές ισχυρίστηκαν ότι η τεχνική IR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση των "πρόδρομων" ή πυρήνων των κρυστάλλων του ζεόλιθου που είναι πολύ μικροί για να ανιχνευθούν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X [368,428].

Στην παρούσα μελέτη, τα φάσματα IR χρησιμοποιήθηκαν συχνά για προκαταρκτική εξέταση των συνθετικών ζεόλιθων εξαιτίας της ταχύτητας και της ευκολίας της μεθόδου. Συνήθως τα αποτελέσματα IR βοηθούσαν στην διερεύνηση της σύνθεσης (στην βήμα προς βήμα διαδικασία) χωρίς να περιμένουμε τα XRD αποτελέσματα. Παρόλα αυτά, τα δεδομένα XRD σκόνης ήταν αυτά που συνήθως χρησιμοποιούνταν για την τελική ταυτοποίηση της δομής. Σε μερικές συνθέσεις όπου αναμενόταν μόνο μία κρυσταλλική φάση με μόνιμη χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης IR, τα φάσματα IR χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της πορείας της κρυστάλλωσης. Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιήθηκε και για μελέτες εντοπισμού ύπαρξης "πρόδρομων" ή πυρήνων των ζεολιθικών κρυστάλλων που αναπτύχθηκαν στην πηκτή πυρηνοποίησης. Τέλος, η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της θερμικής σταθερότητας μερικών δειγμάτων ζεόλιθων παρακολουθώντας την εξέλιξη του φάσματος IR καθώς το δείγμα επεξεργάζοταν με αυξανόμενη την θερμοκρασία.

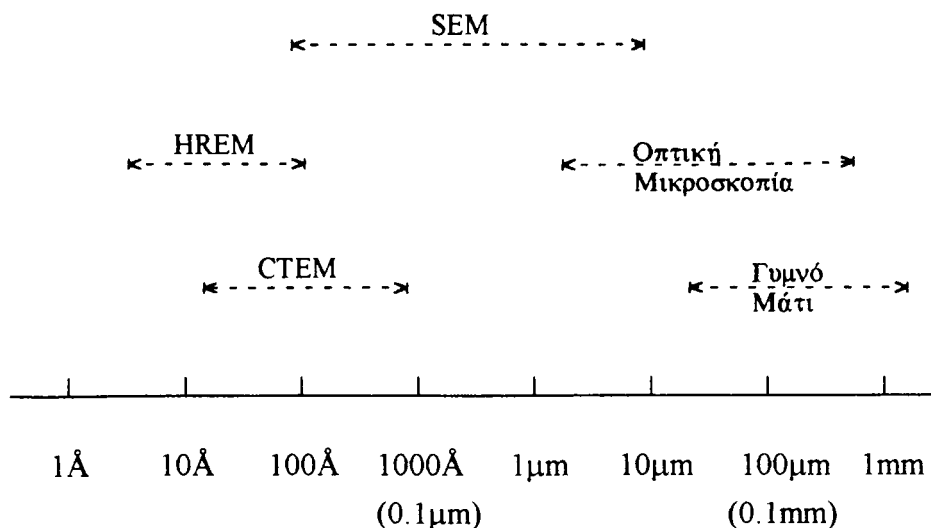
Τα φάσματα IR λήφθηκαν στην περιοχή 300 ως 1300 cm^{-1} σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Perkin Elmer 783. Σκόνες από KBr και δείγμα ζεόλιθου κονιοποιήθηκαν σε λεπτή και ομογενή μίγματα (~ 2% ζεόλιθος στο μίγμα). Τέλος, ετοιμαζόταν δισκίο (13 mm διάμετρος, ~ 100 mg) σε πίεση 10-τόνων.

II.5. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι λεπτές σκόνες (0.1 - 15 μm) ενώ διαφορετικοί ζεόλιθοι εμφανίζονται να είναι παρόμοιοι μακροσκοπικά. Παρόλα αυτά, μπορεί να δείχνουν αρκετά διαφορετικοί (μέγεθος, σχήμα, χαρακτηριστικά συμμετρίας) στο μικροσκόπιο. Με οπτικά μικροσκόπια, τεμαχίδια μεγέθους μερικών μικρομέτρων ($1\mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA} = 10^{-3} \text{ mm}$) σε διάμετρο μπορούν να φανούν σε υψηλές μεγενθύνσεις. Το όριο διακριτικής ικανότητας προσεγγίζεται όταν το μέγεθος του τεμαχιδίου πλησιάζει το μήκος κύματος του ορατού φωτός, 0.4 ως 0.7 μm . Για τεμαχίδια μεγέθους μικρότερου της τάξης των μικρομέτρων είναι απαραίτητο η χρήση της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας. Στο σχήμα II.1 φαίνονται οι κατά προσέγγιση περιοχές εργασίας των διάφορων σχετικών τεχνικών [429].

Στην μελέτη της παρούσας διατριβής, η οπτική μικροσκοπία (Leitz-Wetzlar με μέγιστη μεγέθυνση 500 φορές) χρησιμοποιήθηκε συχνά για να ελεγχθεί η μορφολογία των συντεθέντων ζεολιθικών δειγμάτων καθώς επίσης και για να βρεθεί κατά προσέγγιση το μέγεθος και το σχήμα των διακριτών τεμαχιδίων όταν αυτά ήταν παρόντα, της ύπαρξης άμορφης πηκτής, κ.τ.λ. Παρόλα αυτά, στις περισσότερες

περιπτώσεις τα σωματιδία ήταν τόσο μικρά που δεν μπορούσαμε να διακρίνουμε τους μονοκρυστάλλους από τα πολυκρυσταλλικά και άμορφα συσσωματώματα. Κατά την εξέταση μερικών ζεόλιθων XRD-καθαρής κρυσταλλικής φάσης χρησιμοποιήθηκε SEM (JEOL, JSM 840 με δυνατότητα λήψης φωτογραφίας) για να εξεταστεί και να καταγραφεί το μέγεθος των κρυστάλλων, η μορφή των μονοκρυστάλλων, καθώς και το μέγεθος και σχήμα των άμορφων συσσωματωμάτων και η ύπαρξη άμορφης υδροπηκτής.



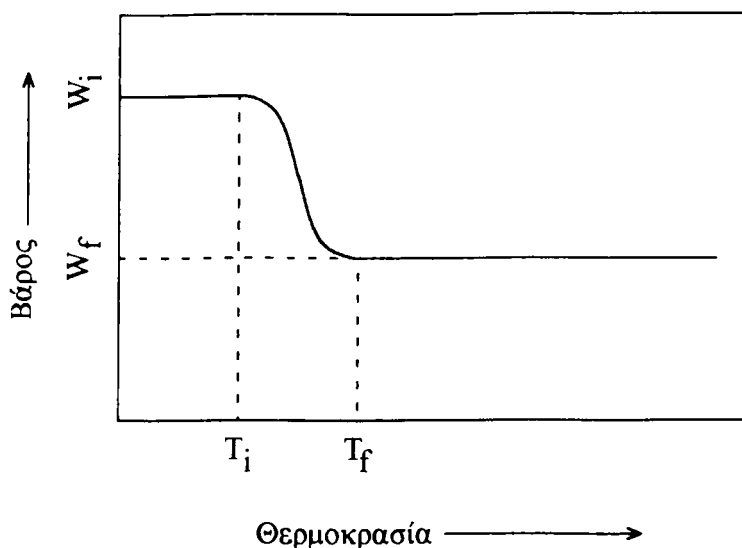
Διακριτική ικανότητα (log κλίμακα)

Σχήμα Π.1 Περιοχές εργασίας των διάφορων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των στερεών. CTEM = συμβατική μικροσκοπία εκπομπής ηλεκτρονίων, HREM = ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής ευκρίνειας, SEM = ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Π.6. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Γενικά, η θερμική ανάλυση συνίσταται στην παρακολούθηση των μεταβολών των στερεών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας [429]. Στην πράξη όμως, ο όρος θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται για να καλύψει μερικές συγκεκριμένες ιδιότητες, π.χ. ενθαλπία, θερμοχωριτικότητα, μάζα και συντελεστή θερμικής διαστολής καθώς και θερμότητας θερμικής εκτόνωσης [429]. Οι δύο κύριες τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι η θερμοβαρυμετρία (TG) και η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Στα πειράματα TG η αλλαγή στο βάρος ενός δείγματος καταγράφεται αυτόματα

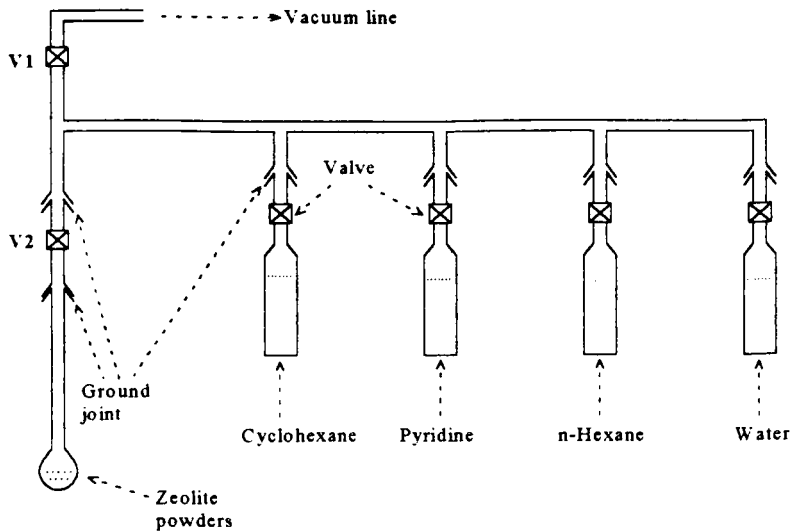
συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Στα πειράματα DTA μετρείται η διαφορά θερμοκρασίας, ΔT , ανάμεσα στο δείγμα και σε ένα αδρανές υλικό αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας, και ως εκ τούτου εντοπίζονται αλλαγές στο θερμικό περιεχόμενο του εξεταζόμενου. Στην διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), που είναι στενά συνδεδεμένη με την DTA, μετρείται ποσοτικά η αλλαγή στην ενθαλπία ενός δείγματος συναρτήσει είτε της θερμοκρασίας ή του χρόνου.



Σχήμα II.2. Καμπύλη TG για αντίδραση διάσπασης ενός σταδίου ή αφυδάτωση

Στην παρούσα μελέτη, TG και DTA καμπύλες ελήφθησαν ταυτόχρονα σε εμπορική συσκευή (Chyo Balance Corporation, TRDA₃-H) υπό ροή ξηρού αέρα (περίπου 50 cc/min) και με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 5.0 °C/min. Η TG χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της μείωσης του βάρους (ΔW , $W_i - W_f$) ενός δείγματος με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο σχήμα II.2. Η τιμή ΔW αντιστοιχεί σε αφυδάτωση και/ή διάσπαση των οργανικών σωματιδίων που είναι εγκλωβισμένα στους πόρους του δείγματος ζεόλιθου. Η απώλεια βάρους λόγω αφυδάτωσης είναι μία ενδόθερμη διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (<300°C) και η διάσπαση των οργανικών σωματιδίων είναι μία εξώθερμη διεργασία που συνήθως λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (>250°C). Η DTA χρησιμοποιήθηκε για την διευκρίνιση της αιτίας της απώλειας βάρους π.χ. χάσιμο νερού (αφυδάτωση) ή απώλεια οργανικών σωματιδίων (καύση). Μία συνδυασμένη μελέτη του TG και DTA μας επέτρεψε να προσδιορίσουμε περίπου το περιεχόμενο του νερού και των οργανικών συστατικών στο δείγμα ζεόλιθου. Επίσης,

το DTA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό της θερμοκρασίας στην οποία καταστρέφεται η δομή του ζεόλιθου. Η διεργασία αυτή είναι συνήθως εξώθερμη, λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (>500°C), και δεν οδηγεί σε αλλαγές βάρους.



Σχήμα II.3. Σχεδιάγραμμα της συσκευής ρόφησης

II.7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΟΦΗΣΗΣ

Το πορώδες, το μέγεθος των πόρων και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των θέσεων τους αποτελούν τις σημαντικές ιδιότητες ενός ζεόλιθου που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, ιονανταλλάκτης και προσροφητής. Αν και αυτές οι ιδιότητες προσδιορίζονται πρωταρχικά από τον τύπο δομής και το λόγο Si/Al, σε ένα βαθμό μπορεί να διαφέρουν από σύνθεση σε σύνθεση. Αυτό συμβαίνει επειδή μπορεί να υπάρξει μια διαφοροποίηση στην λεπτομερή δομή των ζεολίθων (όπως ελάττώματα, σύσταση και κατανομή σύστασης μέσα στο ζεολιθικό κρύσταλλο) που συνθέτονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες, που να επιδράσει σημαντικά στις ιδιότητες [119].

Μετρήσεις ρόφησης χρησιμοποιούνται συχνά για το χαρακτηρισμό ζεολιθικών υλικών. Τα δεδομένα μετρήσεων ρόφησης για διάφορα αναγνωριστικά μόρια διερεύνησης (probe) μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες όπως περιοχή μεγέθους πόρων, διαθέσιμο κενό όγκο και μερικές φορές κρυσταλλικότητα σε μικτά συστήματα ζεόλιθου-άμορφου [102, 424]. Μια ιδιοκατασκευασμένη (στο εργαστήριό μας) συσκευή ρόφησης συνδέθηκε με τη γραμμή κενού, βλ. σχήμα II.3. Το

πλεονέκτημα είναι ότι η κυψελίδα δείγματος μπορεί να αποσυνδέεται από το σύστημα χωρίς διαρροές. Συνεπώς τα δεδομένα ρόφησης μπορούν να ληφθούν απ' ευθείας και με σχετική ακρίβεια χρησιμοποιώντας έναν αναλυτικό ζυγό. Με αυτή τη συσκευή μπορέσαμε να μελετήσουμε τις χωρητικότητες ρόφησης σε ισορροπία μερικών επιλεγμένων ζεολιθικών δειγμάτων με διάφορα αναγνωριστικά μόρια (διαφορετικά στο μέγεθος, σε όξινες-βασικές ιδότητες, σε υδρόφιλες-υδρόφοβες ιδιότητες) κάτω από σταθερές συνθήκες (μερική πίεση των αναγνωριστικών μορίων, θερμοκρασία ρόφησης).

Τα οργανικά σωματίδια στο δείγμα ζεόλιθου, εάν υπάρχουν, απομακρύνονται με καύση (στους $\sim 500^{\circ}\text{C}$ για 8 ώρες) πριν τις μετρήσεις ρόφησης. Η συνήθης διαδικασία μετρήσεων ήταν η εξής: (i) τοποθέτηση περίπου 1 g δείγματος ζεόλιθου στην κυψελίδα δείγματος, (ii) επεξεργασία του δείγματος για μία νύκτα υπό κενό στους 450°C (περίπου 10^{-5} torr μετά την επεξεργασία), (iii) κλείσιμο βαλβίδων V1 και V2 και τερματισμός θέρμανσης, (iv) αποσύνδεση κυψελίδας δείγματος από το σύστημα κενού, (v) ζύγιση του αφυδατωμένου δείγματος και επανασύνδεση της κυψελίδας δείγματος στο σύστημα κενού, (vi) άνοιγμα βαλβίδας V1 μέχρι επίτευξης υψηλού κενού σε όλο το σύστημα, (vii) άνοιγμα βαλβίδας V2 και κλείσιμο βαλβίδας V1, (viii) έκθεση του δείγματος ζεόλιθου σε ατμούς του ροφούμενου μορίου ανοίγοντας την κατάλληλη βαλβίδα, (ix) κλείσιμο της βαλβίδας του σωλήνα του προσροφούμενου μορίου και της βαλβίδας V2 μετά από δύο ώρες, (x) αποσύνδεση της κυψελίδας δείγματος από το σύστημα κενού και ζύγιση. Η διαδικασία ρόφησης μπορεί να επαναληφθεί μέχρι σταθερού βάρους. Επίσης, πριν το ζεολιθικό δείγμα εκτεθεί στους ατμούς του ροφούμενου, ο σωλήνας του ροφούμενου θερμοστατείται στην υπολογισμένη θερμοκρασία T που αντιστοιχεί σε $P_T/P_{25^{\circ}\text{C}} \cong 0.3$.

II.8. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

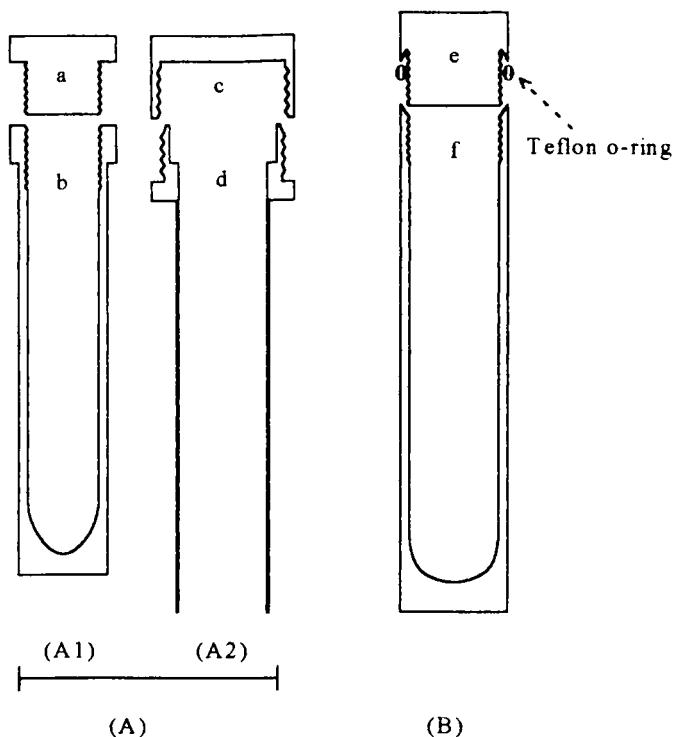
Η σύνθεση των ζεόλιθων πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες από την θερμοκρασία δωματίου, αλλά συνήθως όχι μεγαλύτερες από 200°C). Προς αποφυγή της απώλειας πτητικών συστατικών, όπως το νερό, αυτόκλειστοι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται γενικά ως δοχεία κρυστάλλωσης. Τα παρακάτω στοιχεία πρέπει να εξεταστούν πριν την επιλογή του αντιδράστηρα: 1) το υλικό κατασκευής, 2) η μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, 3) το μέγεθος και το σχήμα, 4) η ακρίβεια ρύθμισης της θερμοκρασίας, 5) η δυνατότητα ανάδευσης, και 6) η πίεση.

Teflon και ανοξειδωτο ατσάλι (SS) ήταν συνήθως τα υλικά κατασκευής των αντιδραστήρων. Οι SS αντιδραστήρες δεν έχουν προβλήματα μηχανικής αντοχής ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Αλλά η απ' ευθείας επαφή της SS επιφάνειας με το μίγμα της σύνθεσης, το οποίο είναι συνήθως πολύ αλκαλικό, μπορεί να προκαλέσει μερικές ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις. Αυτό μπορεί κατά κάποιο τρόπο να επηρεάσει την σύνθεση. Για παράδειγμα, παρατηρήσαμε ότι οι κρύσταλλοι του ZSM-5 κολλάνε ισχυρά στα τοιχώματα των SS αντιδραστήρων μετά την κρυστάλλωση και δεν απομακρύνονται εύκολα. Οι κρύσταλλοι του ZSM-5 μετά την σύνθεση σε (PTFE) αντιδραστήρα, εμφανίζονται ως λεπτή ταινία προσκολλημένη στα teflon τοιχώματα και μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί. Ο Jansen [430] υποστήριξε ότι αυτό μπορεί να οφείλεται σε χημικούς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα και της εξωτερικής επιφάνειας των ζεολιθικών κρυστάλλων. Είναι αντιληπτό ότι κάτω από τις συνθήκες σύνθεσης των ζεολιθών τα άτομα μετάλλων (Fe, Cr) στην επιφάνεια των τοιχωμάτων, μπορεί να οξειδώνονται (μερικώς) και να σχηματίζουν M-O⁻ (ή M-OH) δεσμούς (M = Fe, Cr). Οι ομάδες M-O⁻ είναι συμβατές με τους T-O δεσμούς στην εξωτερική επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεολιθού. Στην συνέχεια οι σχηματισμένοι δεσμοί T-O-M μπορούν να δέσουν τους ζεολιθικούς κρύσταλλους με τα τοιχώματα. Το γεγονός ότι ο Fe και το Cr ως T-άτομα μπορούν να εισχωρήσουν στον σκελετό του ZSM-5, ενισχύει αυτή την εξήγηση. Οι teflon αντιδραστήρες είναι αδρανείς μαλακώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν μπορούν να αντέξουν σε υψηλές πιέσεις. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί χρησιμοποιώντας teflon ποτήρια ενσωματωμένα σε SS αντιδραστήρες. Για χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν πλαστικοί αντιδραστήρες (όπως μπουκάλια πολυπροπυλενίου). Στην προσπάθεια για σύνθεση μεγάλων κρυστάλλων ZSM-5, έχει ανφερθεί ότι αντιδραστήρες από Pyrex, χαλαζία και γραφίτη είναι καλύτεροι από τους SS, ενώ οι teflon αντιδραστήρες προκαλούν τον σχηματισμό του ανεπιθύμητου α-SiO₂ στο προϊόν ZSM-5 [167].

Δύο τύποι ιδιοκατασκευασμένων αντιδραστήρων χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο μας. Μεταλλικές θήκες χρησιμοποιήθηκαν για να ενισχύσουν την μηχανική αντοχή των teflon αντιδραστήρων, βλ. σχήμα II.4. (A). Teflon δακτύλιοι χρησιμοποιήθηκαν για να σφραγιστούν οι SS αντιδραστήρες, βλ. σχήμα II.4. (B). Η μέγιστη ποσότητα μίγματος σύνθεσης δεν ξεπερνούσε το 80% της ολικής χωρητικότητας του αντιδραστήρα. Οι teflon αντιδραστήρες χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για τις κρυσταλλώσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες (<130°C). Πριν την χρήση τους, καθαρίζονταν προσεκτικά και απομακρύνονταν η υγρασία. Σε μερικές

περιπτώσεις, αραιό διάλυμα HF χρησιμοποιήθηκε για να απομακρύνει υπολείματα ισχυρά κολλημένα στα τοιχώματα των αντιδραστήρων.

Επίσης, για τις κρυσταλλώσεις κάτω από 95°C, χρησιμοποιήθηκε υδρόλουτρο (+ 1°C) για την διατήρηση των αντιδραστήρων στις επιθυμητές θερμοκρασίες. Για διεργασίες πάνω των 95°C χρησιμοποιήθηκε φούρνος (+ 2°C). Στην παρούσα εργασία δεν εφαρμόστηκε ανάδευση ή ανακίνηση κατά την σύνθεση.



Σχήμα II.4. Σχήματα των αντιδραστήρων: (A) τύπος teflon A1 (a,b) - ο teflon αντιδραστήρας, A2 (c,d) - η μεταλλική θήκη και (B) SS τύπος αντιδραστήρα.

II.9. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στην παρούσα εργασία, τα συστατικά των ζεολιθικών δειγμάτων περιορίζονται στα: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , H_2O και οργανικές ενώσεις. Από αυτά το K_2O και οι οργανικές ενώσεις δεν συμμετέχουν σε μερικά δείγματα ζεολίθων. Γενικά, η διαδικασία της χημικής ανάλυσης αποτελείται από τρία στάδια.

Πρώτα, έγινε ο προσδιορισμός του περιεχόμενου H_2O και των οργανικών σωματιδίων συνολικά μετρώντας την απώλεια βάρους (WL) μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία, βλ. παρακάτω λεπτομέρειες II.9a.

Δεύτερον, διαχωρισμός του SiO_2 από Al_2O_3 , Na_2O και K_2O χρησιμοποιώντας διάλυμα HF για την διαλυτοποίηση του δείγματος ζεόλιθου και απομάκρυνση του SiO_2 (βλ. παρακάτω λεπτομέρειες II.9b) ή χρησιμοποιώντας HCl για την διάλυση των Al_2O_3 , Na_2O και K_2O και μεταφορά τους στο διάλυμα αφήνοντας το SiO_2 σε στερεά μορφή (βλ. παρακάτω λεπτομέρειες II.9c).

Τρίτον, προσδιορισμός των Al_2O_3 , Na_2O και K_2O με τις σχετικές μεθόδους (βλ. παρακάτω λεπτομέρειες II.9d και II.9e για Al_2O_3 , II.9f για Na_2O και K_2O).

Τα παρακάτω αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν στις χημικές αναλύσεις:

- Υδροχλωρικό οξύ (Merck, 37%, GR)
- Υδροφθορικό οξύ (Merck, 40%, GR)
- Θεικό οξύ (Merck, 95-97%, GR)
- Οξικό οξύ (Merck, 100%, GR)
- Οξικό αμμώνιο (Merck, 98%, GR)
- Οξικό νάτριο (Merck, >99%, GR)
- 8-υδροξυκινολίνη (Merck, >99%, GR)
- Θεικός ψευδάργυρος (Merck, >99.5%, GR)
- Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) (Merck, >98%, extra pure)
- Χλωριούχο κάλιο (Merck, >99%, GR)
- Δείκτης Xylenol orange (Merck)
- Διάλυμα αμμωνίας (Merck, 25%, GR)
- Διάλυματα Na^+/K^+ (BDH, πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης φλογοφωτομέτρου)

II.9a. Προσδιορισμός της περιεκτικότητας H_2O και των οργανικών ενώσεων

Πορεία: (i) 0.2 - 0.5g του δείγματος ζεόλιθου τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας (στην περίπτωση δειγμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο χρησιμοποιήθηκε περίπου 1g), (ii) θέρμανση του δείγματος σε φούρνο ξεκινώντας από χαμηλή θερμοκρασία, αυξάνοντας την σταδιακά και κρατώντας την στους 1000°C για μία ώρα, (iii) ψύξη στους 500°C , και μεταφορά του χωνευτηρίου σε ξηραντήρα, (iv) ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, και ζύγιση των πυροθέντων δειγμάτων.

Μετά την πύρωση στους 1000°C , τα απ' ευθείας μετά την σύνθεση δείγματα έχουν μετατραπεί σε άμορφες σκόνες περιέχοντας μόνο διοξείδιο του πυριτίου, τριοξείδιο του αργιλίου, και οξείδιο του νατρίου (και οξείδιο του καλίου) στην παρούσα εργασία. WL, η απώλεια βάρους, υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{WL}\% = \frac{\text{Βάρος (πριν την πύρωση)} - \text{Βάρος (μετά την πύρωση)}}{\text{Βάρος (πριν την πύρωση)}} \times 100$$

Το WL% θεωρείται ως μέτρο της συνολικής περιεκτικότητας σε νερό και οργανικές ενώσεις. Από την θερμική ανάλυση (περιγράφηκε νωρίτερα), η περιεκτικότητα του νερού και των οργανικών ενώσεων μπορεί να μετρηθεί ξεχωριστά. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι αν το δείγμα του ζεόλιθου θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία (π.χ. τοποθέτηση του χωνευτηρίου σε φούρνο), κατά την πύρωση μπορεί να σχηματιστεί μαύρο κώκ και να παραμείνει ακόμα και μετά από μακροχρόνια θερμική επεξεργασία. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στους παρακάτω παράγοντες: (i) οι οργανικές ενώσεις είναι στεγασμένες στους μικροπόρους, (ii) σε υψηλές θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα βίαια οξειδωση και αυτό μπορεί να προκαλέσει καυτά στίγματα, (iii) η θερμότητα μπορεί να προκαλέσει sintering γύρω από τα καυτά στίγματα και να βουλώσουν οι πόροι, έτσι ώστε τα παραμένοντα οργανικά σωματίδια να μην μπορούν να οξειδωθούν περισσότερο. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αποφευχθεί ξεκινώντας την θέρμανση από χαμηλές θερμοκρασίες παρουσία περίσσειας οξυγόνου και αυξάνοντας την θερμοκρασία με αργό ρυθμό.

Π.9b. Έμμεσος προσδιορισμός του SiO₂ και μεταφορά των συστατικών των Al₂O₃, Na₂O και K₂O σε διάλυμα (με την χρησιμοποίηση HF)

Πορεία: (i) προσθήκη περίπου 2 ml διαλύματος 40% κ.β. H₂SO₄ και 5 ml διαλύματος 40% κ.β. HF στο πυρωθέν δείγμα ζεόλιθου, (ii) πλήρης διαλυτοποίηση της σκόνης, περίπου σε 6 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, (iii) αφού προκύψει καθαρό διάλυμα, τοποθέτηση του χωνευτηρίου πλατίνας σε θερμαντικό σώμα, περίπου στους 50-90°C, (iv) αφού απομακρυνθεί σχεδόν όλο το νερό, περίπου σε 6 ώρες, αύξηση της θερμοκρασίας αργά με σκοπό την διάσπαση του H₂SO₄ προς παραγωγή ατμών SO₃, (v) σταμάτημα της θέρμανσης όταν το υπόλειμμα έχει ξηρανθεί, (vi) με την χρήση 5 ml διαλύματος και νερού θερμαίνεται και διαλυτοποιείται το ίζημα και μεταφέρεται ποσοτικά σε ποτήρι, καθαρίζοντας καλά το χωνευτήριο, (vii) θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού και ως την εμφάνιση καθαρού διαλύματος, (viii) ψύξη του διαλύματος και μεταφορά του σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και αραίωση στα 200 ml. Αυτό το διάλυμα περιέχει το σύνολο των Al₂O₃, Na₂O και K₂O από το αρχικό δείγμα ζεόλιθου. Κάθε συστατικό αναλύεται με την αντίστοιχη μέθοδο όπως περιγράφεται παρακάτω.

Αυτή η πορεία δεν δίνει απ' ευθείας την περιεκτικότητα του SiO₂, αλλά μπορεί να υπολογιστεί θεωρώντας ότι τα υπόλοιπα συστατικά έχουν προσδιοριστεί σωστά,

$$\text{SiO}_2 \text{ wt}\% = 100 - \text{WL} \% - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ wt}\% - \text{Na}_2\text{O wt}\% - \text{K}_2\text{O wt}\%$$

Επειδή τα ιόντα F^- παρεμποδίζουν την ανάλυση των Al_2O_3 , Na_2O και K_2O , δεν πρέπει να εισέλθουν στο διάλυμα της ανάλυσης. Για αυτό είναι σημαντικό να θερμανθεί το δείγμα αρκετά παρουσία του H_2SO_4 και ο σχηματισμός του καπνού εξαιτίας της διάσπασης του H_2SO_4 πρέπει να διαρκέσει περίπου μισή ώρα. Επίσης, στο βήμα (iv) το περιεχόμενο νερό στο μίγμα πρέπει να εξατμισθεί τελείως σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλιώς η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει βίαιο βρασμό και το μίγμα να εκτιναχθεί έξω από το χωνευτήριο.

Π.9c. Προσδιορισμός του SiO_2 και εκχύλιση των Al_2O_3 , Na_2O και K_2O σε διάλυμα με την χρησιμοποίηση HCl

Πορεία: (i) προσθήκη 6 ml πυκνού οξέος HCl στο πυρωμένο δείγμα, (ii) εξάτμιση μέχρι ξηρού σε υδρόλουτρο στους $100^\circ C$, (iii) επανάληψη των δύο πρώτων βημάτων μία φορά ακόμη, (iv) θέρμανση του ξηρού υπολείμματος για ακόμα 30 min, (v) ψύξη και ύγρανση του υπολείμματος με 1 ml πυκνού HCl και αραίωση με 10 ml νερό μετά από 5 min, (vi) διήθηση του υπολείμματος και προσεκτική έκπλυση με θερμό διάλυμα 5% HCl πρώτα και στη συνέχεια με νερό, (vii) συλλογή του διηθήματος για τον προσδιορισμό των Al_2O_3 , Na_2O και K_2O , βλ. τις μεθόδους παρακάτω, (viii) πύρωση του πλυμένου υπολείμματος στους $1000^\circ C$ και διατήρηση στην ίδια θερμοκρασία για 2 ώρες, (ix) ζύγιση του πυρωθέντος υπολείμματος και υπολογισμός του ως περιεκτικότητα διοξειδίου του πυριτίου στο δείγμα ζεόλιθου.

Η ακρίβεια αυτής της μεθόδου εξαρτάται από δύο παράγοντες (1) πόσο SiO_2 έχει διαλυθεί και μεταφερθεί στο διάλυμα, (2) πόσο ολοκληρωμένη είναι η μεταφορά του Al_2O_3 στο διάλυμα (η μεταφορά των Na_2O και K_2O είναι πιθανώς πλήρης σε κάθε περίπτωση). Όσον αφορά τον πρώτο παράγοντα, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [431] μέχρι 1-3% του SiO_2 μπορεί να διαλυθεί και να περάσει στο διάλυμα. Βάση αυτού το προσδιοριζόμενο SiO_2 μπορεί να είναι κάπως μικρότερο από την πραγματική τιμή. Επειδή αυτό το σφάλμα είναι ανεκτό για την παρούσα εργασία, δεν έγιναν επιπλέον προσπάθειες για την ανάκτηση του του διαλυμένου πυριτίου. Όσον αφορά τον δεύτερο παράγοντα, η μεταφορά θεωρείται πλήρης για δείγματα πλούσια σε αργίλιο ($Si/Al > 5.0$) αλλά για τα πλούσια σε πυρίτιο δείγματα ($Si/Al < 5.0$) το πρόβλημα της ατελούς μεταφοράς μπορεί να δώσει σημαντικά σφάλματα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στις χημικές ιδιότητες των πυριτικών και των ζεολίθων σε όξινο περιβάλλον, δηλ. ότι οι πλούσιοι σε αργίλιο ζεόλιθοι μπορούν να διασπαστούν πλήρως ενώ οι πλούσιοι σε πυρίτιο είναι αρκετά ανθεκτικοί στην επεξεργασία με οξέα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω, ακολουθήθηκε μία τροποποιημένη πορεία για την ανάλυση των πλούσιων σε πυρίτιο δειγμάτων: (i) ως το (viii) όπως περιγράφηκε πιο πάνω, (ix) ζύγιση του πυρωθέντος υπολείμματος, W_1 ,

(x) προσθήκη περίπου δύο σταγόνων διαλύματος 40% H_2SO_4 προς ύγρανση του πυρωθέντος υπολείμματος και στη συνέχεια 5 ml διαλύματος 40% HF, (xi) πλήρης διαλυτοποίηση του υπολείμματος, περίπου σε 6 ώρες, (xii) μετά την απόκτηση καθαρού διαλύματος, τοποθέτηση του χωνευτηρίου σε θερμαντικό σώμα, περίπου 50-90°C, μέχρι εμφανίσεως ξηρού υπολείμματος, (xiii) προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία διάσπασης του H_2SO_4 και παραγωγής καπνού SO_3 μέχρι παύσης έκλυσης SO_3 , (xiv) πύρωση του υπολείμματος στους 1000°C και διατήρηση στην ίδια θερμοκρασία για 2 ώρες, (xv) ζύγιση του πυρωθέντος υπολείμματος, W_2 . Η διαφορά των W_1 και W_2 είναι το περιεχόμενο SiO_2 , ενώ το W_2 είναι το περιεχόμενο του αδιάλυτου Al_2O_3 και γι αυτό προστίθεται στο περιεχόμενο του διαλυμένου Al_2O_3 για την εύρεση του ολικού περιεχομένου σε Al_2O_3 .

Π.9d. Σταθμικός προσδιορισμός του Al (Al_2O_3) με καταβύθιση με 8-υδροξυκινολίνη [432]

Πορεία: (i) παρασκευή 2% διαλύματος 8-υδροξυκινολίνης σε 2M οξικό οξύ, προσθήκη διαλύματος αμμωνίας μέχρι σχηματισμού ελάχιστου ιζήματος, και διαλυτοποίηση αυτού με θέρμανση του διαλύματος, (ii) προσθήκη 50 ml διαλύματος προς ανάλυση (περιέχει περίπου 20 mg αργιλίου) και 125 ml νερού σε ποτήρι ζέσεως των 300-ml και θέρμανση στους 80°C, (iii) προσθήκη 25 ml του διαλύματος της οξίνης (1 ml θα καταβυθίσει 0.001 g Al, προσθήκη 20% περίσσεια από το διάλυμα της οξίνης), (iv) αν το ιζήμα δεν έχει ήδη εμφανιστεί, προσθήκη 2M διαλύματος οξικού αμμωνίου μέχρι δημιουργίας του ιζήματος, (v) θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού και προσθήκη 25 ml 2M διαλύματος οξικού αμμωνίου στάγδην και υπό συνεχή ανάδευση, (vi) αν το υπερκείμενο υγρό είναι κίτρινο, έχει προστεθεί αρκετή ποσότητα οξίνης και αφήνεται να ψυχθεί, (vii) διήθηση του σχηματισμένου οξινικού αργιλίου με προζυγισμένο ηθμό από πεφρυγμένο γυαλί (πορώδες No. 4), και προσεκτική έκπλυση με κρύο νερό, (viii) ξήρανση του ιζήματος μέχρι σταθερού βάρους στους 130°C (συνήθως για 6 ώρες), (ix) ζύγιση ως $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$. Το βάρος του Al_2O_3 υπολογίζεται από τον ισοδυναμία: 1 mg ξηρού ιζήματος = 0.11093 mg Al_2O_3 (ή 0.05873 mg αργιλίου).

Π.9e. Ογκομετρικός προσδιορισμός του Al (Al_2O_3) με EDTA [433]

Πορεία: (i) λήψη 25 ml του προς ανάλυση διαλύματος (περιέχουν περίπου 10 mg Al) σε ποτήρι ζέσεως 300-ml, (ii) προσθήκη 2 ml 1M διαλύματος HCl και 50 ml διαλύματος EDTA 0.01M, (iii) ήπιος βρασμός του διαλύματος και διατήρηση του μίγματος σε ζέων υδρόλουτρο για περίπου 10 min, (iv) μετά ψύξη, ρύθμιση του pH περίπου 5-6 με 2M διάλυμα οξικού αμμωνίου ή οξικού νατρίου, (v) προσθήκη 30-50

mg δείκτη ογκομέτρησης xylenol orange, μίγμα 1:100 αναλογία μαζών με νιτρικό κάλιο, (vi) ογκομέτρηση του διαλύματος με 0.01 M διάλυμα θειικού ψευδραργύρου. Στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης το χρώμα αλλάζει απότομα από κίτρινο σε κόκκινο.

Το βάρος του Al_2O_3 στο διάλυμα ογκομέτρησης υπολογίζεται από την ισοδυναμία: 1 ml 0.01M EDTA = 0.5096 mg Al_2O_3 (ή 0.2698 mg Al).

Π.9f. Προσδιορισμός του Na και K (Na_2O , K_2O) με φλογοφωτομετρική μέθοδο [431]

Πορεία: (i) παρασκευή πέντε προτύπων διαλυμάτων Na και K με συγκεντρώσεις 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 και 0.10 mM και καταγραφή της καμπύλης αναφοράς, (ii) αραιώση των προς ανάλυση διαλυμάτων σε συγκεντρώσεις περίπου 0.05 mM, (iii) μέτρηση των εντάσεων εκπομπής των πρότυπων διαλυμάτων καθώς και των αραιωμένων άγνωστων διαλυμάτων σε φλογοφωτόμετρο, JENWAY PFP7, (iv) λήψη των μετρήσεων των αραιωμένων άγνωστων διαλυμάτων και ανάγνωση από την καμπύλη αναφοράς των πρότυπων και υπολογισμός της συγκέντρωσης των άγνωστων διαλυμάτων.

Το περιεχόμενο των Na_2O και K_2O στο δείγμα του ζεόλιθου μπορεί να υπολογιστεί από τους παρακάτω τύπους:

$$\text{Na}_2\text{O (wt\%)} = \{C_{\text{Na}} \times f \times V \times 3.10 \times 10^{-3}\} / W_z$$

$$\text{K}_2\text{O (wt\%)} = \{C_{\text{K}} \times f \times V \times 4.71 \times 10^{-3}\} / W_z$$

όπου W_z είναι το βάρος (g) του δείγματος ζεόλιθου προς ανάλυση, V είναι ο όγκος (ml) του διαλύματος προς ανάλυση, f είναι ο συντελεστής αραιώσης, $C_{\text{Na}}, C_{\text{K}}$ είναι οι συγκεντρώσεις (mM) των Na και K στα αραιωμένα διαλύματα όπως μετρήθηκαν με την φλογοφωτομετρική μέθοδο αντίστοιχα.

Κεφάλαιο III

Μελέτες στην υδροθερμική σύνθεση των ζεόλιθων σε Συστήματα: $a\text{Na}_2\text{O}-b\text{Al}_2\text{O}_3-(10.0-2b)\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$

- $a = 1.00, 2.00, 3.00, 4.50, 7.00, 10.00$
- $b = 0.192, 0.370, 0.700, 1.430$
- Γήρανση: 36°C για 24 ώρες, 100°C για 24 ώρες
- Θερμοκρασία κρυστάλλωσης: 100°C και 170°C
- Χρόνος κρυστάλλωσης: 30 ώρες και 192 ώρες

III.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ζεόλιθοι συνήθως παρασκευάζονται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στις οποίες το νερό βρίσκεται σε σημαντικές ποσότητες συχνά σε υψηλές θερμοκρασίες [102-103]. Αυτή η πορεία έχει ήδη εφαρμοστεί στην βιομηχανία για την σύνθεση καταλυτών και κεραμικών κόνεων. Μεγάλος αριθμός εργασιών που διερευνούν την υδροθερμική σύνθεση των ζεόλιθων είναι διαθέσιμος στην βιβλιογραφία και εξετάζουν την επίδραση της σύστασης των μιγμάτων ή πηκτών, του είδους πηγής των αντιδρώντων, της προ της κρυστάλλωσης επεξεργασίας και των συνθηκών αντίδρασης (όπως θερμοκρασία, πίεση, και χρόνος) στα παραγόμενα είδη ζεόλιθων [102]. Με βάση τα αντικείμενα που διαπραγματεύονται μπορούν καταταχτούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- (i) Διερεύνηση των παραγόντων σύνθεσης όπως πηγή των αντιδρώντων, τρόπο ανάμιξης των αντιδρώντων, σύσταση του μίγματος, επεξεργασία προ της κρυστάλλωσης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης, χρόνος κρυστάλλωσης, ανάδευση κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης, κ.τ.λ. στην παρασκευή ενός ζεόλιθου υψηλής καθαρότητας με συγκεκριμένη δομή και περιοχή σύστασης [102-103,107,301,434-435].
- (ii) Κινητικές μελέτες σχηματισμού πυρήνων και ανάπτυξης κρυστάλλων, δηλ. τις επιδράσεις των παραγόντων σύνθεσης (κυρίως της αλκαλικότητας, του λόγου Si/Al της σύστασης κατιόντων και της θερμοκρασίας) στην ταχύτητα και των δύο διεργασιών [102,99,308,334].

- (iii) Μελέτες μετασχηματισμών και μετασταθών κρυσταλλικών φάσεων, δηλ. τις επιδράσεις των παραγόντων σύνθεσης πάνω στην αλληλουχία της σταθερότητας των εμπλεκόμενων φάσεων [388-389,436].
- (iv) Μελέτες προσδιορισμού της φύσης των "υπομονάδων ή πρόδρομων", πιθανώς υπεύθυνων για τον σχηματισμό μίας συγκεκριμένης ζεολιθικής δομής, στο μίγμα της σύνθεσης (που περιέχει υγρό μέρος και στερεό μέρος πηκτής), καθώς και μελέτες επίδρασης των διαφόρων παραγόντων σύνθεσης στην σύσταση και διάταξη των υπομονάδων, και περαιτέρω εύρεσης σχέσης ανάμεσα στους παράγοντες σύνθεσης και στις παραγόμενες κρυσταλλικές δομές (μηχανισμός) [99,102,107,254,261, 301,353,383].
- (v) Μελέτες παρασκευής ζεόλιθων με ειδικά χαρακτηριστικά, όπως με κλιμακούμενη σύσταση κατά ζώνες [156,165], με ατέλειες κρυστάλλων [137,147], με ευμεγέθεις κρυστάλλους και ειδική μορφή [102,391,437], με υπερμεγέθεις κρυστάλλους [251,328], μεμβράνες ζεόλιθων [109,438-439], σύμπλοκα μετάλλων με χηλικούς υποκαταστάτες μέσα στις κοιλότητες των συνθετικών ζεόλιθων [111,440] κ.τ.λ.

Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί για την καλύτερη κατανόηση των διεργασιών και μηχανισμών που ελέγχουν τον σχηματισμό των ζεόλιθων [107]. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας του συστήματος σύνθεσης ζεόλιθων ο μηχανισμός του σχηματισμού των ζεολιθικών δομών δεν έχει ακόμα αποδειχθεί πλήρως [102-103,107]. Τα δεδομένα σύνθεσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία συνήθως περιορίζονται σε στενές περιοχές όσον αφορά την σύσταση του μίγματος σύνθεσης και των συνθηκών σύνθεσης. Η σύγκριση και ανάλυση δεδομένων είναι δύσκολη καθώς η σύνθεση των ζεόλιθων περιλαμβάνει πολλούς παράγοντες που συνήθως δεν είναι οι ίδιοι μεταξύ των διαφόρων ερευνητών. Επιπλέον η σύνθεση των ζεόλιθων μπορεί να επηρεαστεί από μερικούς άγνωστους ή ασαφώς προσδιορισμένους παράγοντες που οδηγούν σε προβλήματα επαναληπτικότητας ανάμεσα σε διαφορετικούς ερευνητές. Για παράδειγμα, ο Ernst κ.αλ. [441] δεν πέτυχαν στην σύνθεση του ZSM-20 ακολουθώντας την πορεία κρυστάλλωσης που έχει αναφερθεί από τον Cirić [442]. Η ίδια ομάδα όμως αναφέρει ότι η κρυστάλλωση ήταν επιτυχής χρησιμοποιώντας τετρααιθυλορθοπυριτικά (TEOS) αντί τετραμεθυλορθοπυριτικών (TMOS) σαν πηγή πυριτίου. Τέλος, ο Tuan κ.αλ. [443] όμως αναφέρουν ότι απέτυχαν να επαναλάβουν αμφοτέρως τις μεθόδους. Επίσης ισχυρίζονται ότι θα μπορούσαν να συνθέσουν υψηλής καθαρότητας ZSM-20 με προσεκτική επεξεργασία της πηκτής σύνθεσης.

Στην παρούσα εργασία, μερικά συστήματα σύνθεσης και συνθήκες αντίδρασης μιας σχετικά μεγάλης περιοχής πεδίου κρυστάλλωσης μελετήθηκαν συστηματικά. Με αυτό τον τρόπο, σκοπεύουμε στη διερεύνηση της βασικής

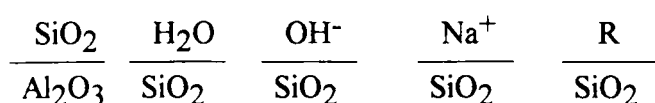
συμπεριφοράς του υδροθερμικού συστήματος των ζεόλιθων και στην επανεξέταση της επίδρασης ορισμένων σημαντικών παραγόντων.

III.2. ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΣΕΩΝ

Για να πετύχουμε μία ολοκληρωμένη διερεύνηση και παράλληλα να περιοριστούμε σε ένα λογικό αριθμό συνθέσεων, σχεδιάσαμε μερικές συνθέσεις με διάφορες χημικές συστάσεις και συνθήκες αντίδρασης θεωρώντας ότι καλύπτουμε ένα μεγάλο φάσμα περιπτώσεων.

III.2.1 Σύσταση του μίγματος της σύνθεσης

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία υπάρχουν δύο τρόποι παρουσίασης του μίγματος της σύνθεσης. Ο ένας βασίζεται στους λόγους γραμμομορίων των προστιθέμενων συστατικών [425]:



όπου R (εάν υπάρχει) μπορεί να είναι κάποιο συστατικό όπως είναι το τεταρτοταγές κατιόν του αμμωνίου, το ιόν του καλίου, κλπ. Συμβατικά για τις μελέτες του παρόντος κεφαλαίου τα γραμμομόρια του υδροξειδίου υπολογίζονται αθροιστικά, για παράδειγμα υποτίθεται ότι το πυριτικό νάτριο είναι μίγμα διοξειδίου του πυριτίου, καυστικού νατρίου και νερού, ότι το αργιλικό νάτριο είναι ένα ανάλογο μίγμα αλλά με οξείδιο του αργιλίου στη θέση του διοξειδίου του πυριτίου, και ότι το θειικό αργίλιο είναι ένα μίγμα οξειδίου του αργιλίου, νερού και θειικού οξέος. Ενώ το μόριο του οξειδίου του αργιλίου θεωρείται ότι καταναλώνει δύο γραμμομόρια υδροξειδίου (δηλ. παρέχει δύο ισοδύναμα οξέος) κατά την ενσωματώσή του στο ζεολιθικό σκελετό. Τα γραμμομόρια του υδροξειδίου υπολογίζονται με αφαίρεση των γραμμοισοδυνάμων του οξέος που προστέθηκαν από τα γραμμοισοδύναμα του υδροξειδίου.

Ο άλλος τρόπος είναι να παρουσιαστεί η σύσταση με ένα εμπειρικό τύπο που προκύπτει από γραμμομόρια συστατικών υπό μορφή οξειδίων ανά μονάδα Al_2O_3 :



Το R έχει την ίδια έννοια όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Το Na_2O υπολογίζεται με την ίδια μέθοδο υπολογισμού του OH^- που περιγράφηκε προηγουμένως. Συνεπώς

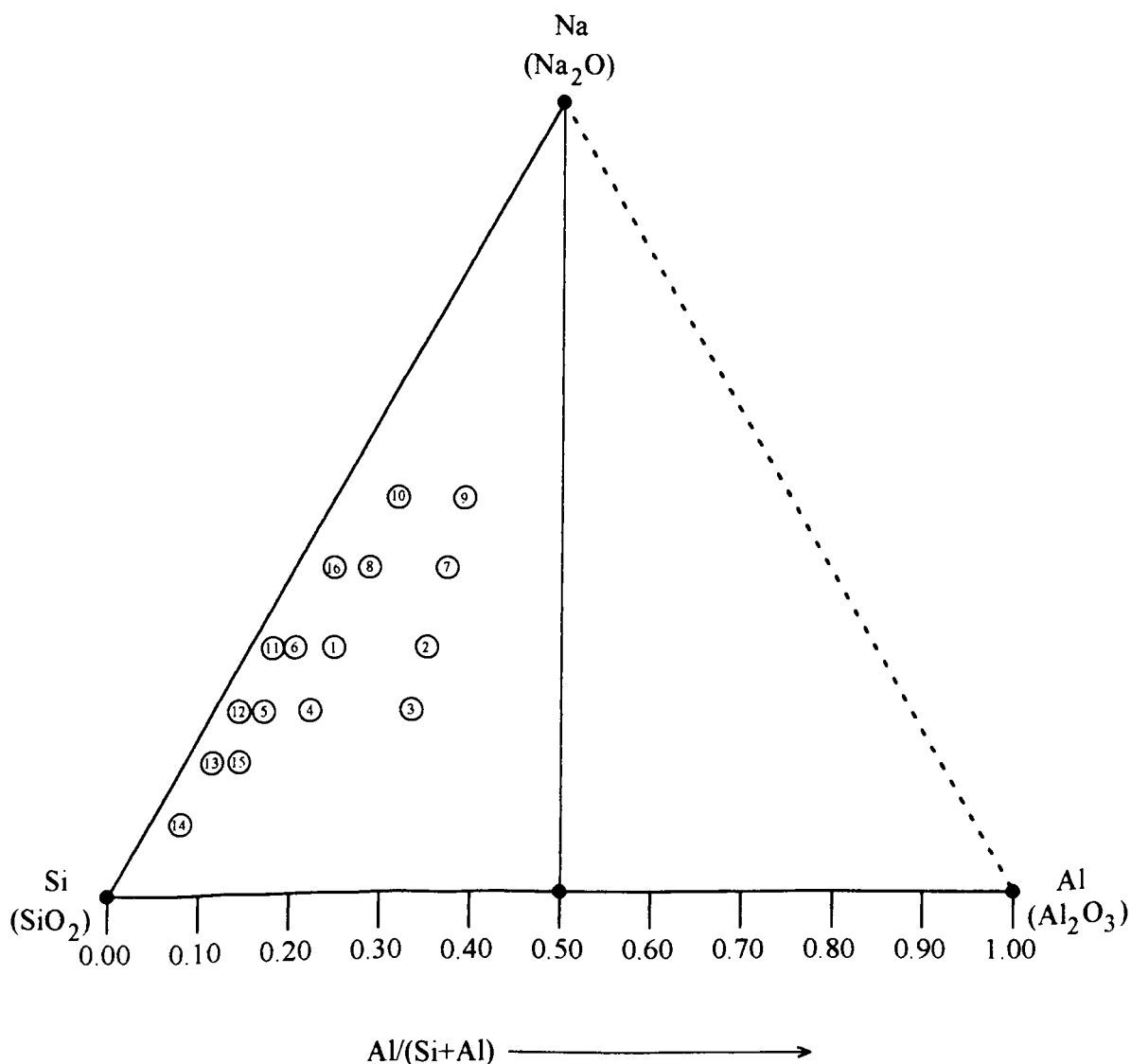
ο όρος του οξειδίου του νατρίου αντιστοιχεί μάλλον σε αριθμό OH^- (ή ισοδύναμο καυστικό νάτριο) και όχι σε περιεκτικότητα νατρίου.

Η μόνη πραγματική διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τρόπων παρουσίασης του μίγματος της σύνθεσης είναι ότι στον πρώτο το κάθε συστατικό συγκρίνεται με το οξύδιο του πυριτίου ενώ στο δεύτερο με το οξύδιο του αργιλίου. Επιπρόσθετα η μέθοδος των μοριακών λόγων μπορεί να παρέχει περισσότερη πληροφόρηση όσον αφορά τα υπάρχοντα κατιόντα απ' ότι η μέθοδος των τύπων. Αλλά η χαμένη πληροφορία στη δεύτερη μέθοδο μπορεί να αποκατασταθεί προσθέτοντας περισσότερους όρους στον εμπειρικό τύπο. Με σκοπό να μελετήσουμε την επίδραση ενός παράγοντα, μια συνήθης προσέγγιση είναι να διατηρηθούν όλοι οι άλλοι όροι αμετάβλητοι και να αλλάξει μόνο ο παράγοντας που μελετάται. Αλλά στην πράξη αυτό δεν είναι πάντοτε δυνατόν. Για παράδειγμα, ο λόγος του OH^-/SiO_2 στη μέθοδο των μοριακών λόγων (ή το Na_2O στην μέθοδο των εμπειρικών τύπων) είναι δείκτης αλκαλικότητας αλλά όχι μια απ' ευθείας μέτρηση της αλκαλικότητας. Ακόμη και όταν ο λόγος διατηρείται ο ίδιος, η μεταβολή στον λόγο του $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ή του $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ θα αλλάξει σημαντικά την αλκαλικότητα. Γι' αυτό το λόγο δεν είναι δυνατόν να διατηρηθεί σταθερή η αλκαλικότητα όταν αλλάζει ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ή του $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Η αλκαλικότητα μπορεί απ' ευθείας να μετρηθεί με μέτρηση του pH και έτσι μπορεί να ελέγχεται ως προς τη σταθερότητα όταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ή $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ μεταβάλλεται. Αλλά η αλκαλικότητα ενός μίγματος σύνθεσης ζεόλιθων είναι συνήθως μεγάλη και η τιμή του pH δεν μπορεί να μετρηθεί. Επίσης η τιμή του

Πίνακας III.1

Τιμές των a, b, A_{OH} και R_{Al} στις συνταγές δοκιμαστικών συνθέσεων:
 $a\text{Na}_2\text{O}-b\text{Al}_2\text{O}_3-(10.0-2b)\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$

	a=1.00 ($A_{\text{OH}}=0.20$)	a=2.00 ($A_{\text{OH}}=0.40$)	a=3.00 ($A_{\text{OH}}=0.60$)	a=4.50 ($A_{\text{OH}}=0.90$)	a=7.00 ($A_{\text{OH}}=1.40$)	a=10.0 ($A_{\text{OH}}=2.00$)
b=0.192 ($R_{\text{Al}}=0.038$)	T14	T13	T12	T11	-	-
b=0.370 ($R_{\text{Al}}=0.074$)	-	T15	T5	T6	T16	-
b=0.700 ($R_{\text{Al}}=0.140$)	-	-	T4	T1	T8	T10
b=1.430 ($R_{\text{Al}}=0.286$)	-	-	T3	T2	T7	T9

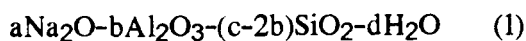


Εικόνα III.1. Το τριαδικό διάγραμμα ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) των επιλεγμένων μιγμάτων σύνθεσης που φαίνονται στον πίνακα III.1. Ο αριθμός (n) σε ένα κύκλο συμβολίζει το μίγμα της σύνθεσης Tn.

pH ενός αργιλοπυριτικού συστήματος που τυπικά περιέχει υγρό, κολλοειδές και στερεό δεν είναι σταθερή μετά την παρασκευή του. Αυτό συμβαίνει διότι οι συστάσεις τόσο του στερεού όσο και του υγρού μίας πρόσφατα παρασκευασθείσας αργιλοπυριτικής πηκτής είναι διαφορετικές [102]. Κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης το pH μεταβάλλεται επίσης [424]. Επι πλέον οι διαφορετικές πηγές οξειδίου του πυριτίου ή οξειδίου του αργιλίου συνήθως έχουν διαφορετικές επιδράσεις στις τιμές του pH της παρασκευασθείσας πηκτής. Έτσι η τιμή του pH

εξαρτάται και από την ιστορία της σύνθεσης του ζεόλιθου. Συνεπώς η τιμή του pH δεν χρησιμοποιείται για τον ορισμό του μίγματος της σύνθεσης.

Λαμβάνοντας υπ' όψη όλες αυτές τις δυσκολίες υιοθετούμε ένα νέο τρόπο σε αυτή τη μελέτη ελαφρά διαφορετικό από του δύο που περιγράφηκαν πιο πάνω για να παρουσιάσουμε τον τύπο:



Σ' αυτό τον τρόπο υποτίθεται ότι το άθροισμα Si+Al είναι σταθερό (c) στο μίγμα σύνθεσης. Το πλεονέκτημα είναι ότι όταν Si/Al διαφοροποιείται, το (Si+Al) διατηρείται σταθερό αντί να διατηρείται σταθερό μόνο το Si ή το Al. Έτσι η μεταβολή του Si/Al θα έχει μικρότερη σχετικά επίδραση στους άλλους παράγοντες όπως η αλκαλικότητα και στη σχετική ποσότητα του διαλύτη.

Η αλκαλικότητα και ο λόγος Si/Al είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που αναφέρονται στην σύσταση για την πορεία σύνθεσης ενός ζεολίθου [102-103,301]. Το νερό είναι λιγότερο σημαντικό και συνεπώς η επίδραση του δεν θα μελετηθεί εδώ. Τα οργανικά πρόσθετα που δρουν σαν τέκτονες δομής και αλλά ανόργανα κατιόντα, πλὴν του Na⁺, όπως το Li⁺, K⁺ κτ.λ. είναι κανονικά πολύ σημαντικοί παράγοντες ιδιαίτερα όσον αφορά την επίδραση τους επί της ζεολιθικής δομής που θα σχηματιστεί [102-103,107,301] αλλά δεν περιλαμβάνονται στην μελέτη αυτή και αυτό λόγω του ότι οι συνθέσεις της παρούσας εργασίας θα επικεντρωθούν στην διερεύνηση των βασικών χημικών συμπεριφορών κατά την υδροθερμική σύνθεση των ζεόλιθων παρά στην ανεύρεση νέων ζεολιθικών δομών.

Στον εμπειρικό τύπο (1) κρατώντας σταθερά τα c και d και μεταβάλλοντας τις τιμές των a και b μπορούν να ρυθμιστούν η αλκαλικότητα και ο λόγος Si/Al της σύστασης. Συνολικά μελετήθηκαν 16 συνθέσεις (T1, T2, ..., T16) βλ. πίνακα III.1. Το εύρος της αλκαλικότητας και του λόγου Si/Al καλύπτουν την τυπική περιοχή που συνήθως χρησιμοποιείται για την σύνθεση ζεόλιθων μη-εξαιρουμένων αυτών των πλούσιων σε SiO₂. Στον πίνακα III.1 το A_{OH} δηλώνει το a/c (ισοδύναμο προς το OH⁻ / (Si+Al)) και το R_{Al} είναι το 2b/c (ισοδύναμο προς το Al / (Si+Al)). Η χρήση των A_{OH} και R_{Al} είναι περισσότερο αντιπροσωπευτική για τον χαρακτηρισμό της αλκαλικότητας και της περιεκτικότητας σε Al₂O₃.

Συστάσεις με πολύ υψηλή ή πολύ χαμηλή αλκαλικότητα δεν περιλαμβάνονται. Στην πρώτη περίπτωση η απόδοση της σύνθεσης είναι πολύ χαμηλή και δεν υπάρχει αρκετό ποσό προϊόντος για να γίνουν οι απαραίτητοι χαρακτηρισμοί του (δεδομένου ότι οι όγκοι των αντιδραστήρων είναι περιορισμένοι). Στη δεύτερη περίπτωση η αντίδραση είναι πολύ αργή και δεν σχηματίζεται

κρυσταλλικό προϊόν στις συνήθεις θερμοκρασίες αντίδρασης και εντός λογικού χρονικού διαστήματος. Το σχήμα III.1 δείχνει τις θέσεις των επιλεγμένων μιγμάτων σύνθεσης σε ένα τριγωνικό διάγραμμα $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (πεδίο κρυστάλλωσης). Στο διάγραμμα τα σημεία εντοπίζονται μόνο στο μισό του τριγώνου. Σύμφωνα με τον κανόνα του Lowenstein που συνήθως ακολουθούν οι ζεολιθικές δομές τα σωματίδια $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ είναι ασύμβατα και πρέπει να αποφευχθούν [117]. Συνεπώς ο λόγος Si/Al στα ζεολιθικά υλικά δεν μπορεί να είναι μικρότερος από την μονάδα και συνεπώς μίγματα σύνθεσης πλούσια σε Al ($\text{Si}/\text{Al}<1.0$) δεν μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας III.2

Πρόγραμμα γήρανσης και κρυστάλλωσης

Δείγμα	Θερμοκρασία γήρανσης	χρόνος γήρανσης (ώρες)	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης	χρόνος κρυστάλλωσης (ώρες)
Tn-1	36°C	24	100°C	30
Tn-2	36°C	24	100°C	192
Tn-3	-	-	100°C	30
Tn-4	-	-	100°C	192
Tn-5	100°C	24	170°C	30
Tn-6	100°C	24	170°C	192
Tn-7	-	-	170°C	30
Tn-8	-	-	170°C	192

III.2.2 Συνθήκες αντίδρασης

Όλοι οι άλλοι παράγοντες (εκτός από τους παράγοντες σύστασης) οι οποίοι μπορεί να επιδρούν στις διεργασίες σύνθεσης θεωρούνται σαν συνθήκες σύνθεσης, όπως είναι η κατάσταση των αντιδρώντων, ο τρόπος ανάμιξης των αντιδρώντων, η γήρανση του προσφάτα παρασκευασθέντος μίγματος αντίδρασης, η ανάδευση κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης, η θερμοκρασία, η πίεση, κ.λ.π. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι ο πιο σπουδαίος παράγοντας [102]. Οι δύο θερμοκρασίες των 100°C και 170°C επιλέχθηκαν διότι είναι δύο τυπικές στην βιβλιογραφία

θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία) χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη αυτή της σύνθεσης των ζεόλιθων. Είναι γνωστή η επίδραση της γήρανσης μιας πρόσφατα παρασκευασθείσης πηκτής (συνήθως σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης, συχνά σε θερμοκρασία δωματίου) σε μερικές συνθέσεις ζεόλιθων. Για την κρυστάλλωση στους 100°C, χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία γήρανσης 36°C. Για την κρυστάλλωση στους 170°C, χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία γήρανσης 100°C.

Οι ζεόλιθοι είναι μετασταθείς κρυσταλλικές φάσεις στις επιβαλλόμενες συνθήκες κρυστάλλωσης, και γι αυτό είναι απαραίτητο να σταματήσει η κρυστάλλωση μετά από κατάλληλη χρονική περίοδο. Χρησιμοποιήθηκαν χρόνοι κρυστάλλωσης της μιας ημέρας και των επτά ημερών. Άλλοι παράγοντες δεν λαμβάνονται υπόψη σε αυτή την μελέτη. Ο πίνακας III.2 δείχνει το πρόγραμμα για τις οκτώ συνθέσεις σε κάθε συνταγή σύστασης πηκτής.

Κάθε σύνθεση σε αυτό το κεφάλαιο συμβολίζεται με T_n-m, n=1, 2, ...,16, m=1, 2, ...,8. Ο αριθμός n υποδηλώνει τη σύσταση του μίγματος της σύνθεσης (πίνακας III.1). Ο αριθμός m υποδηλώνει τη θερμοκρασία και χρόνο κρυστάλλωσης, και την ύπαρξη ή όχι σταδίου γήρανσης της πηκτής (πίνακας III.2). Υπήρξαν συνολικά 128 συνθέσεις.

III.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

III.3.1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σαν πηγές αντιδρώντων

Διάλυμα πυριτικού νατρίου ή υδρύαλος (Merck, 8.44% κ.β. Na₂O, 28.3% κ.β. SiO₂, 63.3% κ.β. H₂O) χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή οξειδίου του πυριτίου.

Αργιλικό νάτριο (BDH, 38.5% κ.β. Na₂O, 54.2% κ.β. Al₂O₃, 7.3% κ.β. H₂O) χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή Al₂O₃.

Υδροξείδιο του νατρίου (Merck, >99% κ.β., θεωρήθηκε 100%) χρησιμοποιήθηκε σαν συμπληρωματική πηγή οξειδίου του νατρίου στις πορείες T1, T2, T6, T7, T8, T9, T10, T11, T16, όπου το ποσό του οξειδίου του νατρίου από την υδρύαλο και το αργιλικό νάτριο ήταν λιγότερο από το απαιτούμενο.

Διάλυμα θειικού οξέος (14.23% κ.β. H₂SO₄, ρ =1.10, ισοδύναμο με -9.00% κ.β. Na₂O, 85.78% κ.β. H₂O) χρησιμοποιήθηκε ως πηγή εξουδετέρωσης του οξειδίου του νατρίου για τις πορείες T3, T4, T5, T13, T14, T15, όπου το ποσό του οξειδίου του νατρίου από την υδρύαλο και το αργιλικό νάτριο ήταν περισσότερο από το ζητούμενο. Το διάλυμα οξέος παρασκευάστηκε με αραίωση του πυκνού θειικού οξέος

(Merck, 95-97% κ.β. H_2SO_4). Η συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα NaOH (0.1N, Merck).

Απεσταγμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία όλων των διαλυμάτων και μιγμάτων σύνθεσης.

III.3.2. Παρασκευή μιγμάτων σύνθεσης

Μίγμα σύνθεσης T1: 4.63 g αργιλικού νατρίου και 3.40 g υδροξειδίου του νατρίου τοποθετήθηκαν σε ποτήρι των 300 ml. Προστέθηκαν 148.1 g νερού και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να εμφανιστεί καθαρό διάλυμα, το οποίο ονομάστηκε διάλυμα-A. Σε ένα άλλο ποτήρι των 500 ml, 140.0 g του διαλύματος-A προστέθηκαν αργά σε 57.6 g υδρύαλου σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση. Σχηματίστηκε ένα ομοιογενές μίγμα και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου μία ώρα. Αυτό το μίγμα αντιστοιχεί σε γραμμομοριακή αναλογία $4.50\text{Na}_2\text{O}-0.700\text{Al}_2\text{O}_3-8.60\text{SiO}_2-300.0\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια το μίγμα μοιράστηκε σε οκτώ αντιδραστήρες.

Τα μίγματα σύνθεσης T2, T6, T7, T8, T9, T10, T11 και T16 παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο. Τα ποσά που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε διάλυμα πηγής αντιδρώντων δίνονται στον πίνακα III.3.

Μίγμα σύνθεσης T3: Σε ποτήρι των 250 ml, 64.3 g απεσταγμένου νερού προστέθηκαν σε 8.15 g αργιλικού νατρίου. Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να προκύψει ένα καθαρό διάλυμα, που ονομάστηκε διάλυμα-A. Σε ένα άλλο ποτήρι 250 ml, 53.7 g νερού προστέθηκαν σε 14.78 g διαλύματος θεικού οξέος σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση, και το διάλυμα αυτό ονομάστηκε διάλυμα-B. Σε ένα τρίτο ποτήρι των 500 ml, σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ανάδευση, προστέθηκαν αργά 59.0 g του διαλύματος-A σε 37.45 g υδρύαλου και ακολούθησε προσθήκη 58.2 g διαλύματος-B. Ένα ομοιογενές μίγμα σχηματίστηκε και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου μία ώρα. Αυτό το μίγμα αντιστοιχεί σε γραμμομοριακή αναλογία $3.00\text{Na}_2\text{O}-1.43\text{Al}_2\text{O}_3-7.14\text{SiO}_2-300.0\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια το μίγμα μοιράστηκε σε οκτώ αντιδραστήρες.

Τα μίγματα σύνθεσης T4, T5, T13, T14 και T15 παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο. Τα ποσά που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε διάλυμα πηγής αντιδρώντων δίνονται στον πίνακα III.4. Είναι προφανές ότι στους τύπους των γραμμομοριακών αναλογιών των μιγμάτων ο όρος Na_2O αντιπροσωπεύει την περιεκτικότητα του συνολικού ισόδυναμου αλκαλικού αντιδραστηρίου (ισοδύναμο καθαρό NaOH) παρά την περιεκτικότητα του ιόντος νατρίου.

Μίγμα σύνθεσης T12: Σε ποτήρι των 300 ml, 202.2 g απεσταγμένου νερού προστέθηκαν σε 1.78 g αργιλικού νατρίου. Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία

Πίνακας III.3

Η ποσότητα διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκε στις συνθέσεις που απαιτούν προσθήκη NaOH

Δείγμα σύνθεσης	Διάλυμα-A			Μίγμα σύνθεσης	
	NaOH (g)	Αργιλικό (g)	Νερό (g)	Διάλυμα-A (g)	Υδρύαλος (g)
T1	3.40	4.63	148.1	140.0	57.6
T2	2.06	8.98	147.2	147.8	47.3
T6	5.44	3.37	199.9	170.5	77.9
T7	9.41	9.59	155.4	151.5	47.0
T8	12.30	5.41	171.1	171.9	68.4
T9	21.9	11.62	186.0	202.0	60.4
T10	25.0	6.07	189.4	195.1	74.4
T11	5.96	1.781	201.2	173.6	83.8
T16	15.34	3.39	198.5	202.3	89.2

Πίνακας III.4

Η ποσότητα διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκε στις συνθέσεις που απαιτούν την προσθήκη διαλύματος H₂SO₄

Δείγμα σύνθεσης	Διάλυμα-A		Διάλυμα-B		Μίγμα σύνθεσης		
	Αργιλικό (g)	Νερό (g)	H ₂ SO ₄ * (g)	Νερό (g)	Υδρύαλος (g)	Διάλυμα-A (g)	Διάλυμα-B (g)
T3	8.15	64.3	14.78	53.7	37.5	59.0	58.2
T4	4.19	70.0	6.78	59.4	56.8	72.3	64.1
T5	2.56	75.3	3.05	80.0	68.5	73.6	73.8
T13	1.975	100.5	44.5	105.9	89.8	82.3	103.2
T14	2.16	100.1	80.2	70.3	103.9	86.9	132.0
T15	3.03	80.4	30.8	65.8	76.1	73.7	92.9

* Διάλυμα θειικού οξέος σε ποσότητα.

δωματίου μέχρι να αποκτηθεί καθαρό διάλυμα. Σε ένα άλλο ποτήρι των 500 ml, 190.8 g αργιλικού διαλύματος προστέθηκαν αργά σε 92.3 g υδρύαλου σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση. Μετά την ανάμιξη προέκυψε ένα καθαρό υγρό. Η ανάδευση συνεχίστηκε για μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου και το μίγμα παρέμεινε καθαρό υγρό. Αυτό το μίγμα (ή διάλυμα) αντιστοιχεί σε γραμμομοριακή αναλογία $3.00\text{Na}_2\text{O}-0.192\text{Al}_2\text{O}_3-9.62\text{SiO}_2-300.0\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια το μίγμα μοιράστηκε σε οκτώ αντιδραστήρες. Κατά την προετοιμασία του μίγματος T12, το ποσό του οξειδίου του νατρίου από την υδρύαλο και το αργιλικό νάτριο είναι ίσο προς το ζητούμενο ποσό. Γι αυτό δεν χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου και θειικού οξέος.

III.3.3. Γήρανση, κρυστάλλωση και συλλογή προϊόντων

Τέσσερις teflon αντιδραστήρες (~ 30 ml χωρητικότητα) χρησιμοποιήθηκαν για τις κρυσταλλώσεις στους 100°C, τέσσερις SS αντιδραστήρες (~ 50 ml χωρητικότητα) για τις κρυσταλλώσεις στους 170°C. Αφού τοποθετήθηκε το μίγμα της σύνθεσης στους οκτώ αντιδραστήρες, κλείστηκαν πολύ καλά (δεν υπήρχαν απώλειες μάζας κατά την κρυστάλλωση). Το ποσό του μίγματος που τοποθετήθηκε σε κάθε αντιδραστήρα υπολογίστηκε με ζύγιση του αντιδραστήρα πριν και μετά την γέμιση του. Συνήθως η κάλυψη αντιστοιχούσε στο 85% της μέγιστης ποσότητας που μπορούσε να δεχτεί ο αντιδραστήρας.

Δύο από τους τέσσερις γεμάτους teflon αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε υδρόλουτρο στους 36°C για γήρανση. Μετά 24 ώρες γήρανσης, τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100°C για την κρυστάλλωση. Ένας αντιδραστήρας βγήκε από τον φούρνο μετά από 30 ώρες (ονομάστηκε Tn-1) και ο άλλος μετά 192 ώρες (ονομάστηκε Tn-2).

Οι άλλοι δύο από τους τέσσερις teflon αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν κατευθείαν σε φούρνο στους 100°C για κρυστάλλωση. Ένας αντιδραστήρας αποσύρθηκε από τον φούρνο μετά 30 ώρες κρυστάλλωσης (ονομάστηκε Tn-3) και ο άλλος μετά 192 ώρες (ονομάστηκε Tn-4).

Δύο από τους SS αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100°C για γήρανση. Μετά 24 ώρες γήρανσης, βγήκαν από τον φούρνο και τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 170°C για κρυστάλλωση. Ένας αντιδραστήρας αποσύρθηκε μετά 30 ώρες κρυστάλλωσης (ονομάστηκε Tn-5) και ο άλλος μετά 192 ώρες (ονομάστηκε Tn-6).

Οι άλλοι δύο από τους SS αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν κατευθείαν σε φούρνο στους 170°C για κρυστάλλωση. Ένας αντιδραστήρας αποσύρθηκε από τον

φούρνο μετά 30 ώρες (ονομάστηκε Tn-7) και ο άλλος μετά 192 ώρες (ονομάστηκε Tn-8).

Μετά την κρυστάλλωση, οι αντιδραστήρες ψήχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα λευκά στερεά προϊόντα που παρήχθησαν διήθηθηκαν και εκπλύθηκαν επανηλειμμένα με απεσταγμένο νερό, και στη συνέχεια ξηράθηκαν για μία νύχτα στους 100°C. Τα ξηρά προϊόντα αφέθηκαν σε συνήθη θερμοκρασία για μία νύχτα (για την απόκτηση "σταθερής κατάστασης" αναφορικά με την προσρόφηση υγρασίας) και στη συνέχεια ζυγίστηκαν. Τα στερεά προϊόντα αποθηκεύτηκαν σε μικρά πλαστικά μπουκαλάκια για τις περαιτέρω αναλύσεις. Η απόδοση σε στερεό υπολογίστηκε ως εξής:

$$Y_s (\%) = W_{(\text{solid})} / W_{(\text{mixture})} \times 100 \quad (2)$$

III.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

III.4.1. XRD σκόνης

Επτά τύποι κρυσταλλικών φάσεων ήτοι φαουγιαζίτης, Na-P1, χαβαζίτης, μορντενίτης, σοδαλίτης, αναλσίμης και κανκρινίτης, βρέθηκαν μεταξύ των 128 προϊόντων. Η ταυτοποίηση αυτών των δειγμάτων ζεόλιθων βασίστηκε κύρια στα διαγράμματα XRD στην περιοχή 5 ως 35 βαθμούς. Εξι από τις επτά κρυσταλλικές φάσεις, εκτός του χαβαζίτη, βρέθηκαν να υπάρχουν σαν μοναδικές κρυσταλλικές φάσεις, τουλάχιστον σε ένα δείγμα. Ο όρος "μοναδική κρυσταλλική φάση" χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει ένα προϊόν σύνθεσης με αμελητέα ποσότητα άλλης κρυσταλλικής φάσης, εκτός της αναπτυχθείσας.

Αρχικά τα προϊόντα-δείγματα χωρίς κρυσταλλική φάση, ή άμορφα, (NCPSs) διαχωρίστηκαν. Τα προϊόντα-δείγματα με μία κρυσταλλική φάση (SCPSs) ταυτοποιήθηκαν χωρίς δυσκολίες. Τα δεδομένα XRD έξι επιλεγμένων (καλά κρυσταλλωμένων) SPCPs και οι αντίστοιχοι (γνωστής δομής) ζεόλιθοι δίνονται στον πίνακα III.5a (φαουγιαζίτης και μορντενίτης), III.5b (κανκρινίτης και σοδαλίτης) και III.5c (αναλσίμης και Na-P1). Τα δεδομένα XRD (στους πίνακες) των συντεθέντων ζεόλιθων ταιριάζουν πολύ καλά με αυτά των ζεόλιθων αναφοράς [416]. Οι χημικές συστάσεις των ζεόλιθων (καθώς και των πρότυπων ζεόλιθων) που φαίνονται στους πίνακες III.5a, III.5b και III.5c, δίνονται στον πίνακα III.6. Η ελαφρά μετατόπιση των κορυφών στα διαγράμματα XRD σκόνης μπορούν να αποδοθούν κυρίως σε

Πίνακας III.5a

Δεδομένα XRD για ζεόλιθους τύπου φαουγιαζίτη (FAU) και μορντενίτη (MOR) [416]

FAU (ref.)		FAU (T7-1)		MOR (ref.)		MOR (T15-6)	
d	I	d	I	d	I	d	I
14.450	100.0	14.398	100	13.581	100.0	13.152	8
8.849	10.4	8.800	26	10.265	14.9	9.999	2
7.546	3.2	7.509	22	9.055	58.5	8.849	30
7.225	0.2			6.584	38.9	6.461	34
5.742	6.1	5.711	47	6.402	26.2	6.325	8
5.109	0.1			6.071	11.6	5.971	5
4.817	1.5	4.788	18	5.791	8.7	5.703	10
4.424	2.1	4.398	29	5.042	2.6		
		4.198*	3	4.877	3.8		
3.957	1.4	3.933	11	4.590	3.3		
3.817	6.3	3.793	67	4.527	21.5	4.470	15
3.773	0.6					4.194*	1
3.612	0.2	3.598	2	4.142	4.5		
		3.486*	5	4.004	39.4	3.950	28
3.345	5.8	3.323	56	3.840	14.2	3.803	8
		3.238*	5	3.764	6.7	3.713	22
3.058	1.3	3.038	16	3.630	3.6	3.587	3
2.950	2.9	2.932	29	3.534	3.9		
2.890	7.0	2.872	67	3.476	68.5	3.436	100
2.798	3.8	2.781	26	3.395	39.8	3.355	26
2.747	0.8	2.726	6	3.245	11.2		
2.731	0.2			3.223	42.8	3.186	31
2.668	3.6	2.652	24	3.201	26.5		
2.624	1.2			3.115	3.1	3.062	3
		2.606*	11	3.095	3.3		
2.554	0.5	2.537	3	2.894	18.6	2.866	22
		2.441*	1	2.702	7.8	2.677	2
2.408	1.4	2.393	14	2.566	4.6	2.541	2
		2.314*	<1			2.497*	9
2.257	0.5			2.459	5.2	2.442	4

* Σαν αποτέλεσμα των ακάθαρτων φάσεων στο δείγμα

Πίνακας III.5b.

Δεδομένα XRD για ζεόλιθους τύπου κανκρινίτη (CAN) και σοδαλίτη (SOD) [416]

CAN (ref.)		CAN (T9-8)		SOD (ref.)		SOD (T9-4)	
d	I	d	I	d	I	d	I
10.942	3.1			6.305	49.1	6.281	76
6.318	50.2	6.393	29	6.291	49.4		
5.471	1.4	5.525	8	6.286	48.7		
4.634	79.9	4.713	83	4.462	4.0	4.432	10
4.136	6.4	4.180	26	4.455	4.0		
3.975	0.6			4.435	4.1		
3.736	3.6	3.795	3	3.639	88.6	3.619	100
3.647	54.4	3.684	67	3.635	88.3		
3.216	100.0	3.256	100	3.628	89.6		
3.035	3.3	3.056	2	3.153	2.7	3.131	10
2.970	5.3			3.146	2.5		
2.736	38.1	2.761	39	3.143	2.6		
2.610	26.5	2.641	15	2.822	14.3	2.801	47
2.558	38.2	2.597	27	2.821	14.1		
2.510	2.1	2.530	8	2.818	13.7		
2.490	1.0			2.816	14.0		
2.412	29.4	2.438	34	2.807	27.5		
2.388	3.0			2.570	100.0	2.556	52
2.371	1.4			2.383	4.3	2.367	8
2.317	1.4			2.381	4.3		

Πίνακας III.5c

Δεδομένα XRD για ζεόλιθους τύπου αναλσίμη (ANA) και Na-P1 (GIS) [416]

ANA (ref.)		ANA (T4-6)		GIS (ref.)		GIS (T11-2)	
d	I	d	I	d	I	d	I
5.605	94.9	5.582	83	7.101	79.5	7.125	57
4.854	14.5	4.834	10	5.021	48.0	5.025	33
		3.787*	1	4.100	64.7	4.104	40
3.669	23.8	3.652	3			3.337*	2
3.433	100.0	3.414	100	3.551	1.2		
2.927	32.0	2.911	43	3.176	100.0	3.177	100
2.803	5.7	2.788	4	2.899	6.8		
		2.678*	13	2.684	60.4	2.683	37
2.507	30.2	2.493	10	2.511	5.2	2.512	3
2.427	7.8	2.413	6	2.367	10.1		

* Σαν αποτέλεσμα των ακάθαρτων φάσεων στο δείγμα

Πίνακας III.6

Χημική σύσταση των μοναδιαίων κυψελίδων των ζεόλιθων που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία και χρησιμοποιήθηκαν στην ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης. Τα αντίστοιχα δεδομένα των σχετικών πρότυπων ζεολίθων δίνονται προς σύγκριση [55,416]

Δείγμα*	Σύσταση μοναδιαίας κυψελίδας**
Φαουγιαζίτης (αναφ.)	Na ₈₈ [Al ₈₈ Si ₁₀₄ O ₃₈₄] (H ₂ O) ₂₂₀ ; Si/Al = 1.18
Φαουγιαζίτης (T7-1)	Na _{74.7} [Al _{72.2} Si _{119.8} O ₃₈₄] (H ₂ O) ₃₃₇ ; Si/Al = 1.66
Na-PI (αναφ.)	Na ₆ [Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂] (H ₂ O) ₁₂ ; Si/Al = 1.67
Na-PI (T11-2)	Na _{4.3} [Al _{4.2} Si _{11.8} O ₃₂] (H ₂ O) ₁₇ ; Si/Al = 2.84
Σοδαλίτης (αναφ.)	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄] (NaOH) ₂ (H ₂ O) ₂ ; Si/Al = 1.00
Σοδαλίτης (T9-4)	Na _{5.5} [Al _{5.2} Si _{10.8} O ₂₄] (H ₂ O) ₁₇ ; Si/Al = 1.30
Αναλσίμης (αναφ.)	Na ₁₆ [Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆] (H ₂ O) ₁₆ ; Si/Al = 2.00
Αναλσίμης (T4-6)	Na _{10.5} [Al _{10.3} Si _{37.7} O ₉₆] (H ₂ O) _{21.3} ; Si/Al = 3.64
Κανκρινίτης (αναφ.)	Na _{7.0} Ca _{0.9} [Al ₆ Si ₆ O ₂₄] (CO ₃) _{1.4} (H ₂ O) _{2.1} ; Si/Al = 1.00
Κανκρινίτης (T9-8)	Na _{5.9} [Al ₅ Si ₇ O ₂₄] (H ₂ O) _{8.7} ; Si/Al = 1.39
Μορντενίτης (αναφ.)	Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆] (H ₂ O) ₂₄ ; Si/Al = 5.00
Μορντενίτης (T15-6)	Na _{5.7} [Al _{5.6} Si _{42.4} O ₉₆] (H ₂ O) ₂₃ ; Si/Al = 7.51

* Οι πρότυποι ζεόλιθοι είναι οι ίδιοι με αυτούς που φαίνονται στους πίνακες III.5a, III.5b και III.5c

** Οι συστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων των ζεόλιθων που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία κανονικοποιήθηκαν με βάση την χημική ανάλυση και θεωρώντας ότι όλο το Si και Al στο δείγμα βρίσκονται στο ζεολιθικό σκελετό. Ο λόγος Na/Al βρέθηκε λίγο μεγαλύτερος από 1.00 πιθανώς λόγω: (1) σφαλμάτων στην χημική ανάλυση, (2) ύπαρξης άμορφου υλικού στο δείγμα, όπως αργιλικό νάτριο, πυριτικό νάτριο, ή αργιλοπυριτικό νάτριο, (3) εγκλωβισμού ζευγών ιόντων (NaOH ή Na₂SO₄) στους πόρους του ζεόλιθου

Πίνακας III.7a

Κρυσταλλικές φάσεις των προϊόντων που κρυσταλλώθηκαν στους 100°C από διάφορες συστάσεις πηκτής

- Am = άμορφο, F = φαουγιαζίτης, G = Na-P1, C = χαβαζίτης, S = σοδαλίτης.
- Κρυσταλλικότητα, 1= υψηλή, 2 = μέτρια, 3 = χαμηλή, 4 = πολύ χαμηλή.
- $A_{OH} = Na / (Si + Al)$ or $Na_2O / 2(Si+Al)$ στο μίγμα της σύνθεσης.
- $R_{Al} = Al / (Si + Al)$ στο μίγμα της σύνθεσης.
- $R'_{Al} = Al / (Si + Al)$ στο στερεό προϊόν

	$R_{Al} = 0.038$	$R_{Al} = 0.074$	$R_{Al} = 0.140$	$R_{Al} = 0.286$
$A_{OH} = 2.00$	$\frac{Tn-1^* Tn-3^*}{Tn-2^* Tn-4^*}$		$\frac{T 10}{F3+G4 F3}$ $\frac{G3+F4 G3+F3}{R'_{Al} = 0.380}$	$\frac{T 9}{F3 F3}$ $\frac{S1+G3 S1+P4}{R'_{Al} = 0.417}$
$A_{OH} = 1.40$		$\frac{T 16}{F2 F1}$ $\frac{G1 G2+F3}{R'_{Al} = 0.328}$	$\frac{T 8}{F1 F1}$ $\frac{G1+F3 G2}{R'_{Al} = 0.347}$	$\frac{T 7}{F1 F1}$ $\frac{F3+C4 G1+F3}{R'_{Al} = 0.370}$
$A_{OH} = 0.90$	$\frac{T 11}{Am Am}$ $\frac{G1 G4}{R'_{Al} = 0.243}$	$\frac{T 6}{G2 G3}$ $\frac{G2 G2}{R'_{Al} = 0.278}$	$\frac{T 1}{G2 G2}$ $\frac{G2 G2}{R'_{Al} = 0.289}$	$\frac{T 2}{Am Am}$ $\frac{G3+C4+F4 G3+C4+F4}{R'_{Al} = 0.350}$
$A_{OH} = 0.60$	$\frac{T 12}{Am Am}$ $\frac{Am Am}{R'_{Al} = 0.145}$	$\frac{T 5}{Am Am}$ $\frac{Am Am}{R'_{Al} = 0.167}$	$\frac{T 4}{Am Am}$ $\frac{G1 G1}{R'_{Al} = 0.218}$	$\frac{T 3}{Am Am}$ $\frac{G3 G3}{R'_{Al} = 0.324}$
$A_{OH} = 0.40$	$\frac{T 13}{Am Am}$ $\frac{Am Am}{R'_{Al} = 0.077}$	$\frac{T 15}{Am Am}$ $\frac{Am Am}{R'_{Al} = 0.109}$		
$A_{OH} = 0.20$	$\frac{T 14}{Am Am}$ $\frac{Am Am}{R'_{Al} = 0.046}$			

* Ενδειξη του τρόπου με τον οποίο οι σχετικές συνθέσεις είναι διευθετημένες: Tn-1: γήρανση στους 36°C για 24 ώρες και κρυστάλλωση στους 100°C για 30 ώρες, Tn-2: γήρανση στους 36°C για 24 ώρες και κρυστάλλωση στους 100°C για 192 ώρες, Tn-3: κρυστάλλωση στους 100°C για 30 ώρες χωρίς γήρανση, Tn-4: κρυστάλλωση στους 100°C για 192 ώρες χωρίς γήρανση.

Πίνακας III.7b

Κρυσταλλικές φάσεις των προϊόντων που κρυσταλλώθηκαν στους 170°C από διάφορες συστάσεις πηκτής

- Am = άμορφο, Ca = κανκρινίτης, G = Na-P1, A = αναλσίμης, M = μορντενίτης.
- Κρυσταλλικότητα, 1= υψηλή, 2 = μέτρια, 3 = χαμηλή, 4 = πολύ χαμηλή.
- $A_{OH} = Na / (Si + Al)$ or $Na_2O / 2(Si+Al)$ στο μίγμα της σύνθεσης.
- $R_{Al} = Al / (Si + Al)$ στο μίγμα της σύνθεσης.
- $R'_{Al} = Al / (Si + Al)$ στο στερεό προϊόν

	$R_{Al} = 0.038$	$R_{Al} = 0.074$	$R_{Al} = 0.140$	$R_{Al} = 0.286$
$A_{OH} = 2.00$	$\frac{Tn-5^* Tn-7^*}{Tn-6^* Tn-8^*}$		$\frac{T 10}{Al+Ca3 Ca2+A4}$ $\frac{Al+Ca3 Ca2+A2}{R'_{Al} = 0.379}$	$\frac{T 9}{Ca1 Ca1}$ $\frac{Ca1 Ca1}{R'_{Al} = 0.413}$
$A_{OH} = 1.40$		$\frac{T 16}{Al Al}$ $\frac{Al Al}{R'_{Al} = 0.292}$	$\frac{T 8}{Al Al}$ $\frac{Al Al}{R'_{Al} = 0.294}$	$\frac{T 7}{Al Al}$ $\frac{Al+Ca3 Al}{R'_{Al} = 0.333}$
$A_{OH} = 0.90$	$\frac{T 11}{Al Al+G2}$ $\frac{Al Al}{R'_{Al} = 0.252}$	$\frac{T 6}{Al Al}$ $\frac{Al Al}{R'_{Al} = 0.198}$	$\frac{T}{Al}$ $\frac{Al }{R'_{Al} = 0.270}$	$\frac{T 2}{Al Al}$ $\frac{Al Al}{R'_{Al} = 0.318}$
$A_{OH} = 0.60$	$\frac{T 12}{M3 M2}$ $\frac{M1 M1}{R'_{Al} = 0.140}$	$\frac{T 5}{M3 M3}$ $\frac{M2 M2}{R'_{Al} = 0.166}$	$\frac{T 4}{G1+A3 G1+A3}$ $\frac{Al Al}{R'_{Al} = 0.204}$	$\frac{T 3}{Al Al}$ $\frac{Al Al}{R'_{Al} = 0.295}$
$A_{OH} = 0.40$	$\frac{T 13}{Am Am}$ $\frac{M2 M1}{R'_{Al} = 0.062}$	$\frac{T 15}{M1 M1}$ $\frac{M1 M1}{R'_{Al} = 0.116}$		
$A_{OH} = 0.20$	$\frac{T 14}{Am Am}$ $\frac{M1 M1}{R'_{Al} = 0.046}$			

* Ενδειξη του τρόπου με τον οποίο οι σχετικές συνθέσεις είναι διευθετημένες: Tn-5: γήρανση στους 100°C για 24 ώρες και κρυστάλλωση στους 170°C για 30 ώρες, Tn-6: γήρανση στους 100°C για 24 ώρες και κρυστάλλωση στους 170°C για 192 ώρες, Tn-7: κρυστάλλωση στους 170°C για 30 ώρες χωρίς γήρανση, Tn-8: κρυστάλλωση στους 170°C για 192 ώρες χωρίς γήρανση.

διαφοροποιήσεις του λόγου Si/Al και/ή σε σφάλμα βαθμονόμησης του οργάνου (βλ. παράγραφος II.2 της παρούσας διατριβής).

Τα υπόλοιπα προϊόντα ήταν μίγματα κρυσταλλικών φάσεων ή δείγματα πολυ-κρυσταλλικών φάσεων (MCPSs). Εξαιτίας των χαμηλών εντάσεων και των αλληλεπικαλύψεων των κορυφών, η αναγνώριση όλων των κρυσταλλικών φάσεων των MCPSs ήταν δύσκολη, ιδίως όταν υπεισέρχονταν περισσότερες των δύο κρυσταλλικές φάσεις. Επειδή όλες οι συνθέσεις σχετίζονται μεταξύ τους, οι κρυσταλλικές φάσεις που εντοπίστηκαν στα SCPSs προϊόντα ήταν αναμενόμενο να υπάρχουν και στα MCPSs προϊόντα. Πραγματικά, μόνο μία επιπλέον κρυσταλλική φάση, αυτή του χαβαζίτη, βρέθηκε στα MCPSs που δεν εντοπίστηκε στα SCPSs.

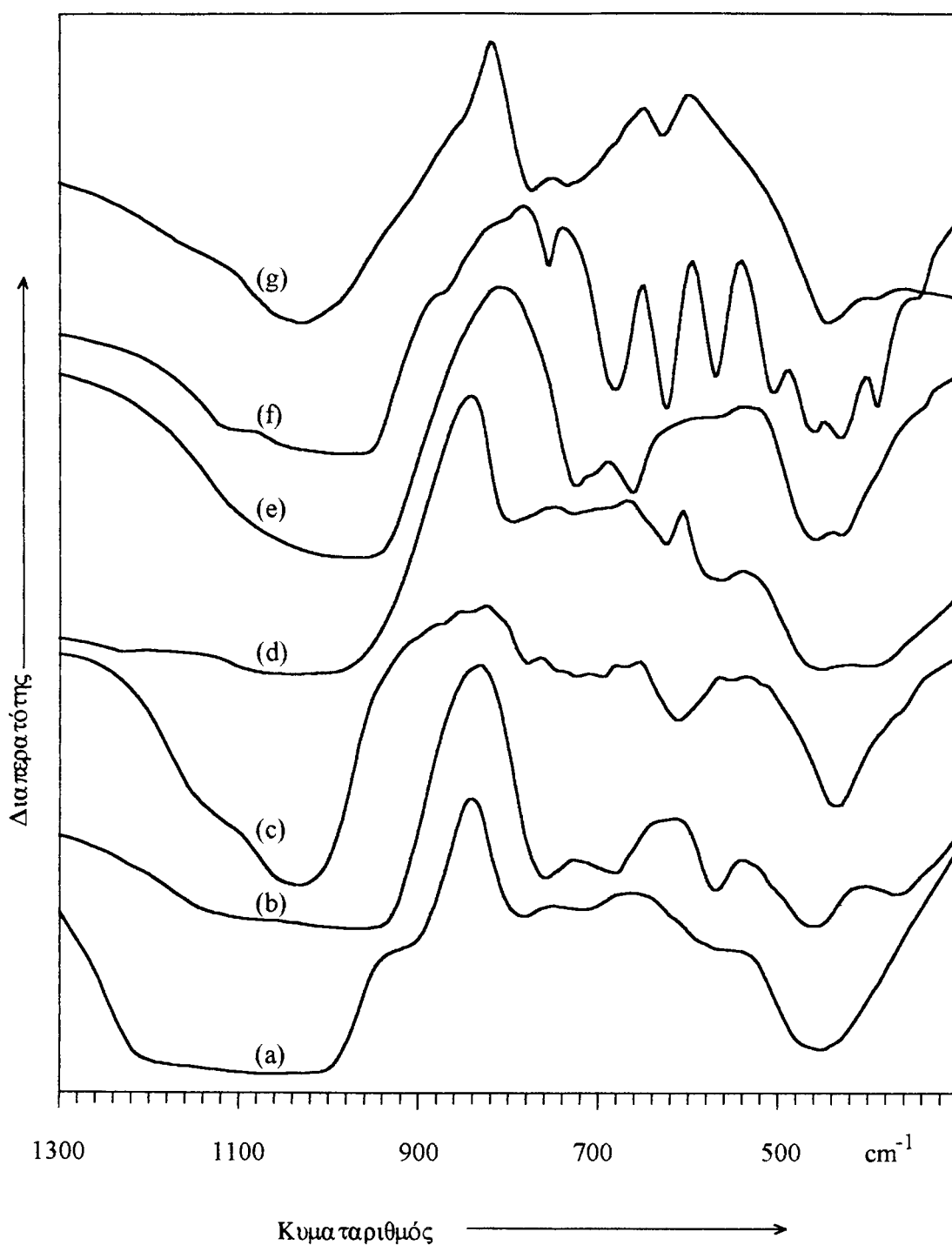
Επειδή δεν ήταν διαθέσιμοι καθαροί SCP πρότυποι ζεόλιθοι, οι κρυσταλλικότητες χαρακτηρίστηκαν μόνο σαν υψηλές, μέτριες και πολύ χαμηλές. Τα δεδομένα XRD για τα έξι επιλεγμένα δείγματα SCPSs (πίνακας III.5a, III.5b, και III.5c) δείχνουν οξείες κορυφές και χαμηλό υπόβαθρο. Έτσι θεωρήθηκαν ότι έχουν υψηλή κρυσταλλικότητα. Αυτά τα έξι προϊόντα θεωρήθηκαν σαν οι καθαροί SCP, ζεόλιθοι αναφοράς για την ανάλυση των υπολοίπων δειγμάτων. Συγκρίνοντας τις σχετικές εντάσεις μερικών επιλεγμένων κορυφών στα διαγράμματα XRD, υπολογίστηκαν οι κρυσταλλικότητες των υπολοίπων προϊόντων. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κρυσταλλικών φάσεων όλων των συντεθέντων δειγμάτων δίνονται στους πίνακες III.7a και III.7b.

III.4.2. Φάσματα IR

Τα φάσματα IR των έξι SCPSs φαίνονται στην Εικόνα III.2. Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης (στην περιοχή 1300 ως 300 cm^{-1}) των έξι δειγμάτων είναι σύμφωνες με αυτές των ζεόλιθων ταυτόσημης δομής που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [413]. Είναι εμφανές ότι κάθε φάσμα διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα, όπως φαίνεται στις καμπύλες της Εικόνας III.2. Τα φάσματα IR για τα υπόλοιπα δείγματα σύνθεσης της παρούσας εργασίας δεν δίνονται διότι δεν παρέχουν διάκριτα χαρακτηριστικά. Τα φάσματα IR των δειγμάτων με χαμηλή κρυσταλλικότητα ή συνυπάρχουσες κρυσταλλικές φάσεις είναι λιγότερο χαρακτηριστικά. Γενικά τα δεδομένα IR συμφωνούν με την ανάλυση κρυσταλλικών φάσεων που προέκυψε από τα δεδομένα XRD.

III.4.3. Χαρακτηριστικά δομής

Μερικά βασικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για τύπους ζεόλιθων που απομονώθηκαν στα δείγματα σύνθεσης δίνονται στον πίνακα III.8. Οι τιμές της πυκνότητας σκελετού (FD) των ζεόλιθων



Εικόνα III.2 Φάσματα IR των συντεθέντων προϊόντων: (α) άμορφο, T12-1, (β) φαουγιαζίτης, T7-1, (γ) Na-P1, T11-2, (δ) μορντενίτης, T15-6, (ε) σοδαλίτης, T9-4, (στ) κανκρινίτης, T9-8, (ζ) αναλσίμης, T4-6

αυτών καλύπτουν μία μεγάλη περιοχή τιμών, από πολύ χαμηλά ως πολύ ψηλά [55]. Οι τιμές FD αντικατοπτρίζουν το πορώδες της δομής. Με δεδομένο ότι όλοι οι πόροι είναι προσιτοί, η μέγιστη χωρητικότητα ρόφησης ενός ζεόλιθου είναι στενά συνδεδεμένη με την τιμή FD. Μία από τις σημαντικές ιδιότητες που σχετίζεται με την δομή των ζεολιθικών υλικών για την απόδοση των σαν καταλύτες ή προσροφητές είναι το υψηλό μικροπορώδες, και μία άλλη είναι η εκλεκτικότητα σχήματος ή η δράση τους ως μοριακοί ηθμοί. Η δεύτερη ιδιότητα σχετίζεται με το μέγεθος των ανοιγμάτων των πόρων που τους καθιστά προσιτούς σε ξένα μόρια. Ζεόλιθοι με μεγάλους πόρους (κατασκευασμένοι από 12-μελής δακτυλίους) και μικρούς πόρους (κατασκευασμένοι από 8-μελής δακτυλίους) βρέθηκαν στα προιόντα σύνθεσης. Δεν βρέθηκαν όμως δείγματα με πόρους μεσαίου μεγέθους (10-μελής δακτυλίους). Ζεόλιθοι (όπως ο σοδαλίτης και αναλσίμης) με πόρους οριζόμενους από 6-μελής δακτυλίους έχουν μικρή ή μηδαμινή χρησιμότητα ως καταλύτες, επειδή τα περισσότερα από τα μόρια στις χημικές διεργασίες δεν μπορούν να εισέλθουν σε τόσο μικρούς πόρους. Οσον αφορά την χωρική διάταξη που το σύστημα καναλιών εκτείνεται βρέθηκαν και οι τρεις πιθανοί τύποι στα προιόντα. Υπάρχει μία σχέση ανάμεσα στις τιμές FD, το μέγεθος των πόρων και τις διαστάσεις των καναλιών. Μία δομή με μεγάλη τιμή FD τείνει να έχει κανάλια μεγαλύτερης διάστασης και μεγαλύτερου "μέσου" μεγέθους πόρους.

Πίνακας III.8

Μερικές βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητες μερικών τύπων ζεόλιθων [55]

Τύπος δομής ^a	FD ^b (T/1000E ³)	Ανοιγμα πόρων ^c	Χωρική διάσταση συστήμ. καναλιών ^d	Συμμετρία και ομάδες χώρου
Φαουγιαζίτης (FAU)	12.7	7.4 (12)	3	Κυβικό, Fd3m
Na-PI (GIS)	15.4	3.5 (8)	3	Σχεδόν κυβικό, I4/amd
Χαβαζίτης (CHA)	14.6	3.7 x 4.2 (8)	3	Ρομβοεδρικό, R $\bar{3}m$
Μορντενίτης (MOR)	17.2	6.7 x 7.0 (12)	2	Ορθορομβικό, Cmcm
Σοδαλίτης (SOD)	17.2	2.2 (6)	3	Κυβικό, P $\bar{4}3n$
Κανκρινίτης (CAN)	16.7	6.2 (12)	1	Εξαγωνικό, P6 ₃
Αναλσίμης (ANA)	18.6	2.6 (6)	1	Κυβικό, Ia3d

^a Τα τρία κεφαλαία γράμματα στις παρενθέσεις είναι ο κωδικός δομής των ζεόλιθων

^b FD = Σκελετική Πυκνότητα; Αριθμός Si (και Al) ανά Å³

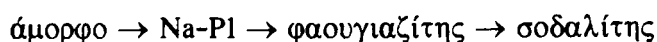
^c Το μεγαλύτερο άνοιγμα πόρων σε Å, ο αριθμός στην παρένθεση υποδηλώνει τον αριθμό TO₄ σε αυτό το δακτύλιο του ανοίγματος ζ του πόρου

^d Διαστάσεις του συστήματος καναλιών

Αν και μόνο ένας μικρός αριθμός ζεολιθικών δομών εμφανίζεται στην παρούσα εργασία, αυτές οι δομές είναι τυπικές και αντιπροσωπευτικές όλων των συνήθων οικογενειών ζεολιθικών δομών. Αυτό δείχνει ότι οι συνθέσεις στην παρούσα μελέτη καλύπτουν μία αρκετά μεγάλη περιοχή. Συνεπώς τα συμπεράσματα από αυτή την μελέτη θα ισχύουν γενικά για την υδροθερμική σύνθεση των αργιλοπηριτικών ζεόλιθων.

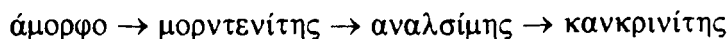
III.4.4. Επίδραση της κρυσταλλικότητας στην προκύπτουσα κρυσταλλική φάση

Στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης των 100°C, η αύξηση της αλκαλικότητας στο μίγμα της σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαφορετικών φάσεων, βλ. πίνακα III.7a. Οι αλλαγές γενικά μπορεί να είναι:



Μερικές φορές εμφανίζεται και χαβαζίτης. Φαίνεται ότι υπάρχουν "μεταβατικές περιοχές" με τις μεταβολές στην αλκαλικότητα σχετικά με τις δομές των σχηματιζόμενων κρυσταλλικών φάσεων, π.χ. (i) στα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν 30 ώρες σε $A_{OH} = 0.90$ η κύρια κρυσταλλική φάση ήταν Na-P1 ενώ σε $A_{OH} = 1.40$ και $A_{OH} = 2.00$ η κύρια κρυσταλλική φάση ήταν ο φαουγιαζίτης, (ii) σε δείγματα που κρυσταλλώθηκαν 192 ώρες, ο σοδαλίτης ήταν η κύρια κρυσταλλική φάση σε $R_{Al} = 0.286$ όταν το A_{OH} αυξήθηκε από 1.40 σε 2.00.

Στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης των 170°C, παρόμοιες αλλαγές κρυσταλλικών φάσεων παρουσιάστηκαν με αύξηση της αλκαλικότητας (βλ. πίνακα III.7b) και γενικεύονται ως εξής:



Μερικές φορές εμφανίζεται και Na-P. Επίσης υπήρξαν στοιχεία για εμφάνιση "μεταβατικής περιοχής": (i) σε $R_{Al} = 0.038$ και 0.074, η κύρια κρυσταλλική φάση άλλαξε από μορντενίτη σε αναλσίμη με αύξηση του A_{OH} από 0.60 σε 0.90, (ii) σε $R_{Al} = 0.286$ και 0.140, ο κανκρινίτης παράγεται από τον SCP αναλσίμη με αύξηση του A_{OH} από 0.90 σε 1.40 σε 2.00.

Από αυτά τα δεδομένα προκύπτει ότι (i) σε ένα μίγμα σύνθεσης με πολύ χαμηλή αλκαλικότητα ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων (ανεξαρτήτου δομής) πραγματοποιείται πολύ αργά ή καθόλου, (ii) αλλαγή της αλκαλικότητας στο μίγμα σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων.

Φαίνεται πως η αλκαλικότητα έχει σημαντική επίδραση τόσο στην ταχύτητα πυρηνοποίησης και κρυστάλλωσης όσο και στην επιλογή της δομής των σχηματιζόμενων κρυσταλλικών φάσεων. Για την απόκτηση λοιπόν ενός ζεόλιθου συγκεκριμένης δομής η αλκαλικότητα πρέπει να ρυθμίζεται προσεκτικά σε μία κατάλληλη περιοχή.

III.4.5. Επίδραση του λόγου $Al/(Si+Al)$ στην προκύπτουσα κρυσταλλική φάση

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η αλκαλικότητα του μίγματος σύνθεσης έχει σημαντική επίδραση στη ταχύτητα κρυστάλλωσης και στις δομές των φάσεων που σχηματίζονται. Επίσης αναφέρθηκε στην παράγραφο III.2.1 ότι είναι δύσκολο να διαχωριστεί ο παράγοντας R_{Al} (σχετικό περιεχόμενο Al) από τον A_{OH} (αλκαλικότητα). Παρόλο που έγινε προσπάθεια ελαχιστοποίησης των αλληλεπιδράσεων, τα μίγματα σύνθεσης με τον ίδιο A_{OH} αλλά διαφορετικό R_{Al} έχουν "περίπου" ταυτόσημη αλκαλικότητα. Για αυτό το λόγο η επίδραση του R_{Al} σε συγκεκριμένα A_{OH} δεν μπορεί να εξηγηθεί χωρίς να ληφθούν υπόψη οι μεταβολές στην αλκαλικότητα. Έτσι μόνο οι σημαντικές αλλαγές στην αλκαλικότητα λήφθηκαν υπόψη.

Στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης των $100^{\circ}C$ (βλ. πίνακα 7a), η μεταβολή του R_{Al} δεν έχει φανερή επίδραση στη δομή της προκύπτουσας φάσης εκτός της σύνθεσης σε $A_{OH} = 2.00$. Εκεί η φάση του σοδαλίτη είναι η "σταθερή φάση" (δεν αλλάζει με τον χρόνο κρυστάλλωσης) σε υψηλές τιμές R_{Al} (0.286) ενώ ο φαουγιαζίτης και ο Na-P υπάρχουν σε χαμηλές τιμές R_{Al} (0.140). Στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης των $170^{\circ}C$ (βλ. πίνακα 7b), οι μεταβολές στο R_{Al} μπορούν επίσης να προκαλέσουν την ύπαρξη φάσεων διαφορετικής δομής: (i) όταν $A_{OH} = 0.60$ παράγεται ο μορντενίτης από μίγματα πλούσια σε διοξείδιο του πυριτίου ($R_{Al} = 0.038, 0.074$) ενώ παράγεται η φάση του αναλσίμη από πλούσια σε αργίλιο μίγματα ($R_{Al} = 0.140, 0.286$), (ii) όταν $A_{OH} = 2.00$ παράγεται ο κανκρινίτης σαν μοναδική φάση σε $R_{Al} = 0.286$ ενώ παράγεται και αναλσίμης $R_{Al} = 0.140$.

Φαίνεται πως ζεόλιθοι της αυτής δομής μπορούν να σχηματιστούν από μίγματα δεδομένης περιοχής τιμών του R_{Al} . Όταν το R_{Al} είναι έξω από αυτή την περιοχή, άλλες δομές φάσεων παράγονται.

III.4.6. Θερμοκρασία κρυστάλλωσης και προκύπτουσες κρυσταλλικές φάσεις

Από τα δεδομένα στους πίνακες III.7a και III.7b, βρέθηκε ότι: (i) αν τα στερεά προϊόντα της σύνθεσης στους $100^{\circ}C$ περιέχουν κρυσταλλική φάση ή φάσεις τό ίδιο

θα συμβαίνει και με τα στερεά προϊόντα της ίδιας σύνθεσης στους 170°C, αλλά συνήθως οι δομές των κρυσταλλικών φάσεων που προκύπτουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες δεν είναι ίδιες, (ii) από την άλλη πλευρά, αν τα προϊόντα που σχηματίστηκαν στους 100°C είναι άμορφα ή δεν περιέχουν κρυσταλλική φάση, τα προϊόντα στους 170°C είναι είτε άμορφα ή περιέχουν κρυσταλλική φάση εξαρτώμενα από άλλους παράγοντες όπως αλκαλικότητα και χρόνος αντίδρασης της σύνθεσης, (iii) καθώς η θερμοκρασία κρυστάλλωσης μεταβάλλεται από 100 σε 170°C, οι αλλαγές στις προκύπτουσες κρυσταλλικές φάσεις είναι οι παρακάτω:

φαουγιαζίτης → αναλσίμης (T7, T8, T16)

φαουγιαζίτης → κανκρινίτης (T9)

φαουγιαζίτης → αναλσίμης & κανκρινίτης (T10)

Na-P1 → αναλσίμης (T3, T8, T1, T4, T16, T12)

φαουγιαζίτης & Na-P1 → αναλσίμης (T7, T8, T16)

φαουγιαζίτης & Na-P1 → αναλσίμης & κανκρινίτης (T10)

Na-P1 & σοδαλίτης → κανκρινίτης (T9)

φαουγιαζίτης & χαβαζίτης → αναλσίμης (T7)

φαουγιαζίτης & χαβαζίτης → αναλσίμης & κανκρινίτης (T7)

φαουγιαζίτης & Na-P1 & χαβαζίτης → αναλσίμης (T2)

Εντός παρενθέσεων σημειώνονται τα δείγματα σύνθεσης που εμφανίζουν την ακολουθία των δομών. Από τα συμπεράσματα (i) και (ii), μπορεί να προκύψει ότι υψηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης μπορούν να οδηγήσουν σε γρηγορότερο σχηματισμό των κρυσταλλικών φάσεων ανεξάρτητα από την δομή τους. Από το συμπέρασμα (iii), η αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης οδηγεί στην παρακάτω γενική ακολουθία στις κρυσταλλικές φάσεις:

άμορφο → φαουγιαζίτης, Na-P1, χαβαζίτης → αναλσίμης, κανκρινίτης

Φαίνεται ότι υψηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης γενικά ευνοούν τον σχηματισμό φάσεων με μεγαλύτερο FD ή φάσεις με περισσότερο συμπαγή σκελετό. Καθώς οι υψηλότερες θερμοκρασίες συνήθως ευνοούν τον σχηματισμό περισσότερο σταθερών φάσεων, κάποιος μπορεί να θεωρήσει ότι φάσεις με υψηλό FD είναι περισσότερο σταθερές κάτω από συνθήκες υδροθερμικής σύνθεσης. Για να αποκτήσουμε μία επιθυμητή δομή ενός ζεόλιθου πρέπει να ρυθμίσουμε την θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε μία συγκεκριμένη περιοχή καθώς και τον χρόνο κρυστάλλωσης. Αυτό αληθεύει ακόμα περισσότερο στην περίπτωση που ο ζεόλιθος υπό σύνθεση είναι θερμοδυναμικά μετασταθής.

Υπάρχει όμως μία εξαίρεση: ο σχηματισμός του κανκρινίτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες και του σοδαλίτη/Na-Pl σε χαμηλές θερμοκρασίες στο T9. Ο σοδαλίτης έχει ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές FD από τον κανκρινίτη. Μία εξήγηση είναι ότι παρόλο που μία φάση με υψηλή FD τιμή είναι γενικά σταθερή [444], οι τιμές FD δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως το μόνο κριτήριο για την καθιέρωση της σειράς σταθερότητας. Άλλοι παράγοντες μπορεί να συμμετέχουν, όπως το μήκος των δεσμών T-O, η γωνία των γεφυρών T-O-T, καλ. Άλλη εξήγηση είναι ότι ο σχηματισμός ενός ζεόλιθου είναι συνήθως μία κινητική παρά θερμοδυναμική διεργασία, και η μεταβολή στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης μπορεί να οδηγήσει σε διαφοροποίηση της πορείας διαδοχής μετατροπών φάσεων που (αν και μη πιθανό) είναι δυνατόν μία σχετικά μετασταθής φάση να υπάρξει σε υψηλότερη θερμοκρασία αλλά όχι σε χαμηλότερη. Από τα δεδομένα της σύνθεσης που δίνονται σε αυτή την εργασία και τα αναφερόμενα στην βιβλιογραφία [102,444], μπορεί να ειπωθεί γενικά ότι οι μετασταθείς δομές έχουν σημαντικά χαμηλό FD. Παρόλα αυτά, η ακολουθία σχετικής σταθερότητας είναι προφανής όταν υπάρχει σημαντική διαφορά στις τιμές FD μεταξύ δύο ζεολιθικών δομών.

III.4.7. Γήρανση του μίγματος σύνθεσης και προκύπτουσα κρυσταλλική φάση

Στις περισσότερες συνθέσεις η γήρανση είχε λίγο ή καθόλου επίδραση, βλ. πίνακα III.7a και III.7b. Παρόλα αυτά, η επίδραση της γήρανσης είναι προφανής για τις συνθέσεις των πέντε δειγμάτων ($R_{Al} / A_{OH} = 0.140 / 2.00, 0.286 / 1.40, 0.140 / 1.40, 0.074 / 1.40, 0.038 / 0.90$) με κρυστάλλωσεις σε 100°C. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτές οι συνθέσεις βρίσκονται σε "μεταβατικές θέσεις" σχηματισμού διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων όπως περιγράφηκε στην παράγραφο III.4.3.

Ο σχηματισμός των ζεόλιθων γενικά θεωρείται σαν κινητική, διεργασία που εξαρτάται από την προιστορία του μίγματος σύνθεσης. Γι αυτό η επεξεργασία πριν την κρυστάλλωση, όπως η γήρανση, μπορεί να έχει κάποιο αποτέλεσμα. Από τα δεδομένα αυτής της εργασίας φαίνεται πως η γήρανση έχει επίδραση όταν η σύσταση (A_{OH} και R_{Al}) μιας σύνθεσης βρίσκεται σε "μεταβατικές περιοχές".

III.4.8. Χρόνος κρυστάλλωσης και προκύπτουσα κρυσταλλική φάση

Σύμφωνα με τον κανόνα του Ostwald, κατά τον σχηματισμό πολυμόρφων ενός δεδομένου στοιχείου ή ένωσης το πρώτο πολύμορφο που θα σχηματιστεί σε αέρια φάση, υγρό ή διάλυμα τείνει να είναι το λιγότερο σταθερό θερμοδυναμικά και το οποίο στη συνέχεια αντικαθίσταται από πιο σταθερά πολύμορφα. Αυτός ο κανόνας εφαρμόζεται για να εξηγήσει τις σχετικές ακολουθίες μετασταθών φάσεων που

ανήκουν σε διαφορετικές δομές ζεόλιθων (που μπορεί να θεωρηθούν ως πολύμορφα) κάτω από τις συνθήκες υδροθερμικής σύνθεσης, καθώς φαίνεται από την παρακάτω ακολουθία φάσεων:

άμορφο → κρυσταλλική φάση 1 → κρυσταλλική φάση 2 →

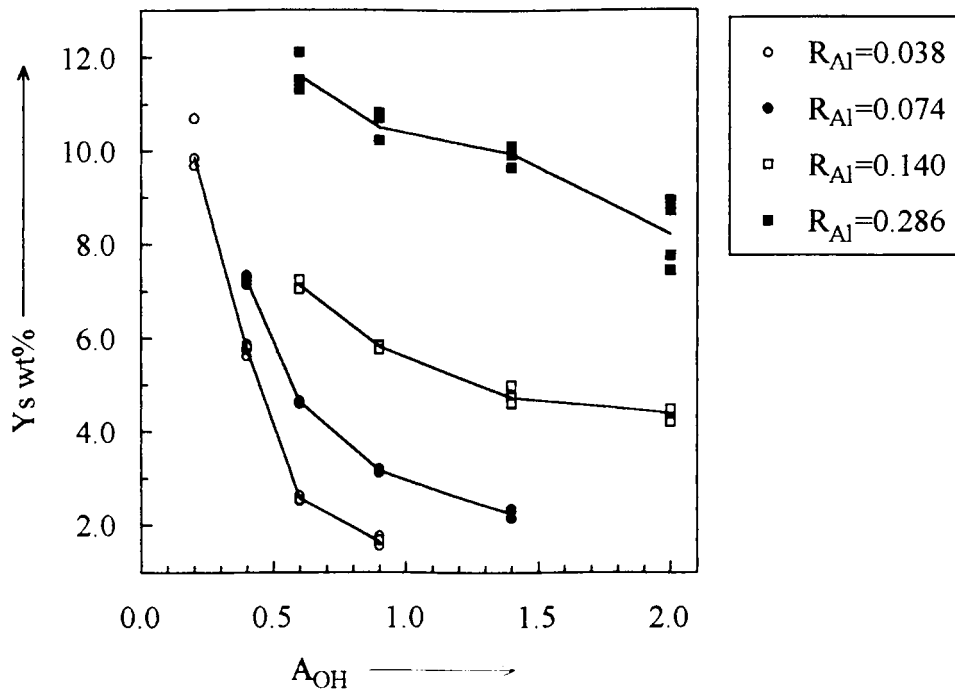
Ο ζεόλιθος φαουγιαζίτης μπορεί να παρασκευαστεί με μεγάλη κρυσταλλικότητα σε πολλές συνθέσεις μετά 30 ώρες κρυστάλλωσης (βλ. πίνακα III.7a) αλλά μετά 192 ώρες κρυστάλλωσης η κρυσταλλικότητα της δεδομένης φάσης γίνεται πολύ χαμηλότερη και εμφανίζονται άλλες κρυσταλλικές φάσεις με μεγαλύτερες τιμές FD, όπως Na-P1. Από την άλλη πλευρά, οι φάσεις με μεγάλο FD όπως μορντενίτης, κανκρινίτης και αναλσίμης είναι σχετικά σταθερές μετά τον σχηματισμό τους. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής υποδηλώνουν ξανά ότι ζεόλιθοι με σκελετούς χαμηλού FD είναι γενικά σταθεροί ενώ η σταθερότητά τους ποικίλει. Για να παρασκευαστεί ένας καθαρής φάσης ζεόλιθος με χαμηλό FD σκελετού (ή ζεόλιθοι με περισσότερο ανοικτή δομή), είναι αναγκαίο να σταματήσει η σύνθεση μετά από συγκεκριμένο χρόνο κρυστάλλωσης.

III.4.9. Απόδοση σε στερεάν προϊόντα

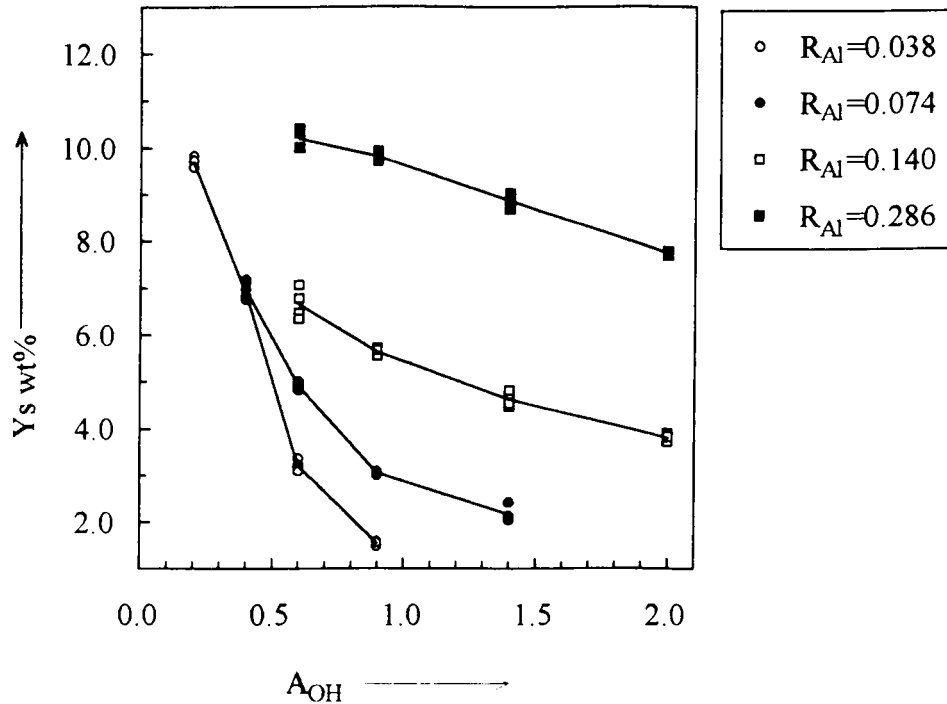
Η απόδοση σε στερεό μιας σύνθεσης, Y_s (βλ. σχέση (2)), υπολογίστηκε ως η αναλογία μάζας ανάμεσα στο στερεό προϊόν και στο μίγμα της σύνθεσης. Οι αποδόσεις αυτών των συνθέσεων από μίγματα της ίδιας σύστασης (και με διαφορά στην γήρανση και στον χρόνο κρυστάλλωσης) διασπείρονται σε μία πολύ στενή περιοχή, όπως φαίνεται στις Εικόνες III.3a και III.3b. Οι μικρές διαφοροποιήσεις στην απόδοση μπορεί να οφείλονται μερικώς στα σφάλματα στη χημική ανάλυση αν όχι εξ ολοκλήρου. Αυτό υποδηλώνει ότι οι παράγοντες γήρανσης και χρόνος κρυστάλλωσης έχουν λίγο ή καθόλου επίδραση στο Y_s .

Σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (100°C ή 170°C), η μέση απόδοση από αυτές τις συνθέσεις οι οποίες προέρχονται από μίγματα της ίδιας σύστασης αλλά διαφορετική επεξεργασία γήρανσης και χρόνο κρυστάλλωσης δίνονται στο σχήμα III.3c. Οι μέσες αποδόσεις στις δύο θερμοκρασίες κρυστάλλωσης είναι κοντά όταν το $R_{Al} = 0.038, 0.074$ και 0.140 : παρόλα αυτά υπάρχει ένα μικρό χάσμα μεταξύ των όταν το $R_{Al} = 0.286$. Αυτό υποδηλώνει ότι ο παράγοντας θερμοκρασία κρυστάλλωσης έχει μικρή ή καθόλου επίδραση.

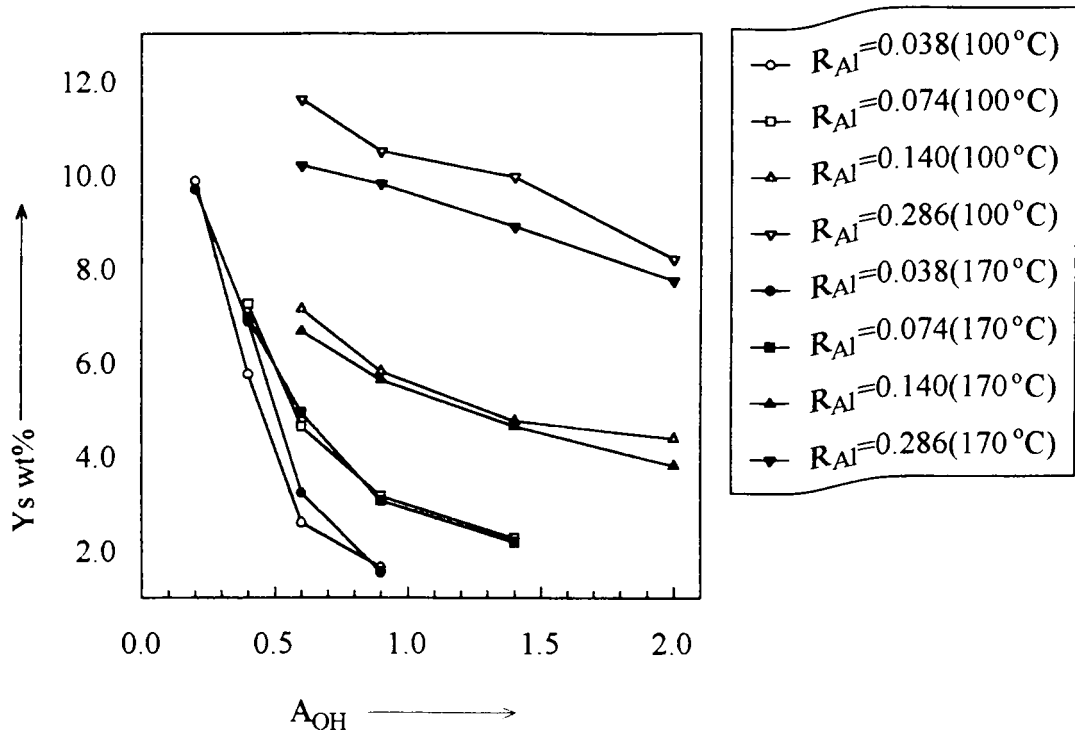
Οι επιδράσεις των παραγόντων σύστασης (R_{Al} , A_{OH}) στην απόδοση σε στερεό σε μία σύνθεση είναι προφανής. Και στις δύο θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (100°C και 170°C) οι γενικές τάσεις είναι οι ίδιες: υψηλότερη τιμή A_{OH} (ισχυρότερη αλκαλικότητα) οδηγεί σε μικρότερη απόδοση, όσο υψηλότερη είναι η τιμή του R_{Al}



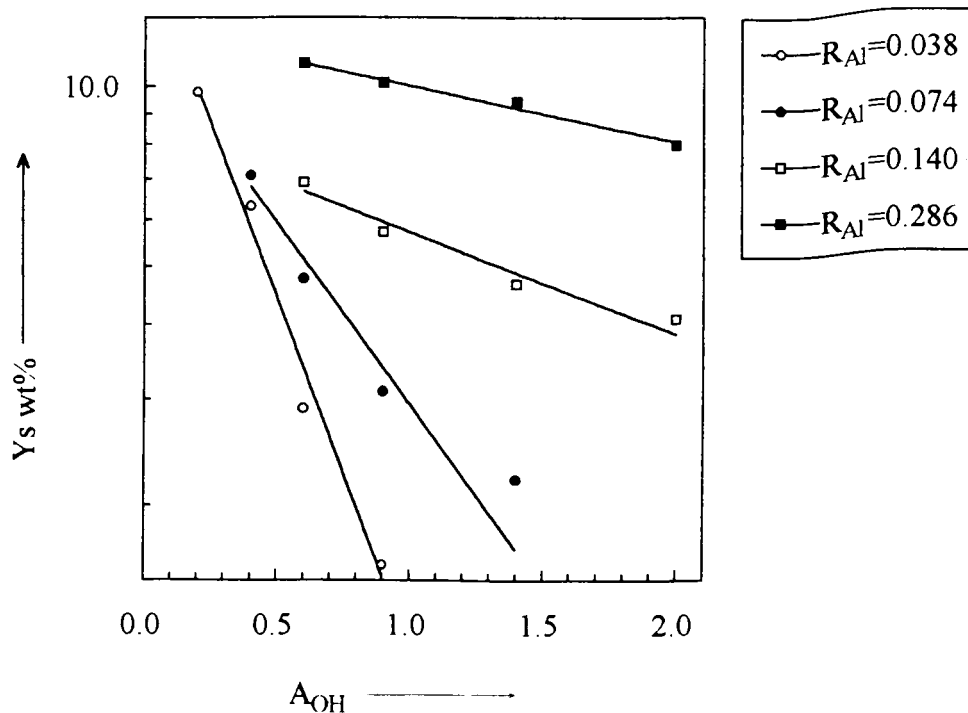
Εικόνα III.3a. Απόδοση σε στερεό προϊόν με βάση το μίγμα σύνθεσης, $W_{στερεού}/W_{μίγματος}$, σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al} . Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι $100^\circ C$, οι διαφορές στην γήρανση και στον χρόνο κρυστάλλωσης δεν διακρίνονται



Εικόνα III.3b. Απόδοση σε στερεό προϊόν με βάση το μίγμα σύνθεσης, $W_{στερεού}/W_{μίγματος}$, σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al} . Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι $170^\circ C$, οι διαφορές στην γήρανση και στον χρόνο κρυστάλλωσης δεν διακρίνονται



Εικόνα III.3c. Μέση απόδοση σε στερεό προϊόν με βάση το μίγμα σύνθεσης, $W_{στερεού}/W_{μίγματος}$, σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al} . Η "μέση απόδοση" υπολογίστηκε από τέσσερις συνθέσεις, θερμοκρασία κρυστάλλωσης $100^{\circ}C$ ή $170^{\circ}C$, με την ίδια σύσταση αλλά διαφορετική γήρανση και χρόνο κρυστάλλωσης



Εικόνα III.3d. Μέση απόδοση σε στερεό προϊόν με βάση το μίγμα σύνθεσης, $W_{στερεού}/W_{μίγματος}$, σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al} . Η "μέση απόδοση" υπολογίστηκε από οκτώ συνθέσεις, με την ίδια σύσταση αλλά διαφορετική θερμοκρασία κρυστάλλωσης, γήρανση και χρόνο κρυστάλλωσης

τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση (Εικόνα 3a, 3b και 3c). Επίσης, βρέθηκε ότι η επίδραση της αλκαλικότητας (ΑΟΗ) είναι πιο σημαντική σε χαμηλές τιμές RAl (μεγάλος λόγος Si/Al). Στην Εικόνα III.3d οι μέσες τιμές της απόδοσης των οκτώ συνθέσεων από μίγματα της αυτής σύστασης αλλά διαφορετικών συνθηκών σύνθεσης (επεξεργασία γήρανσης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης και χρόνος κρυστάλλωσης) σχεδιάστηκαν ως συνάρτηση του ΑΟΗ. Η σχεδόν ευθύγραμμες σχέσεις υποδηλώνουν ότι η απόδοση σε στερεά προϊόντα ελαττώνεται εκθετικά με αύξηση της τιμής ΑΟΗ και η κλίση της ελάττωσης μειώνεται με την αύξηση του RAl.

Ανεξάρτητα από την χημική σύσταση και τη δομή ενός στερεού προϊόντος, από τα αποτελέσματα αυτά είναι φανερό ότι οι παράγοντες σύστασης (αλκαλικότητα - ΑΟΗ, περιεχόμενο Al - RAl) έχουν σημαντική επίδραση στην απόδοση σε στερεά προϊόντα μιας σύνθεσης ενώ οι παράγοντες σχετικοί με τις συνθήκες της αντίδρασης (επεξεργασία γήρανσης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης και χρόνος κρυστάλλωσης) γενικά έχουν μικρή επίδραση. Θα ήταν κατά κάποιο τρόπο δυνατό, γνωρίζοντας την σύσταση του μίγματος σύνθεσης να προβλέψουμε, με κάποιο βαθμό ακρίβειας, την απόδοση της σύνθεσης.

Καθώς η απόδοση σε στερεό είναι μία κατανομή μάζας ανάμεσα στην υγρή (διάλυμα) φάση και στη στερεά φάση στο μίγμα της σύνθεσης μετά την κρυστάλλωση, αυτή θα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες σύστασης. Αν η μέγιστη παραγωγή (Y_{S-max}) στερεού ορίζεται θεωρητικά ως η κατανομή μάζας ανάμεσα σε υγρή (διάλυμα) και στερεή φάση όταν η συγκέντρωση του αντιδραστήριου που βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα πλησιάζει το μηδέν στην υγρή φάση, τότε η χαμηλότερη τιμή μιας πραγματικής απόδοσης στερεού (Y_S) μπορεί να θεωρηθεί σαν αποτέλεσμα της μερικής διάλυσης του στερεού προϊόντος. Η σχετική διαλυτότητα ενός στερεού προϊόντος, S_S , ορίζεται ως:

$$S_S = (Y_{S-max} - Y_S) / Y_{S-max} \quad (3)$$

και τα δεδομένα από τις εικόνες μπορούν να εξηγηθούν ως εξής: (1) υψηλότερη τιμή ΑΟΗ (ή ισχυρότερη αλκαλικότητα) οδηγεί σε μεγαλύτερη διαλυτότητα του στερεού προϊόντος και συνεπώς χαμηλή απόδοση στερεού, και (2) όσο υψηλότερη είναι η τιμή του RAl (ή χαμηλότερη τιμή του λόγου Si/Al) τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητα του στερεού προϊόντος και συνεπώς μεγαλύτερη η παραγωγή στερεού.

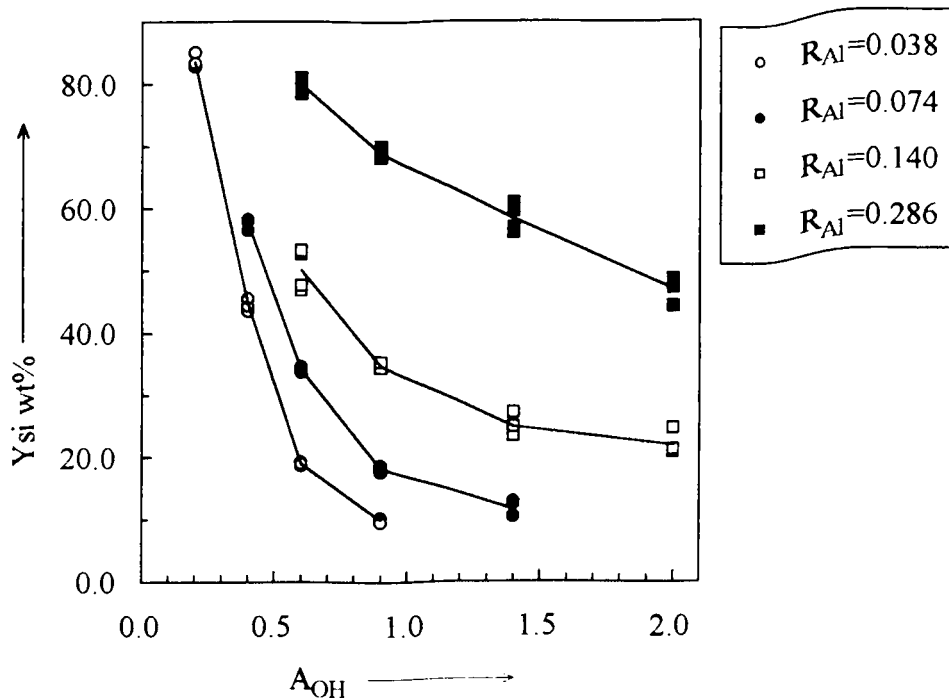
Όπως αναπτύχθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, τα μίγματα σύνθεσης με την ίδια σύσταση αλλά κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, παράγουν δομές στερεού προϊόντος που μπορεί να διαφέρουν από άμορφο μέχρι μερικές

κρυσταλλικές φάσεις. Η γενικά ασήμαντη επίδραση των παραγόντων που σχετίζονται με τις συνθήκες της σύνθεσης πάνω στην απόδοση σε στερεό, υποδηλώνει ότι τα στερεά προϊόντα με διαφορετικές δομές μπορούν να έχουν παραπλήσιες συστάσεις και διαλυτότητες.

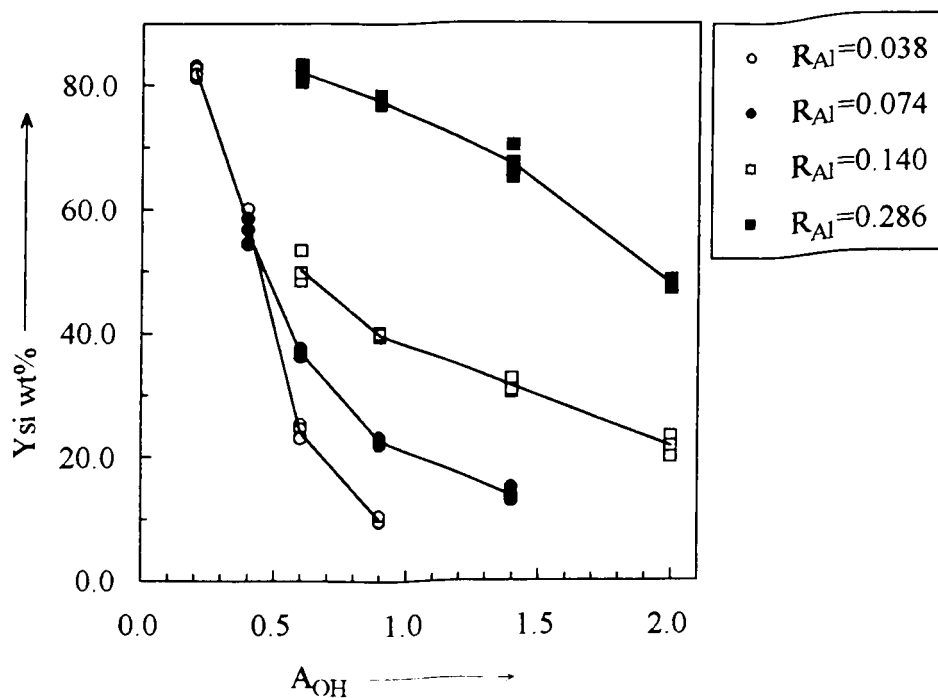
III.4.10. Ανάκτηση διοξειδίου του πυριτίου στα στερεά προϊόντα

Με παρόμοιο τρόπο, όπως περιγράφηκε παραπάνω, η ανάκτηση του διοξειδίου του πυριτίου (% ανάκτηση), Y_{Si} , παρουσιάζεται στις Εικόνες III.4a, III.4b, III.4c, III.4d. Τόσο το A_{OH} (αλκαλικότητα) όσο και το R_{Al} (ποσοστό οξειδίου του αργιλίου) έχουν σημαντικές επιδράσεις στο Y_{Si} . Μπορεί να μεταβάλλεται σε μια μεγάλη περιοχή, από περίπου 80% ως μόλις 10%, ανάλογα με τις τιμές των δύο παραγόντων. Σε χαμηλές τιμές A_{OH} , οι ανακτήσεις σε διαφορετικές τιμές του R_{Al} είναι όλες ψηλές. Η ανάκτηση μειώνεται εκθετικά με την αύξηση του A_{OH} . Η κλίση της μείωσης ελαττώνεται σημαντικά με αύξηση του R_{Al} . Η ανάκτηση αυξάνει γρήγορα με την αύξηση του R_{Al} και παραμένει υψηλή ακόμα και σε υψηλές τιμές του A_{OH} .

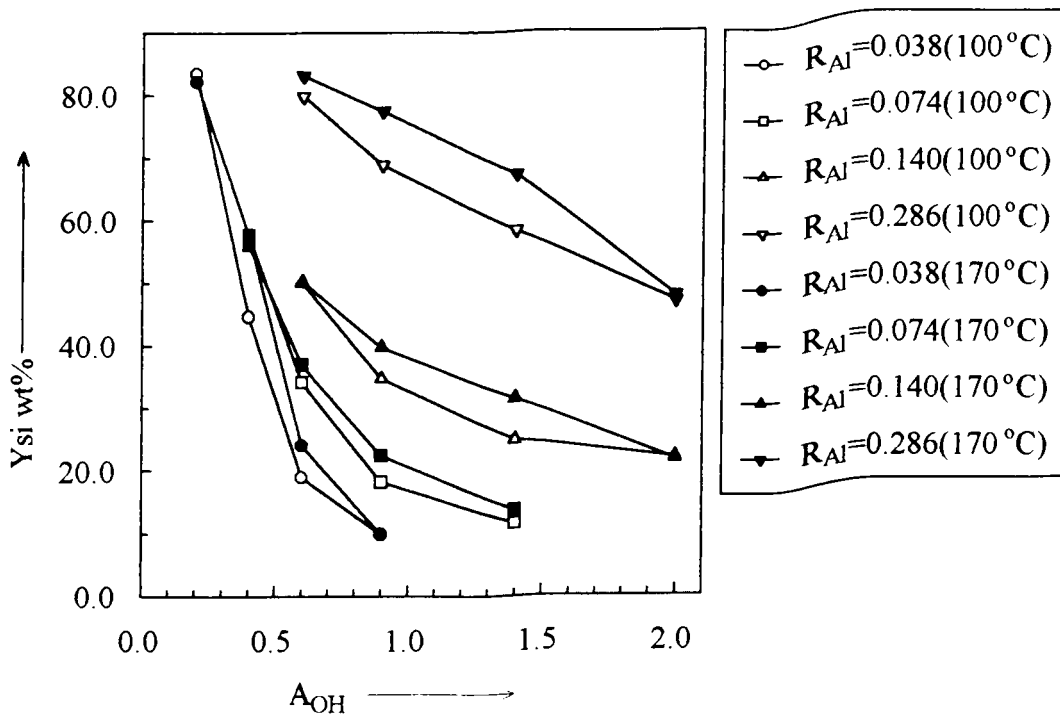
Η επεξεργασία γήρανσης και ο χρόνος κρυστάλλωσης έχουν μικρή επίδραση στο Y_{Si} . Από την Εικόνα III.4c, φαίνεται ότι η ανάκτηση του διοξειδίου του πυριτίου είναι ελάχιστα μεγαλύτερη σε συνθέσεις στους 170°C από ότι στους 100°C. Βασιζόμενοι στην αρχή της ισορροπίας μάζας συμπεραίνουμε ότι η γήρανση και ο χρόνος κρυστάλλωσης (30 ώρες και 192 ώρες) έχουν πολύ μικρή ή καθόλου επίδραση στη διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου που βρίσκεται στο ίζημα της σύνθεσης. Η κρυστάλλωση σε υψηλές θερμοκρασίες (από 100°C ως 170°C) φαίνεται να προκαλεί μόνο μικρή πτώση στη διαλυτότητα του στερεού προϊόντος που λαμβάνεται. Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι οι συνθήκες της σύνθεσης (συμπεριλαμβάνοντας την γήρανση, το χρόνο κρυστάλλωσης και την θερμοκρασία κρυστάλλωσης) έχουν γενικά μικρή επίδραση στην διαλυτότητα του οξειδίου του πυριτίου που βρίσκεται στα προϊόντα σύνθεσης. Κάτω από αυτές τις συνθήκες κρυστάλλωσης, οι κρυσταλλικές φάσεις του στερεού προϊόντος μπορεί να διαφέρουν μεταξύ αμόρφου και μερικών κρυσταλλικών φάσεων. Θα πρέπει να τονιστεί ότι στο αρχικό στάδιο της κρυστάλλωσης είναι άγνωστο, εάν υπάρχει ή όχι μία αξιοσημείωτη μεταβολή της διαλυτότητας του οξειδίου του πυριτίου. Επειδή πολλά από τα στερεά προϊόντα είναι ακόμα άμορφα κάτω από τις συνθήκες κρυστάλλωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, είναι λογικό να θεωρείται ότι από τα πρώτα στάδια (χρονικά) της κρυστάλλωσης η διαλυτότητα του οξειδίου του πυριτίου πλησιάζει μία κατάσταση ισορροπίας ενώ η γήρανση και θερμοκρασία κρυστάλλωσης δεν έχουν σημαντική επίδραση στην ισορροπία. Με άλλα λόγια,



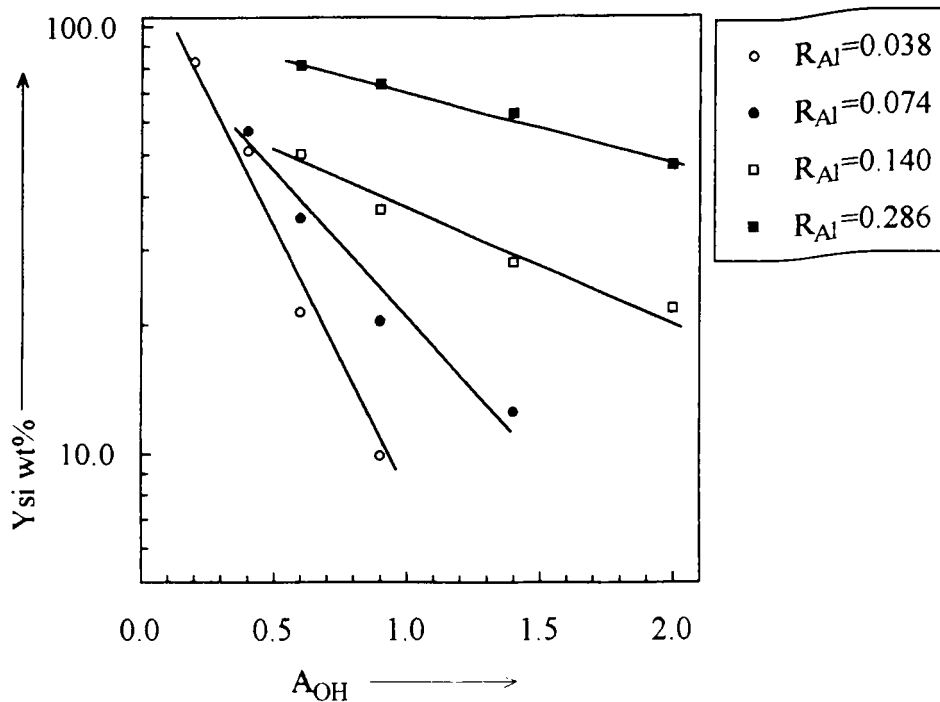
Εικόνα III.4a. Ανάκτηση διοξειδίου του πυριτίου σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα της σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al}. Θερμοκρασία κρυστάλλωσης 100°C. Διαφορές από γήρανση, χρόνο κρυστάλλωσης δεν διακρίνονται



Εικόνα III.4b. Ανάκτηση διοξειδίου του πυριτίου σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα της σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al}. Θερμοκρασία κρυστάλλωσης 170°C. Διαφορές από γήρανση, χρόνο κρυστάλλωσης δεν διακρίνονται



Εικόνα III.4c. Μέση ανάκτηση διοξειδίου του πυριτίου σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al} . Η "μέση ανάκτηση" υπολογίστηκε από τέσσερις συνθέσεις, θερμοκρασία κρυστάλλωσης $100^{\circ}C$ ή $170^{\circ}C$, με την ίδια σύσταση αλλά διαφορετική γήρανση και χρόνο κρυστάλλωσης



Εικόνα III.4d. Μέση ανάκτηση διοξειδίου του πυριτίου σε λογαριθμική κλίμακα σαν συνάρτηση του A_{OH} στο μίγμα σύνθεσης, σε διαφορετικά R_{Al} . Η "μέση ανάκτησης" υπολογίστηκε από οκτώ συνθέσεις, με την ίδια σύσταση αλλά διαφορετική θερμοκρασία κρυστάλλωσης, γήρανση και χρόνο κρυστάλλωσης

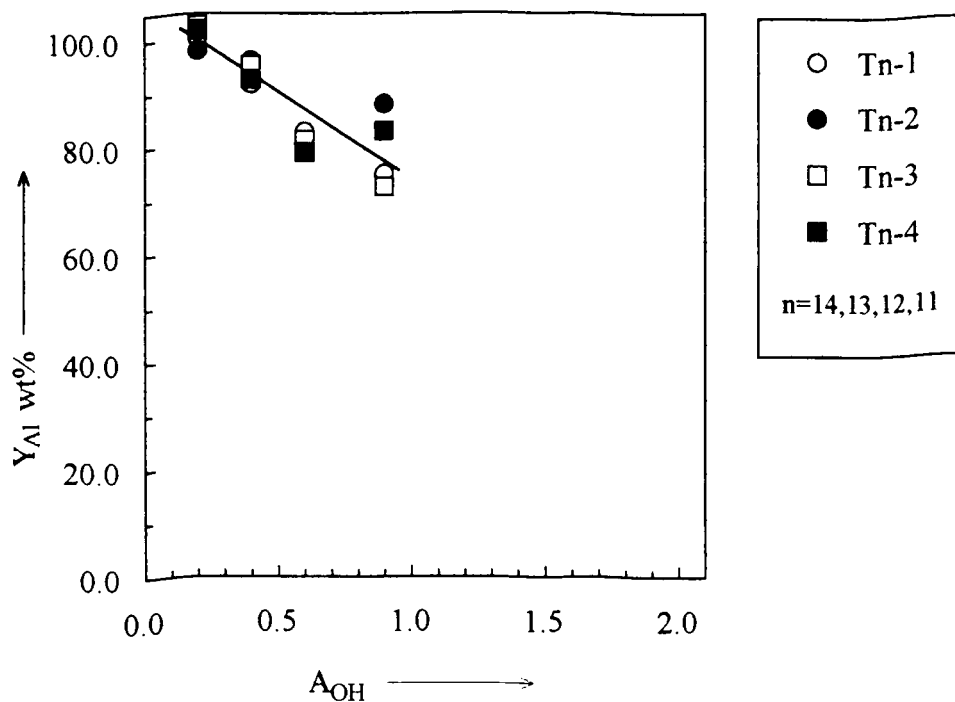
ανεξάρτητα από τη δομή του στερεού προϊόντος η διαλυτότητα του οξειδίου του πυριτίου είναι περίπου η ίδια. Αυτό είναι σύμφωνο με τη γενικά αποδεκτή εξήγηση στις διεργασίες σχηματισμού ζεόλιθου [99,424]: ότι στο αρχικό στάδιο σχηματίζεται μία άμορφη πηκτή-στερεό, ενώ ο πυρήνας των ζεολιθικών κρυστάλλων μπορεί να σχηματιστεί και αυξάνεται καταναλώνοντας τα διαλυτοποιημένα θρεπτικά σωματίδια που υπάρχουν στο διάλυμα, η ελάττωση των οποίων ισοσταθμίζεται από συνεχή διαλυτοποίηση της άμορφης πηκτής. Έτσι ένα ισοζύγιο μάζας μεταξύ των διαλυτοποιούμενων σωματιδίων και της στερεής φάσης διατηρείται όσο η άμορφη πηκτή δεν έχει καταναλωθεί πλήρως. Όταν όλη η άμορφη πηκτή διαλυτοποιηθεί το ισοζύγιο (ή ισορροπία) μεταξύ των διαλυτοποιημένων σωματιδίων και της άμορφης πηκτής παύει να έχει κινητική σταθερότητα. Η διαλυτότητα του κρυσταλλικού στερεού είναι συνήθως μικρότερη από ότι του άμορφου. Παρόλα αυτά από τα δεδομένα στην παρούσα εργασία προκύπτει ότι οι διαλυτότητες του διοξειδίου του πυριτίου της άμορφης πηκτής και οι διάφορες κρυσταλλικές φάσεις που σχηματίστηκαν από το ίδιο σύστημα σύνθεσης, βρίσκονται πολύ κοντά.

Η σχέση μεταξύ της ανάκτησης του διοξειδίου του πυριτίου και της αλκαλικότητας είναι σύμφωνη με τη συμπεριφορά του διοξειδίου του πυριτίου σε αλκαλικά μέσα, δηλ η διαλυτότητα αυξάνει δραματικά καθώς αυξάνει το pH. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η παρουσία οξειδίου του αργιλίου μπορεί να μειώσει την διαλυτότητα του οξειδίου του πυριτίου. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει ότι όταν το οξείδιο του πυριτίου συνδυάζεται με το οξείδιο του αργιλίου τείνουν να σχηματίσουν δυσδιαλυτότερο στερεό.

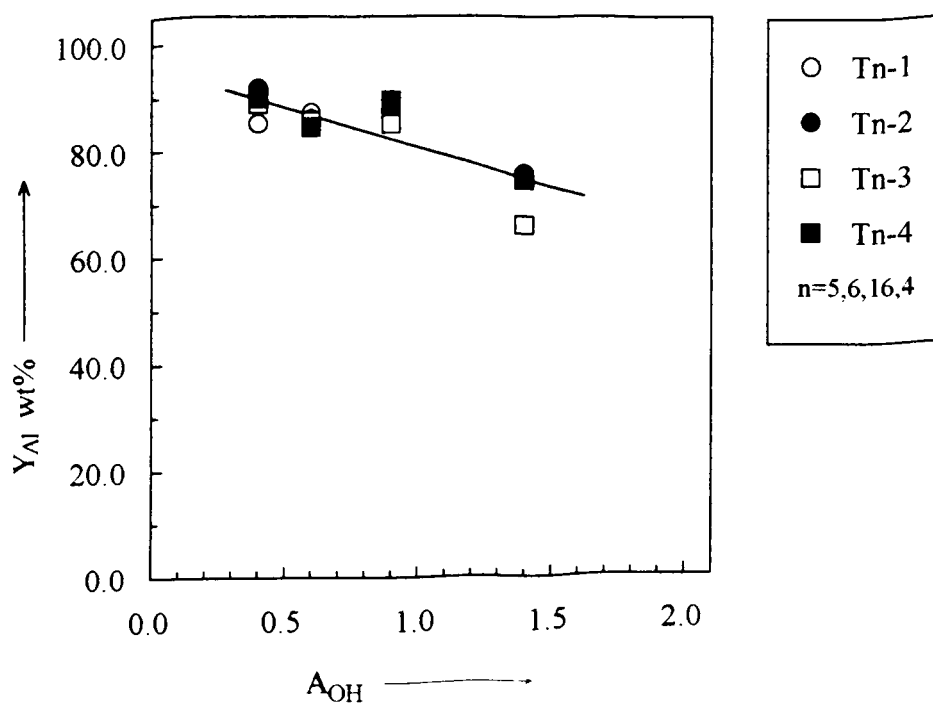
Καθώς, όπως ειπώθηκε παραπάνω, η διαφοροποίηση στο R_{Al} μπορεί να διαταράξει την αλκαλικότητα στο μίγμα της σύνθεσης, είναι πιθανό η επίδραση του R_{Al} να οφείλεται μερικώς σε διαφοροποιήσεις στην αλκαλικότητα. Παρόλα αυτά η επίδραση του R_{Al} στην αλκαλικότητα δεν αναμένεται σημαντική. Γι αυτό η αξιοσημείωτη διαφορά στην ανάκτηση που προκαλείται από διαφορετικές τιμές του R_{Al} σε υψηλά A_{OH} δεν μπορεί να εξηγηθεί μόνο με την έμμεση επίδραση στην αλκαλικότητα.

III.4.11. Ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στο στερεό προϊόν

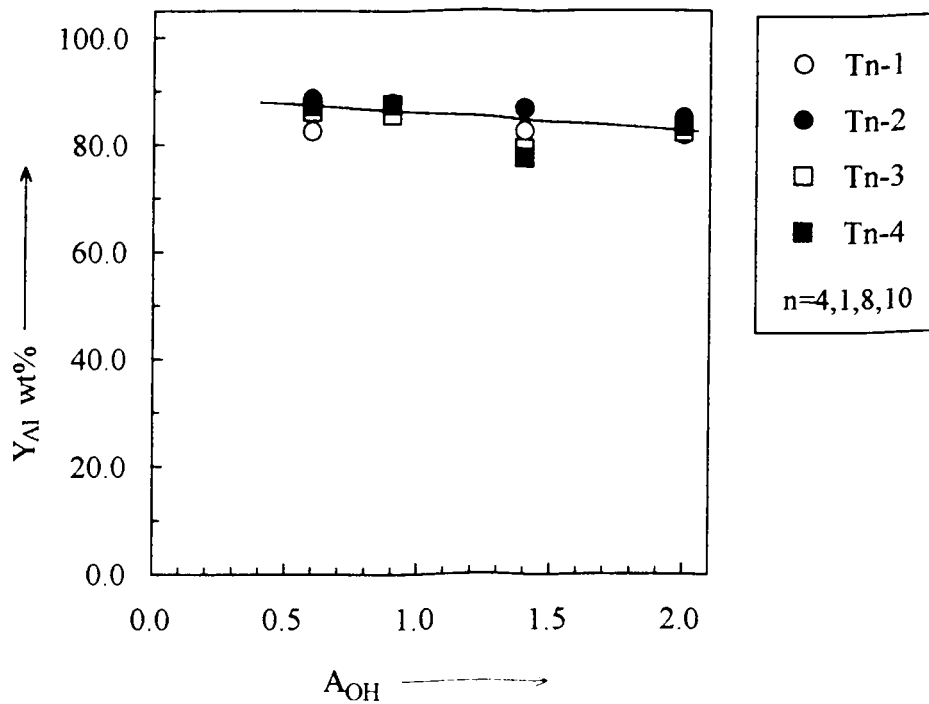
Η παραγωγή του οξειδίου του αργιλίου (% ανάκτηση), Y_{Al} βρέθηκε να είναι υψηλή από περίπου 60% ως 100%, βλ. Εικόνα III.5. Οι περισσότερες από τις τιμές ανάκτησης σε κάθε τιμή A_{OH} στις εικόνες διασπείρονται σε μια στενή περιοχή, και αυτό υποδηλώνει ότι η επεξεργασία γήρανσης και ο χρόνος κρυστάλλωσης έχουν πολύ μικρή επίδραση στην ανάκτηση του οξειδίου του αργιλίου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν μερικά "παράξενα σημεία" στα σχήματα. Αυτά μπορεί να οφείλονται σε



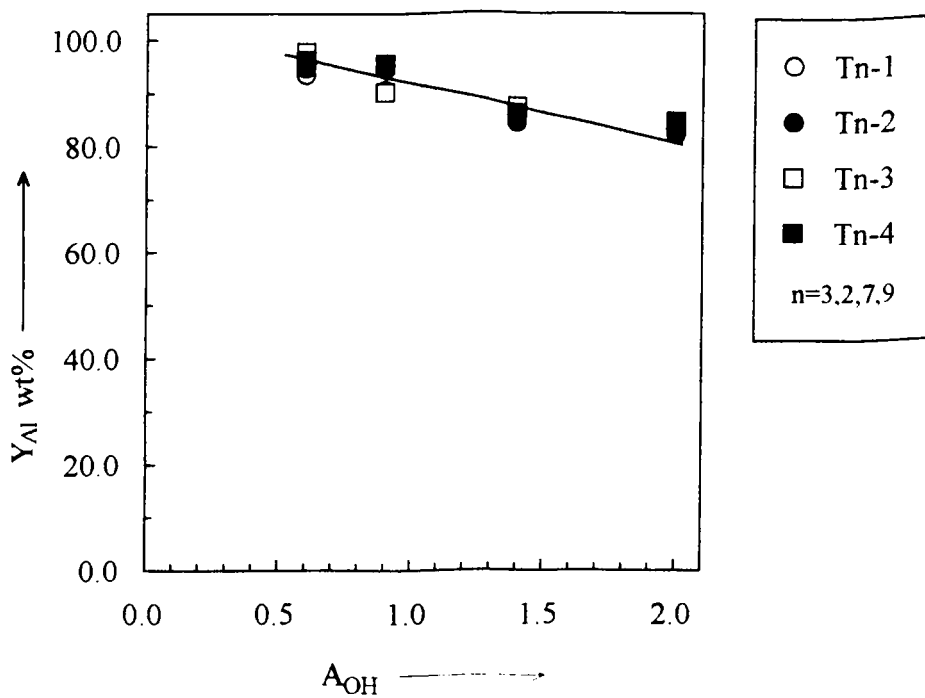
Εικόνα III.5a. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.038$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$



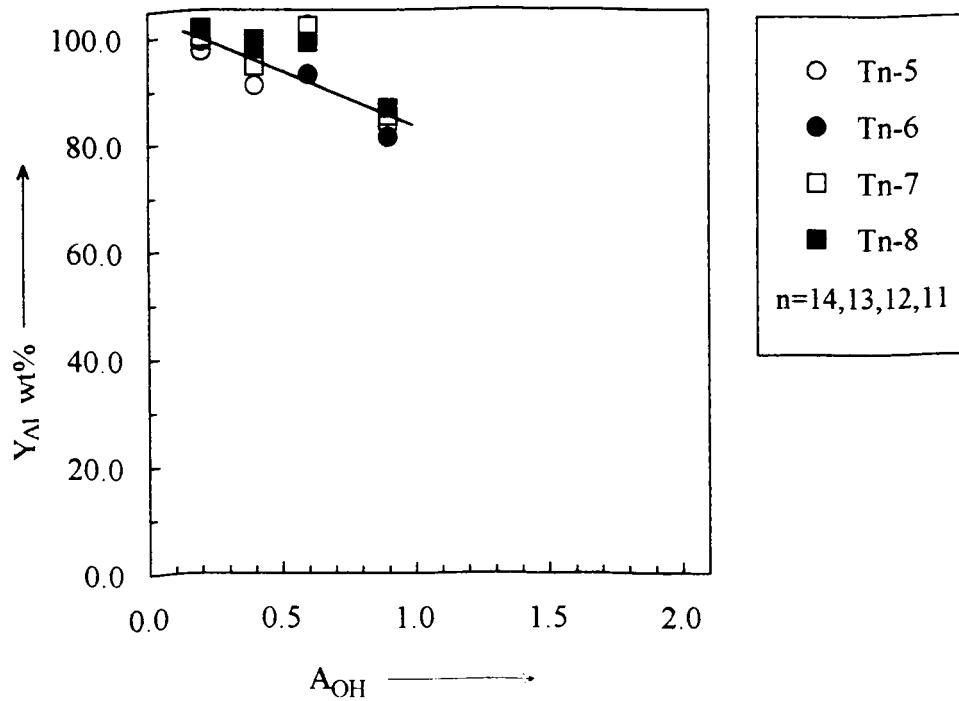
Εικόνα III.5b. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.074$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$



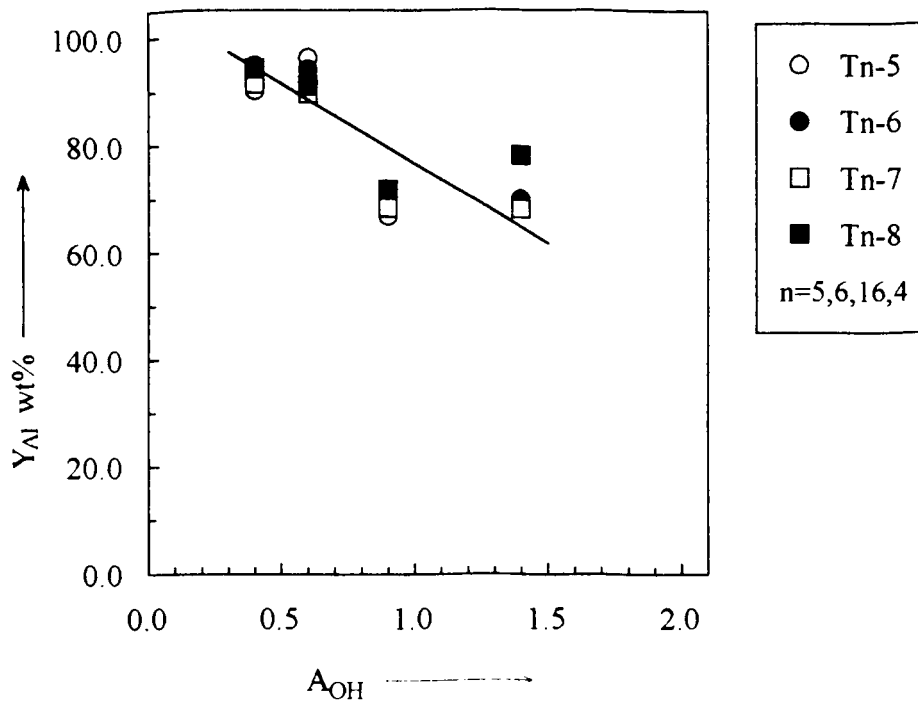
Εικόνα III.5c. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.140$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$



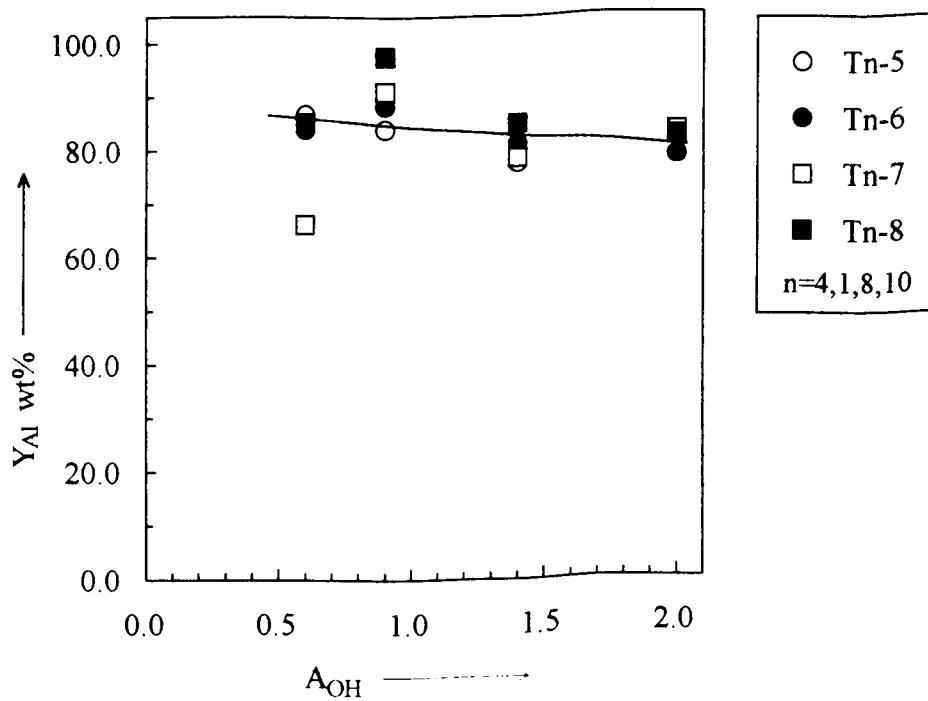
Εικόνα III.5d. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.286$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$



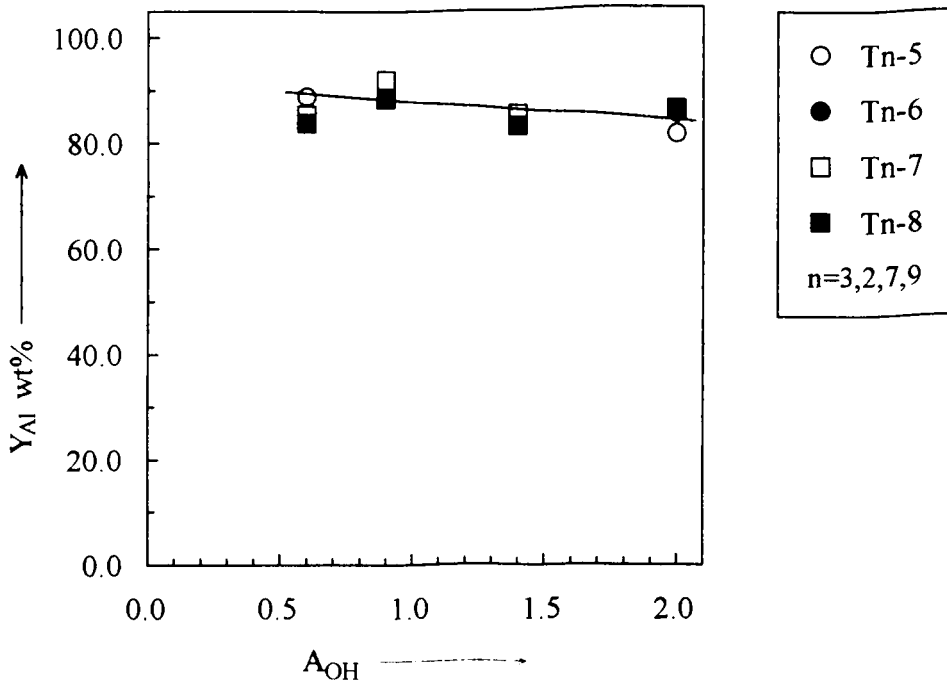
Εικόνα III.5e. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.038$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$



Εικόνα III.5f. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.074$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$



Εικόνα III.5g. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.140$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$



Εικόνα III.5h. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.286$ στο μίγμα της σύνθεσης στην ανάκτηση οξειδίου του αργιλίου στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$

σφάλματα στη χημική ανάλυση ή άλλους άγνωστους λόγους. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που φαίνονται στα αντίστοιχα σχήματα, βρέθηκε ότι η επίδραση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης δεν είναι σημαντική.

Καθώς η αλκαλικότητα (ή ΑΟΗ) αυξάνει, φαίνεται ότι μειώνεται ελάχιστα η ανάκτηση και σε μερικές περιπτώσεις αρκετά. Η επίδραση του δεν είναι σημαντική, όπως φαίνεται στις εικόνες, και δεν βρέθηκε κάποια προφανής τάση.

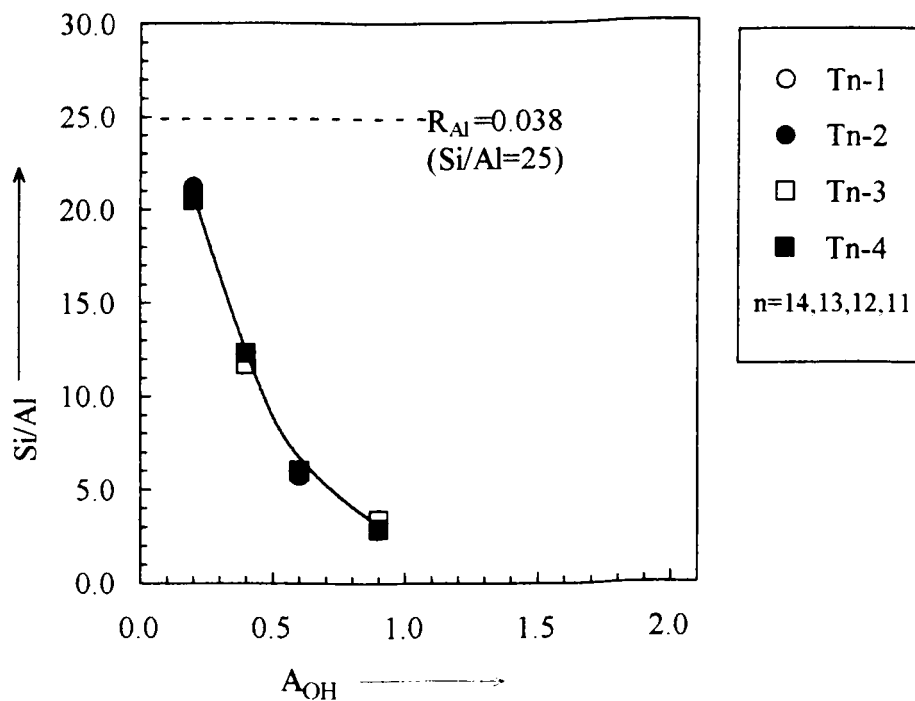
Τα δεδομένα από τις ανακτήσεις του οξειδίου του αργιλίου υποδηλώνουν ότι η διαλυτότητα του σε όλες τις συνθέσεις είναι χαμηλή. Οι συνθήκες της σύνθεσης (γήρανση, θερμοκρασία και χρόνος κρυστάλλωσης) δεν έχουν σημαντική επίδραση στην διαλυτότητα του οξειδίου του αργιλίου. Συγκρινόμενη με την διαλυτότητα του οξειδίου του πυριτίου, η διαλυτότητα του οξειδίου του αργιλίου επηρεάζεται λιγότερο από παράγοντες σύστασης του μίγματος σύνθεσης (ΑΟΗ και R_{Al}). Σχετικά φαίνεται ότι το οξείδιο του αργιλίου έχει μεγαλύτερη τάση να καταβυθίζεται από ότι το διοξείδιο του πυριτίου.

III.4.12. Λόγος Si/Al στα στερεά προϊόντα

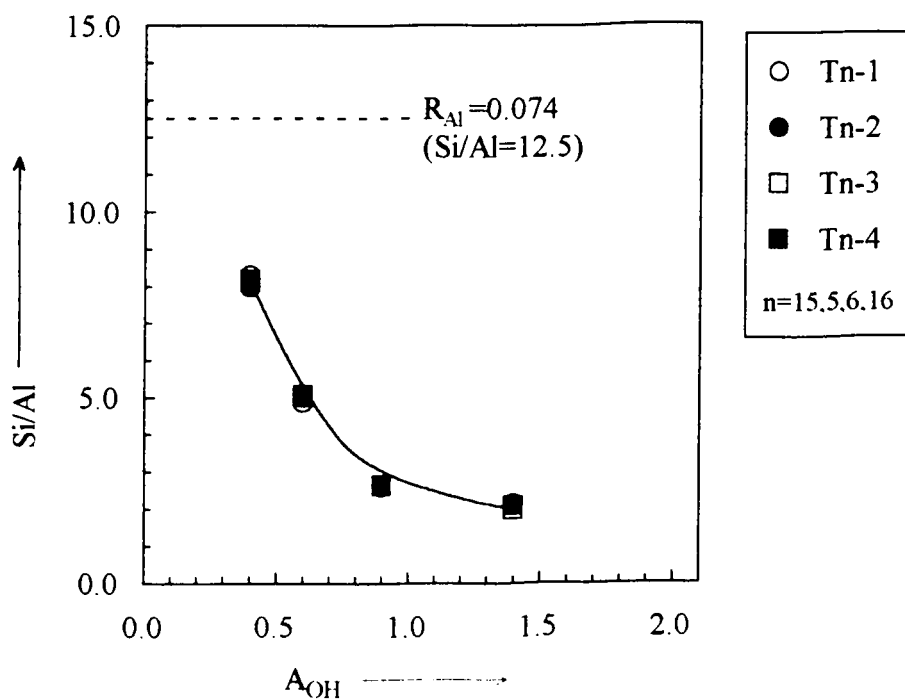
Ο λόγος Si/Al σχετίζεται άμεσα με τις ανακτήσεις των οξειδίων του πυριτίου και αργιλίου. Κάτω από διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης (γήρανση, θερμοκρασία και χρόνος κρυστάλλωσης) βρέθηκαν σχεδόν ίδιοι λόγοι Si/Al στα προϊόντα αυτών των συνθέσεων όταν ανήκουν σε μίγματα σύνθεσης με την ίδια σύσταση. Αυτό φαίνεται από την μικρή περιοχή στην οποία κυμαίνονται οι τιμές Si/Al των προϊόντων αυτών των συνθέσεων (βλ. Εικόνα III.6). Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς οι παράγοντες που εκπροσωπούν τις συνθήκες της σύνθεσης δεν έχουν σημαντική επίδραση στις ανακτήσεις τόσο του οξειδίου του πυριτίου όσο και του οξειδίου του αργιλίου.

Σε όλες τις συνθέσεις, ο λόγος Si/Al των στερεών προϊόντων ήταν πάντα χαμηλότερος από ότι στο μίγμα της σύνθεσης (δείχνεται με την διακεκομμένη γραμμή στην Εικόνα III.6). Αυτό συμβαίνει γιατί το διοξείδιο του πυριτίου είναι πιο διαλυτό από το οξείδιο του αργιλίου στο σύστημα της σύνθεσης.

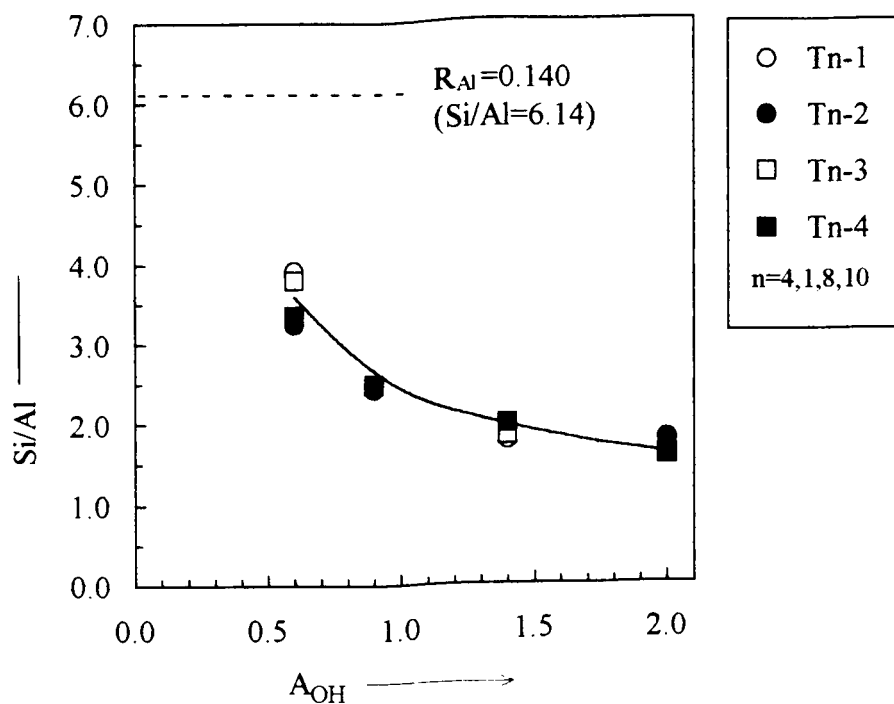
Η επίδραση του ΑΟΗ (αλκαλικότητα) του μίγματος σύνθεσης στο λόγο Si/Al των προϊόντων είναι σημαντική. Στις χαμηλότερες τιμές του ΑΟΗ (περίπου 0.20), ο λόγος Si/Al των προϊόντων είναι κοντά στο λόγο Si/Al του μίγματος της σύνθεσης. Καθώς η τιμή του ΑΟΗ αυξάνει από 0.20 στο 1.00, ο λόγος Si/Al στα προϊόντα πέφτει δραματικά. Παρόλα αυτά, όταν η τιμή του ΑΟΗ αυξάνει παραπάνω, ο λόγος Si/Al των προϊόντων ελαττώνεται ελάχιστα. Αυτό φανερώνει ότι με την αύξηση της αλκαλικότητας η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου αυξάνει πιο απότομα από αυτή του οξειδίου του αργιλίου.



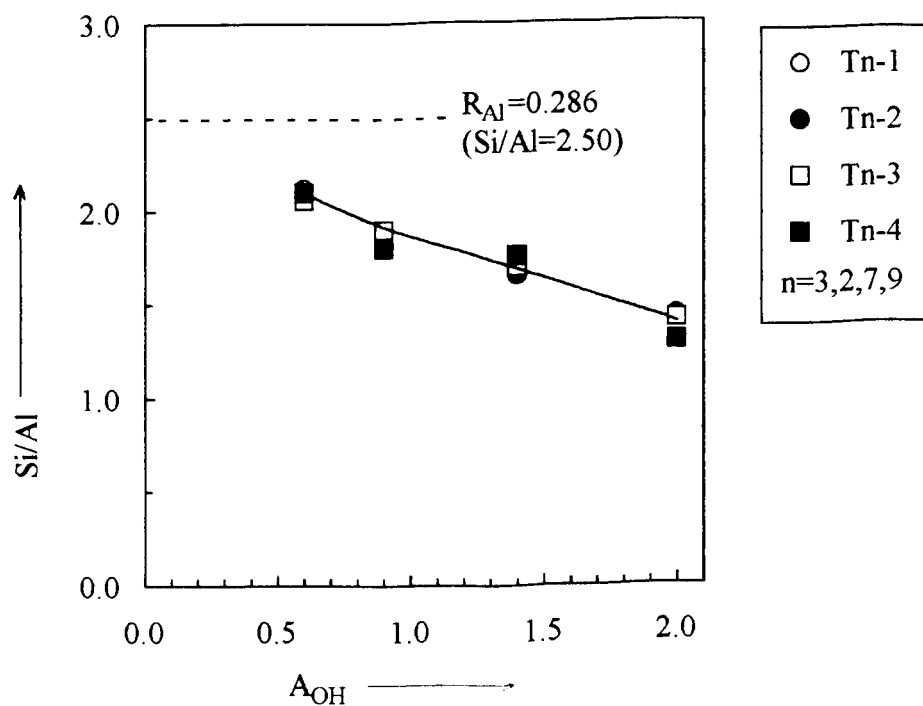
Εικόνα III.6α. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.038$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτή της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.038$



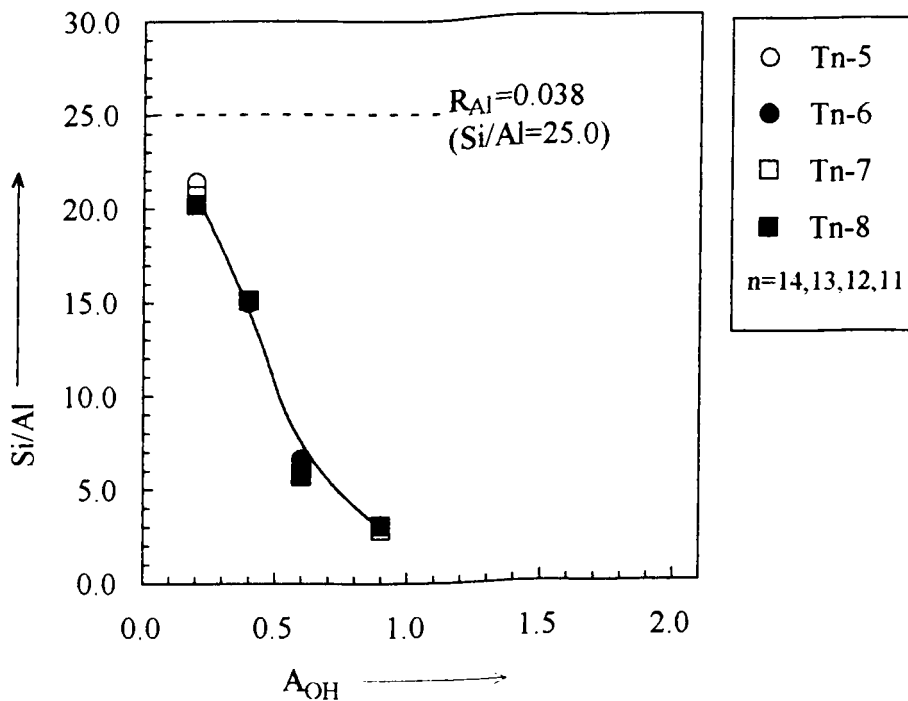
Εικόνα III.6β. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.074$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτή της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.074$



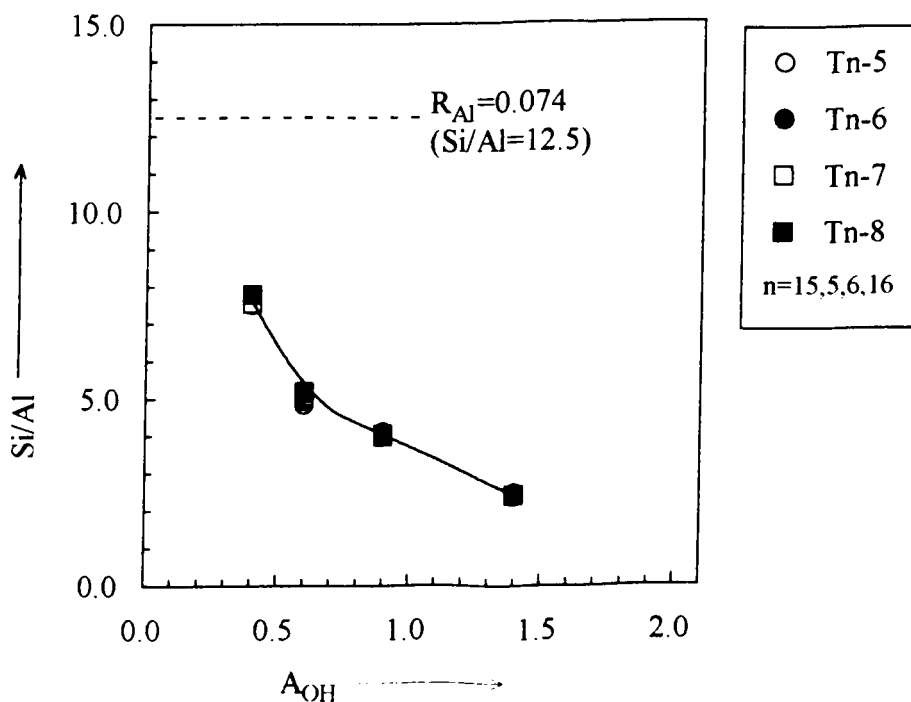
Εικόνα III.6c. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.140$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτική της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.140$



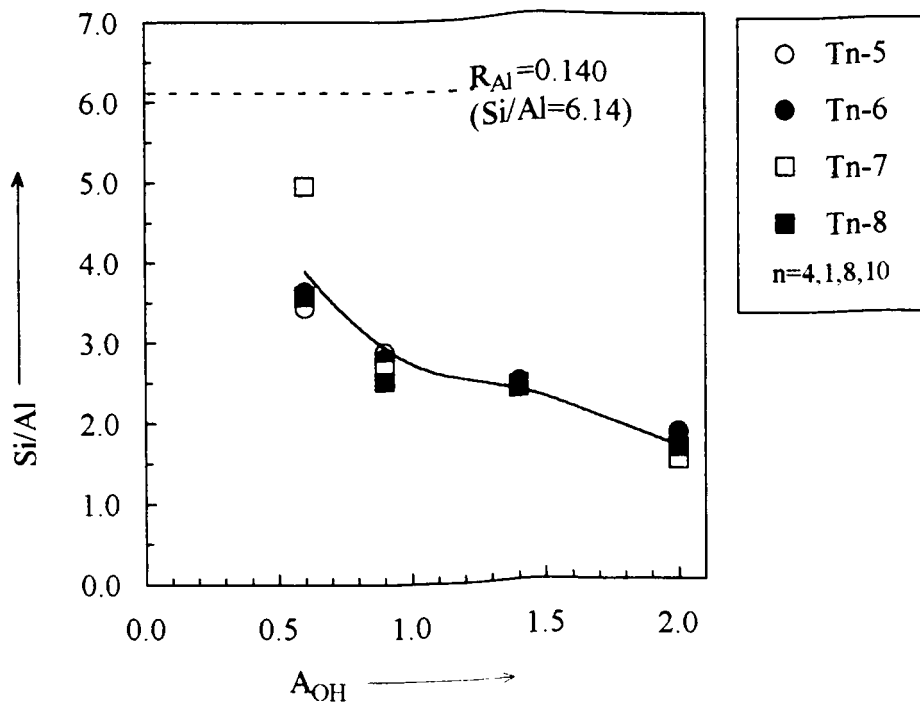
Εικόνα III.6d. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.286$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $100^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτική της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.286$



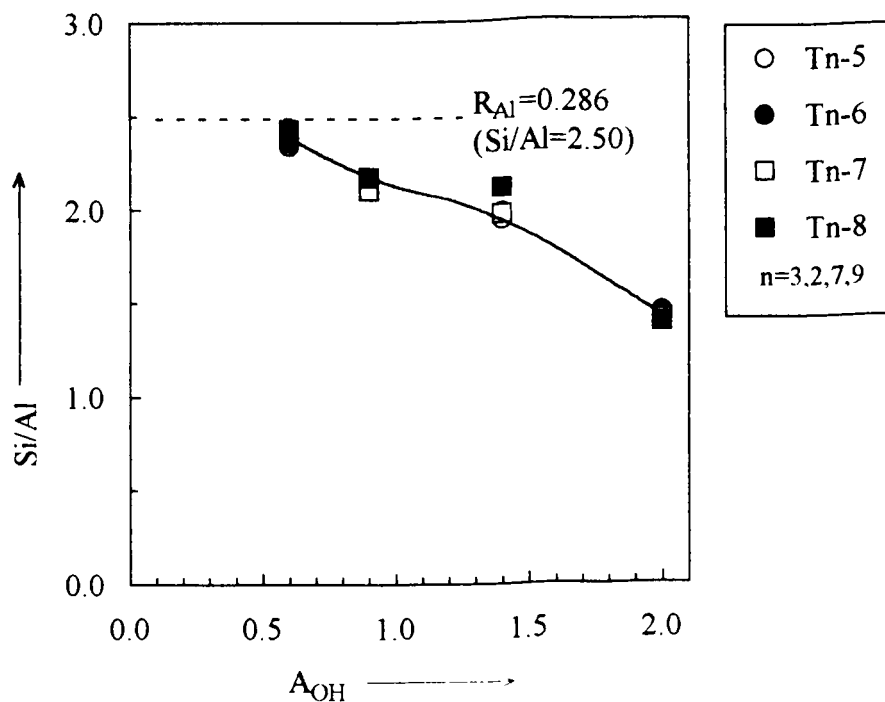
Εικόνα III.6ε. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.038$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτή της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.038$



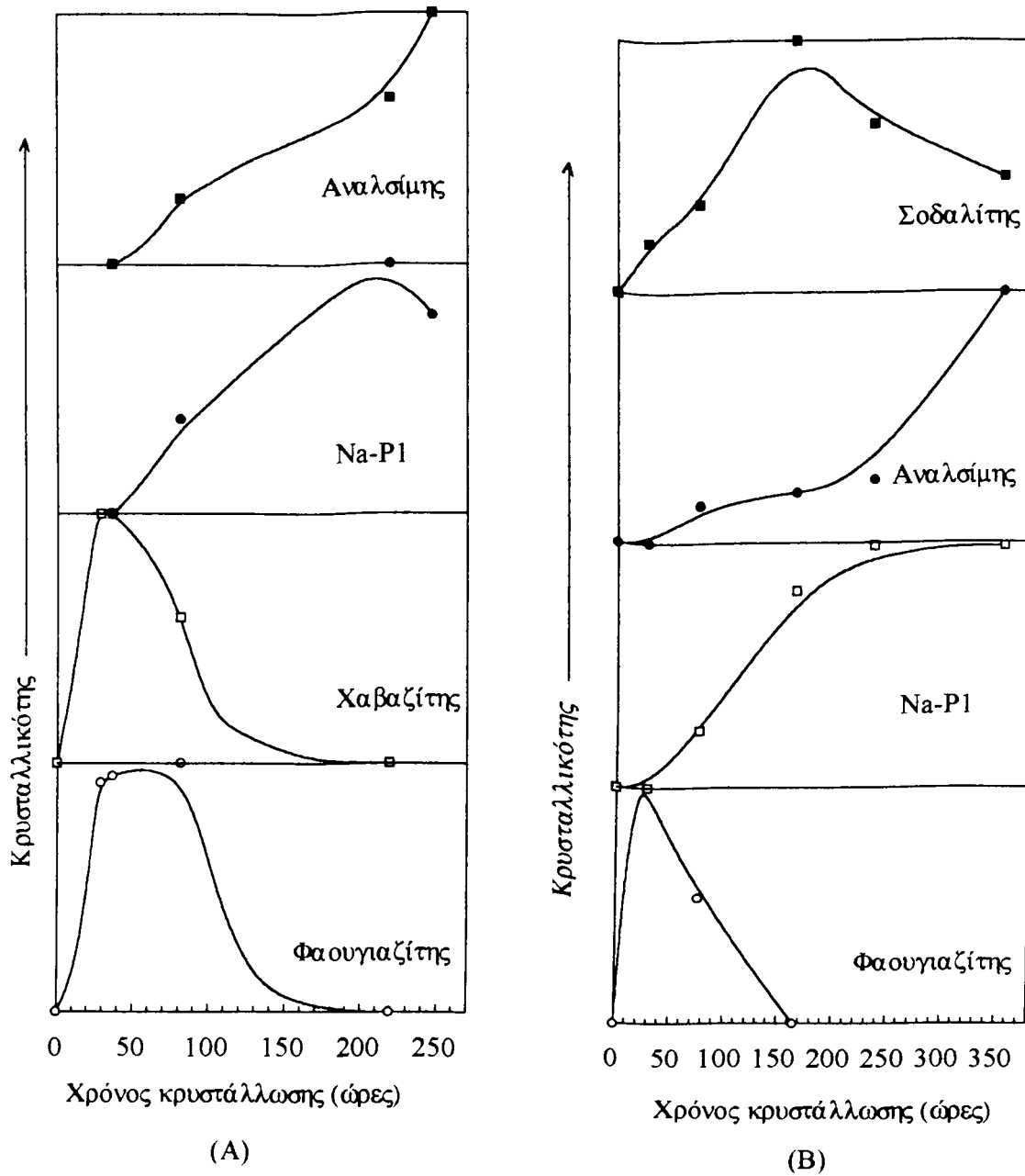
Εικόνα III.6f. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.074$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτή της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.074$



Εικόνα III.6g. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.140$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτική της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.140$



Εικόνα III.6h. Επίδραση του A_{OH} σε $R_{Al} = 0.286$ (στο μίγμα της σύνθεσης) στο λόγο Si/Al στα στερεά προϊόντα που κρυσταλλώθηκαν στους $170^{\circ}C$. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το λόγο Si/Al στην πηκτική της σύνθεσης που αντιστοιχεί σε $R_{Al} = 0.286$



Εικόνα III.7. Καμπύλες κρυστάλλωσης στους 100°C από μίγματα (χωρίς γήρανση) (A) με σύσταση ίδια με του T7 και (B) με σύσταση ίδια με του T9

Γενικά υψηλότεροι λόγοι Si/Al στα μίγματα της σύνθεσης οδηγούν σε υψηλότερους λόγους στα προϊόντα. Η επίδραση του λόγου Si/Al (ή R_{Al}) του μίγματος σύνθεσης στο λόγο Si/Al (ή R'_{Al}) των προϊόντων είναι σημαντική μόνο όταν το A_{OH} είναι χαμηλό. Όταν το A_{OH} αυξάνει η αύξηση του λόγου Si/Al στα στερεά προϊόντα, με την αύξηση του λόγου στο μίγμα της σύνθεσης, γίνεται όλο και μικρότερη. Στην πραγματικότητα τιμές Si/Al που κυμαίνονται από 1.5 ως 2.5 βρέθηκαν για τα προϊόντα των συνθέσεων σε πολύ αλκαλικά μίγματα ακόμα και όταν ο λόγος Si/Al στην πηκτή γινόταν δεκαπλάσιος (από 2.50 σε 25.0). Παρόμοιο συμπέρασμα έχει δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία [17,99,102].

III.5. ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μίγματα σύνθεσης με την ίδια σύσταση, T7 (A_{OH} = 1.40, R_{Al} = 0.286) και T9 (A_{OH} = 2.00, R_{Al} = 0.286) παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος του κεφαλαίου αυτού. Καταγράφηκαν οι πορείες κρυστάλλωσης από τα δύο αυτά μίγματα σύνθεσης στους 100°C (χωρίς γήρανση). Η ανάπτυξη των κρυσταλλικών φάσεων σε αυτά τα δύο συστήματα σύνθεσης φαίνεται στην Εικόνα III.7. Επειδή τα αποτελέσματα κρυσταλλικότητας των φάσεων έχουν σφάλματα λόγω μικρής ακρίβειας της μεθόδου, θα συζητηθούν μόνο οι τάσεις οι οποίες εμφανίζονται στα σχήματα της εικόνας.

Στην κρυστάλλωση του δείγματος T7 παρατηρείται η παρακάτω σειρά εμφάνισης κρυσταλλικών φάσεων (Εικόνα III.7(A)): (FAU, CHA) → Na-PI → ANA. Στην κρυστάλλωση του δείγματος T9, η σειρά είναι (Εικόνα III.7(B)): FAU → (SOD, Na-PI) → ANA. Ξανά, οι παραπάνω σχετικές ακολουθίες υποδηλώνουν ότι οι φάσεις με χαμηλό FD σκελετού σχηματίζονται συνήθως πρώτες, και στη συνέχεια αντικαθίστανται από φάσεις με υψηλό FD σκελετού. Έτσι σύμφωνα με τον κανόνα του Ostwald, οι φάσεις με χαμηλό FD είναι λιγότερο σταθερές από αυτές με υψηλό FD. Επειδή ζεόλιθοι με χαμηλό FD σκελετού είναι συνήθως τα επιθυμητά προϊόντα που συνήθως σχηματίζονται σαν ενδιάμεσες φάσεις, για να τα απομονώσουμε σε υψηλή κρυσταλλικότητα πρέπει να ρυθμίζονται προσεκτικά τόσο τους παράγοντες σύστασης όσο και τις συνθήκες της σύνθεσης.

III.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Επτά δομές ζεόλιθων (φαουγιαζίτης, Na-P1, χαβαζίτης, μορντενίτης, σοδαλίτης, ανασίμης και κανκρινίτης) παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τους παράγοντες σύστασης (αλκαλικότητα και λόγο $Al/(Si+Al)$) καθώς και τις συνθήκες της αντίδρασης (γήρανση, θερμοκρασία και χρόνου κρυστάλλωσης) από ένα μίγμα σύνθεσης με σύσταση $aNa_2O-bAl_2O_3-(10.0-2b)SiO_2-300H_2O$. Εξί από τις επτά δομές ζεόλιθων (εκτός από τον χαβαζίτη) που παρασκευάστηκαν ήταν υψηλής κρυσταλλικότητας ενώ μία από τις δομές ήταν αυτή του φαουγιαζίτη.
2. Οι συνθήκες της σύνθεσης (γήρανση, θερμοκρασία και χρόνος κρυστάλλωσης) έχουν σημαντική επίδραση στο είδος της δομής των κρυσταλλικών φάσεων. Η υψηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης ενισχύει την γρήγορη δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων και το σχηματισμό φάσεων με σχετικά πυκνούς σκελετούς. Μεγαλύτεροι χρόνοι κρυστάλλωσης τείνουν να επιφέρουν ένα μετασχηματισμό της προκύπτουσας κρυσταλλικής φάσης από την σχετικά μετασταθή φάση σε μία σχετικά περισσότερο σταθερή. Ζεόλιθοι με υψηλή πυκνότητα σκελετού είναι συνήθως (όχι πάντα) πιο σταθεροί κάτω από συνθήκες υδροθερμικής σύνθεσης. Η διεργασία της γήρανσης μπορεί να έχει σημαντικές επιδράσεις μόνο σε μερικές περιπτώσεις. Παρόλα αυτά, γενικά, οι τρεις αυτοί παράγοντες δεν έχουν σημαντική επίδραση στην απόδοση σε στερεό και στη χημική σύσταση (ανάκτηση οξειδίων του πυριτίου και αργιλίου) των παραγομένων στερεών προϊόντων (ανεξαρτήτου φάσης).
3. Η αλκαλικότητα έχει σημαντική επίδραση στη δομή, χημική σύσταση και απόδοση σε στερεό προϊόν. Υψηλή αλκαλικότητα ενισχύει την γρήγορη δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων. Αλλαγές στην αλκαλικότητα μπορεί να οδηγήσουν στην ύπαρξη νέων κρυσταλλικών φάσεων. Η υψηλή αλκαλικότητα επιφέρει χαμηλή απόδοση σε προϊόν μιας σύνθεσης και χαμηλό λόγο Si/Al των προϊόντων.
4. Ο λόγος του αργιλίου (ή $Al/(Si+Al)$) στο μίγμα της σύνθεσης έχει σημαντικές επιδράσεις στη δομή, χημική σύσταση και στην απόδοση σε στερεό προϊόν. Η μεταβολή του $Al/(Si+Al)$ μέσα σε μια συγκεκριμένη περιοχή μπορεί να δώσει την ίδια δομή του στερεού προϊόντος αλλά μία μεταβολή πέραν αυτής της περιοχής μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό προϊόντων με νέες δομές. Η απόδοση σε στερεό προϊόν αυξάνει καθώς ο λόγος $Al/(Si+Al)$ αυξάνει στο μίγμα της σύνθεσης. Αύξηση του λόγου Si/Al στο μίγμα της σύνθεσης μπορεί να προκαλέσει περιορισμένη αύξηση του λόγου Si/Al στα προϊόντα. Το μέγεθος αυτής της αύξησης εξαρτάται από την αλκαλικότητα. Χαμηλότερη αλκαλικότητα οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση και το αντίστροφο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

Σύνθεση των ζεόλιθων ZSM-5 με διάφορους λόγους Si/Al και χαρακτηρισμός τους

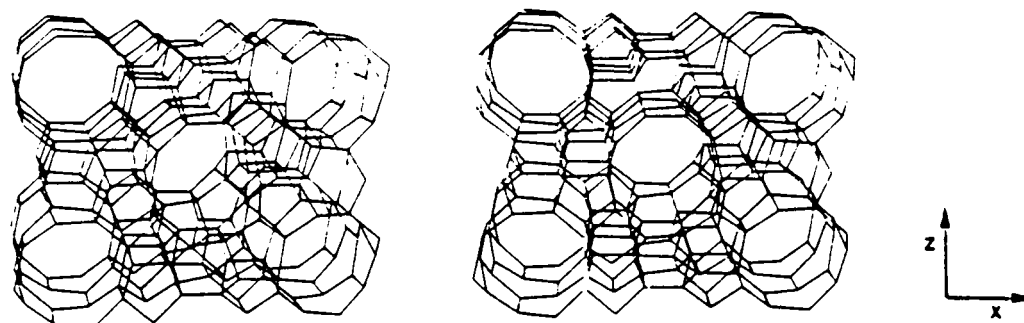
IV.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύνθεση του ZSM-5 περιγράφηκε αρχικά από τους Argauer και Landolt το 1972 [39]. Παρασκευάστηκε με ανάμιξη ενός διαλύματος που περιέχει μερικώς διαλυτοποιημένο οξειδίο του πυριτίου σε υδροξείδιο του τετραπροπυλαμμωνίου (TPA) με ένα διάλυμα αργιλικού νατρίου σε νερό. Η πηκτή που προέκυψε θερμάνθηκε σε ένα αυτόκλειστο σε 150 °C για 5 με 8 ημέρες και οδήγησε στην κρυστάλλωση του ZSM-5. Τα οργανικά σωματίδια απομακρύνθηκαν με καύση και έτσι σχηματίστηκε ο H₂Na-ZSM-5. Ο ζεόλιθος παρασκευάστηκε με βραδύτερο ρυθμό όταν τα μίγματα σύνθεσης περιείχαν άλλες οργανικές αζωτούχες ενώσεις [45]. Δημοσιεύθηκε επίσης η σύνθεση του ZSM-5 παρουσία μη αζωτούχων οργανικών ενώσεων, όπως οι αλκοόλες, οι αιθέρες ή σύμπλοκα μεταλλοϊόντων μετάπτωσης ή ακόμη με την παρουσία οιασδήποτε άλλης οργανικής ένωσης [45]. Σε αυτές τις συνθέσεις απαιτείται η τήρηση της αυστηρής μεθοδολογίας ενώ η επαναληπτικότητα είναι μικρή, όμως τα TPA κατιόντα παραμένουν μέχρι σήμερα τα πιο αποταλεσματικά δομοτέκτονα μόρια για την σύνθεση του ZSM-5.

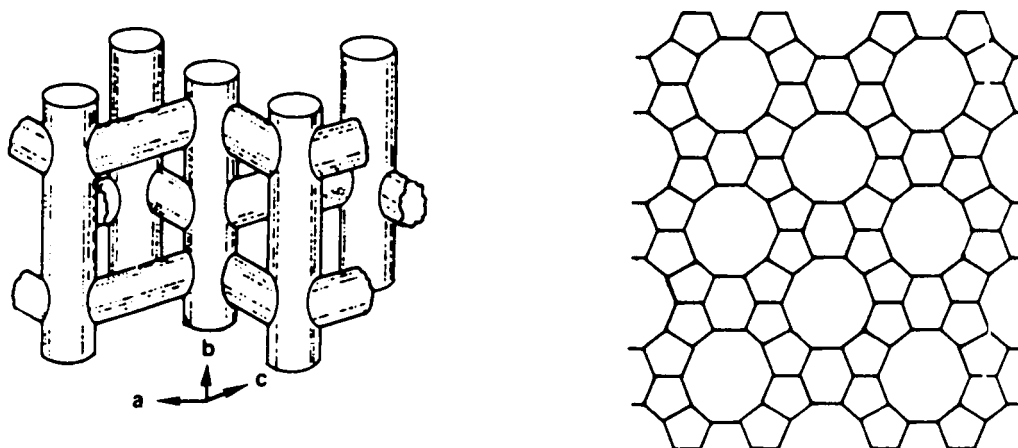
Ο σκελετός του ZSM-5 περιέχει δύο τύπους διασταυρούμενων καναλιών με ανοίγματα δεκαμελών δακτυλίων [445], βλέπε Εικόνα IV.1. Το μέγεθος αυτών των ανοιγμάτων είναι ενδιάμεσο μεταξύ του μεγάλου πόρου με άνοιγμα δωδεκαμελούς δακτυλίου του φαουγιαζίτη και του μικρού πόρου με άνοιγμα οκταμελούς δακτυλίου του ζεόλιθου A. Λόγω των ιδιοτήτων για εκλεκτικότητα στην καταλυτική του δράση με βάση το σχήμα του μορίου και ιδιαίτερα τις όξινες θέσεις ο ZSM-5 κυκλοφορεί στο εμπόριο και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία συνθετικών καυσίμων (μετατροπή της μεθανόλης σε βενζίνη) [446], στην διύληση του πετρελαίου [447], και στα πετροχημικά (ισομερισμός του ξυλενίου, αναμερισμό του τολουενίου, βιομηχανία αιθυλοβενζολίου) [448]. Γιαυτό έχουν γίνει εκτενείς ερευνητικές εργασίες για τον ZSM-5 τα τελευταία χρόνια.

Ο ZSM-5 μπορεί να θεωρηθεί σαν ο δεύτερος πιο σπουδαίος ζεόλιθος ύστερα από τους ζεόλιθους του τύπου φαουγιαζίτη όσον αφορά την έρευνα και την εφαρμογή.

Ο ζεόλιθος τύπου φαουγιαζίτη παρασκευάζεται αμέσως χωρίς την χρησιμοποίηση κάποιου οργανικού δομοτέκτονος μορίου. Ο λόγος του Si/Al στο συνθετικό προϊόν μπορεί να



framework viewed along [010]



Εικόνα IV.1. Δομή του ZSM-5: δομή του σκελετού, σύστημα καναλιών και σκελετικό διάγραμμα της στρώσης του ZSM-5.

κυμαίνεται από 1,0 μέχρι περίπου 3,0 [139] και το μέγεθος του κρυστάλλου είναι αρκετά μικρό (<math><1\mu\text{m}</math>). Παρόλα αυτά, η σύνθεση αυτού του ζεόλιθου με υψηλό λόγο Si/Al (μεγαλύτερο από 3,0) και με υψηλή κρυσταλλικότητα δεν είναι δυνατή. Πρόσφατα δημοσιεύθηκε ότι ο λόγος Si/Al μπορεί να αυξηθεί σε περίπου 5 με την προσθήκη αιθέρων τύπου στέμματος στα μίγματα της σύνθεσης [139]. Φαίνεται ότι στις συνθήκες υδροθερμικής σύνθεσης η δομή του σκελετού του φαουγιαζίτη είναι

ασυμβίβαστη με υψηλούς λόγους Si/Al και έτσι η περίπτωση να συντεθούν απευθείας πλούσιοι σε πυρίτιο ζεόλιθοι του τύπου φαουγιαζίτη είναι μικρή [139]. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι συνήθως χαμηλότερη από 100 °C. Σε αντίθεση με τον ζεόλιθο τύπου φαουγιαζίτη, ο ZSM-5 συντίθεται συνήθως με την παρουσία οργανικών δομοτεκτόνων μορίων που περιέχουν άζωτο. Μπορούν να ληφθούν σχετικά μεγάλοι κρύσταλλοι αμέσως (> 1μm). Οι ζεόλιθοι που έχουν παρασκευαστεί με λόγους Si/Al από περίπου 10 έως άπειρο, αποδεικνύουν ότι η περιεκτικότητα σε αργίλιο μπορεί να διαφέρει αρκετές τάξεις μεγέθους [45]. Από την άλλη πλευρά, η σύνθεση πλούσιου σε αργίλιο ZSM-5 (Si/Al < 10) με υψηλή κρυσταλλικότητα συναντά δυσκολίες. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι συνήθως υψηλότερη από 100 °C (συνχρότερα περίπου 150-180 °C).

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, έχουμε παρασκευάσει καθαρής φάσης ζεόλιθο τύπου φαουγιαζίτη. Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζουμε την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό του ζεόλιθου ZSM-5 με διάφορους λόγους Si/Al. Ο λόγος Si/Al επηρεάζει πολλές ιδιότητες του ZSM-5 όπως είναι η ιονανταλλακτική ικανότητα, ο υδρόφοβος χαρακτήρας και η καταλυτική δραστηριότητα.

IV.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

IV.2α. Σύνθεση

Υλικά για την σύνθεση:

- M₁ - Βρωμιούχο τετραπροπυλαμμώνιο (Merck, >98%, assumed 100,0%) σαν δομοτέκτον μόριο.
- M₂ - 5,52% κ.β. διάλυμα θεικού οξέος αραιωμένο από πυκνό θεικό οξύ (Merck, 95-97% κ.β.) και τιτλοδοτημένο με πρότυπο διάλυμα NaOH.
- M₃ - Παστίλλιες καυστικού νατρίου (Merck, ~99%, assumed 99,0% κ.β.).
- M₄ - Αργιλικό νάτριο (BDH), 54,2% κ.β. Al₂O₃, 38,5% κ.β. Na₂O, σαν πηγή αργιλίου.
- M₅ - Απεσταγμένο νερό.
- M₆ - Κολλοειδές οξειδίου του πυριτίου HS-40 (Du Pont), 39,6% κ.β. SiO₂, 0,426% κ.β. Na₂O, σαν πηγή πυριτίου.

Μέθοδος παρασκευής μιγμάτων της σύνθεσης:

- Διάλυμα A: TPABr διαλύεται σε αραιό διάλυμα θεικού οξέος. Οι απαιτούμενες ποσότητες των υλικών φαίνονται στον Πίνακα IV.1.
- Διάλυμα B: παστίλλιες υδροξειδίου του νατρίου και αργιλικό νάτριο διαλυτοποιούνται σε νερό. Οι απαιτούμενες ποσότητες των υλικών φαίνονται στον Πίνακα IV.1.

- Το παρασκευασθέν διάλυμα Α προστίθεται αρχικά στο κολλοειδές διάλυμα οξειδίου του πυριτίου υπό ανάδευση και στην συνέχεια προστίθεται το παρασκευασθέν διάλυμα Β. Οι απαιτούμενες ποσότητες των διαλυμάτων και του κολλοειδούς οξειδίου του πυριτίου φαίνονται στον Πίνακα IV.2.
- Η ανάδευση διατηρείται επί μία ώρα μετά την ανάμιξη.

Πίνακας IV.1

Η ποσότητα (g) των υλικών για την παρασκευή του Διαλύματος - Α και του Διαλύματος - Β που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων της σύνθεσης

Σύνθεση	Διάλυμα-Α		Διάλυμα-Β		
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Z _n (Si/Al → ∞) ^a	12.33	295.8	16.63	-	349.5
Z _m (Si/Al = 40) ^a	12.26	276.0	15.51	1.945	365.4
Z _k (Si/Al = 30) ^a	13.23	291.4	16.33	2.764	399.2
Z _l (Si/Al = 20) ^a	12.25	258.4	14.46	3.762	380.2
Z _j (Si/Al = 10) ^a	14.46	267.1	15.12	8.506	490.5

^aΟ λόγος Si/Al στο μίγμα σύνθεσης

Πίνακας IV.2

Η ποσότητα (g) των διαλυμάτων για την παρασκευή των μιγμάτων της σύνθεσης

Μίγμα σύνθεσης	Διάλυμα και κολλοειδές πυριτικό		
	A	B	M ₆
Z _n : 20.5Na ₂ O-16.2H ₂ SO ₄ -82.0SiO ₂ -4.5TPABr-3800H ₂ O	289.6	339.3	120.3
Z _m : 20.5Na ₂ O-15.2H ₂ SO ₄ -1.00Al ₂ O ₃ -80.0SiO ₂ -4.5TPABr-3800H ₂ O	276.3	363.3	119.0
Z _k : 20.5Na ₂ O-14.9H ₂ SO ₄ -1.32Al ₂ O ₃ -79.4SiO ₂ -4.5TPABr-3800H ₂ O	302.2	412.6	131.8
Z _l : 20.5Na ₂ O-14.2H ₂ SO ₄ -1.95Al ₂ O ₃ -78.1SiO ₂ -4.5TPABr-3800H ₂ O	267.2	392.6	119.5
Z _j : 20.5Na ₂ O-12.5H ₂ SO ₄ -3.73Al ₂ O ₃ -74.5SiO ₂ -4.5TPABr-3800H ₂ O	278.0	505.0	134.7

Κρυστάλλωση και ανάκτηση των προϊόντων:

Κάθε ένα από τα παρασκευασθέντα μίγματα σύνθεσης τοποθετήθηκε σε ένα τοπικής κατασκευής αυτόκλειστο από Teflon όγκου 1000 ml. Το αυτόκλειστο στη συνέχεια σφραγίστηκε και ενισχύθηκε με μεταλλικό πλαίσιο. Τα μίγματα διατηρήθηκαν σε 165 ± 5 °C χωρίς ανάδευση για χρονικές περιόδους (21, 25, 4, 25, ,30 ημέρες για το μίγματα 1, 2, 3, 4, 5 αντίστοιχα). Τα μίγματα μετά την αντίδραση διηθήθηκαν. Το στερεό προϊόν εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και μετά ξηράνθηκε σε 120 °C όλη την νύχτα.

Πρόσθετα μία μικρή ποσότητα από κάθε παρασκευασθέν μίγμα της σύνθεσης (περίπου 40 g) τοποθετήθηκε σε μικρό αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα και η διεργασία κρυστάλλωσης παρακολούθηθηκε με περιοδικό σταμάτημα της κρυστάλλωσης και λήψη ποσότητας στερεού προϊόντος από τον αντιδραστήρα για ανάλυση και χαρακτηρισμό.

IV.2β Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι

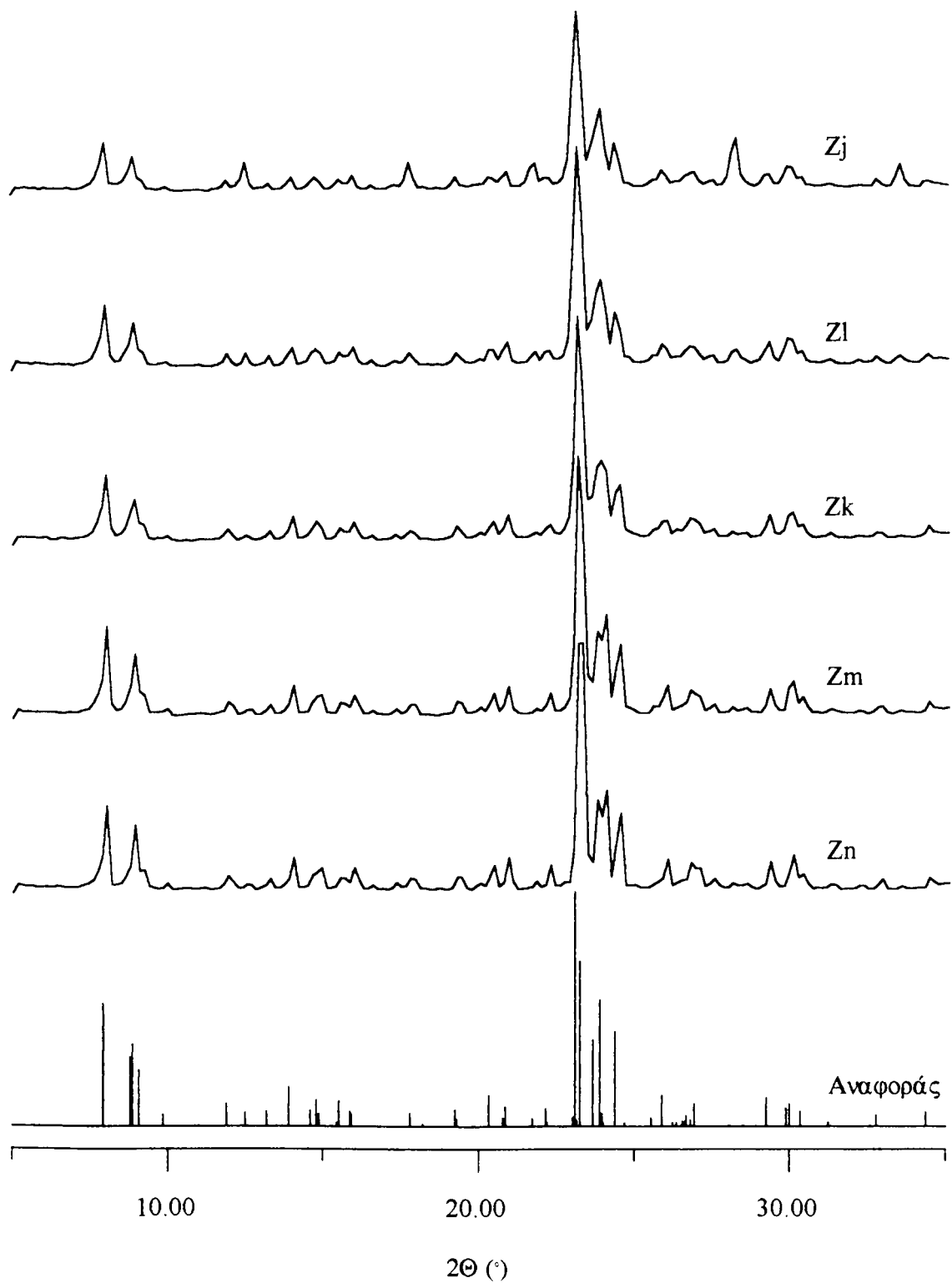
Οι φυσικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση των δειγμάτων σύνθεσης ZSM-5 ζεόλιθων και οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2.

IV.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

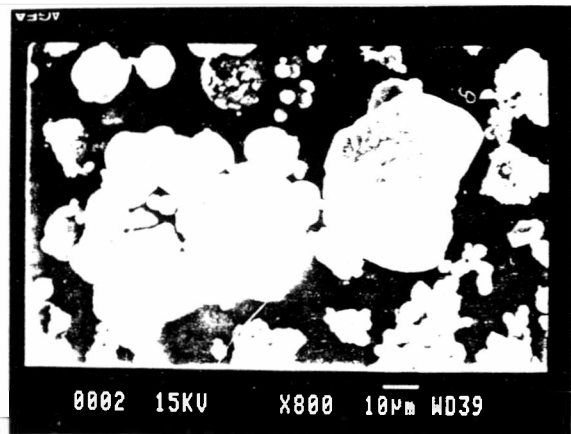
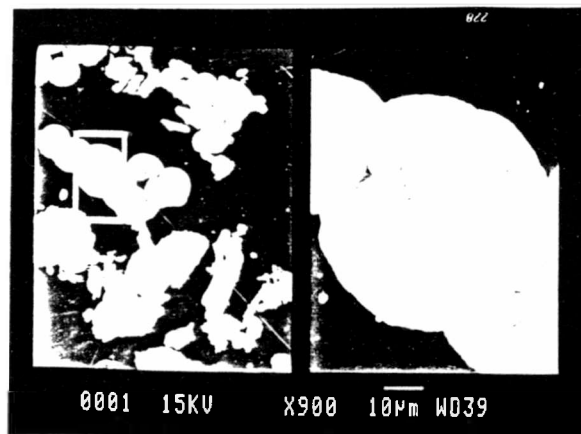
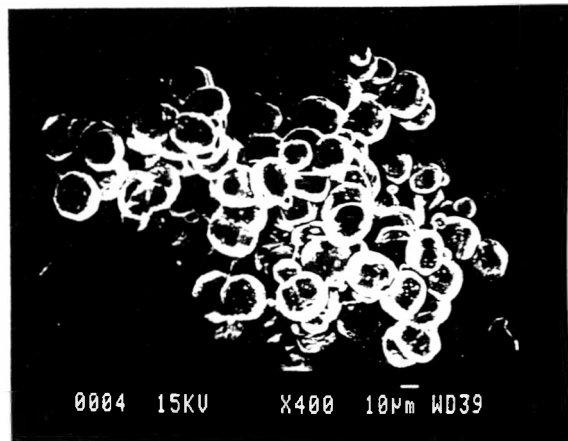
IV.3α. XRD σκόνης

Το προϊόν σύνθεσης από το μίγμα 1 με $\text{Si}/\text{Al} \rightarrow \infty$ συμβολίστηκε σαν Z_n , από το μίγμα 2 με $\text{Si}/\text{Al} = 40$ σαν Z_m , από το μίγμα 3 με $\text{Si}/\text{Al} = 30$ σαν Z_k , από το μίγμα 4 με $\text{Si}/\text{Al} = 20$ σαν Z_l , από το μίγμα 5 με $\text{Si}/\text{Al} = 10$ σαν Z_j . Τα XRD σκόνης των προϊόντων αυτών φαίνονται στην Εικόνα IV.2. Η σύγκριση με τα πρότυπα ακτινογραφήματα XRD του ZSM-5 (βλέπε επίσης Εικόνα IV.2) [416], έδειξε ότι η κρυσταλλική φάση σε όλα τα προϊόντα ήταν αυτή του ZSM-5. Περαιτέρω το χαμηλό υπόβαθρο ακτινοβολίας διάχυσης και οι σχετικά καλά διευκρινισμένες κορυφές των ανακλάσεων στα ακτινογραφήματα XRD υποδηλώνουν την απουσία άμορφων συστατικών σε αυτά τα προϊόντα.

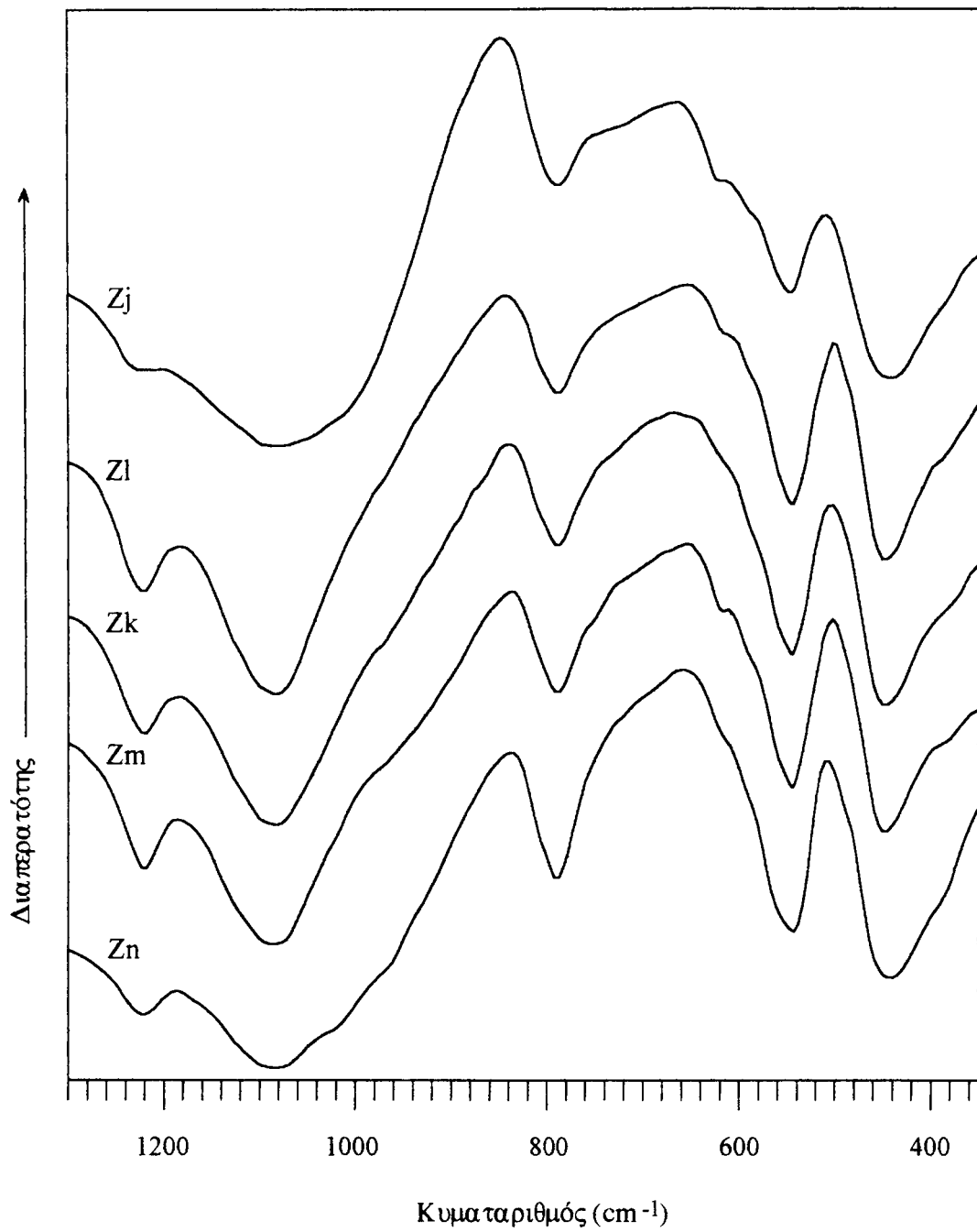
Επιπλέον, καθώς ο λόγος του Si/Al αυξάνει στο μίγμα της σύνθεσης, οι αντίστοιχες κορυφές XRD του δείγματος σύνθεσης ZSM-5 φαίνεται ότι ξεχωρίζουν καλύτερα, υποδηλώνοντας την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων του προϊόντος ZSM-5.



Εικόνα IV.2. Ακτινογραφήματα σκόνης XRD για τους συντιθέμενους ζεόλιθους ZSM-5 και ο ζεόλιθος αναφοράς ZSM-5.



Εικόνα IV.3. Φωτογραφίες SEM για τους συντιθέμενους ζεόλιθους ZSM-5: Z_n (πάνω αριστερά), Z_m (πάνω δεξιά), Z_l (κάτω αριστερά) και Z_j (κάτω δεξιά).



Εικόνα IV.4. Φάσματα IR για τους συντιθέμενους ζεόλιθους ZSM-5.

IV.3β. SEM και IR

Οι φωτογραφίες SEM των προϊόντων σύνθεσης ZSM-5 (με εξαίρεση αυτής του Z_k) με διάφορους λόγους Si/Al στα μίγματα της σύνθεσης φαίνονται στην Εικόνα IV.3. Στον Z_n οι κρύσταλλοι των ζεόλιθων σχηματίζονται σε μονοκρυστάλλους με καλά διαμορφωμένες πλευρές, άκρες και γωνίες. Οι κρύσταλλοι είναι ομοιόμορφοι σε μέγεθος, περίπου 5 με 10 μm για τις διάφορες κατευθύνσεις. Στον Z_m οι κρύσταλλοι σχηματίζονται σε συσσωματώματα με ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα με διαμέτρους 10 και 30 μm. Στον Z_l και Z_j οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου σχηματίζουν επίσης συσσωματώματα αλλά όχι με ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα με διαμέτρους 10 και 30 μm. Επιπλέον υπάρχουν μερικά σωματίδια ακανόνιστου σχήματος που υποδηλώνουν την παρουσία άμορφης φάσης που δεν αντέδρασε. Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα που αναφέρθηκε από άλλους ότι η ενσωμάτωση αργιλίου στον ZSM-5 ξεκινούσε με μία διεργασία διάρρηξης και ότι οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοι παρασκευάζονται περισσότερο εύκολα από περιβάλλοντα πτωχά σε αργίλιο.

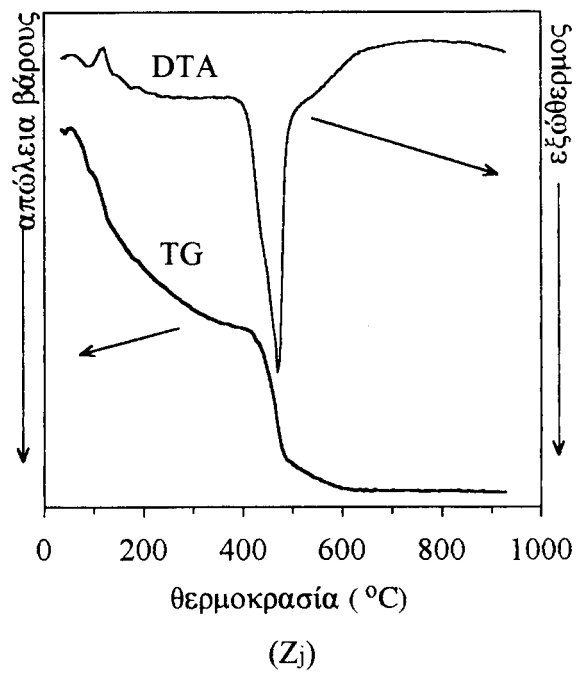
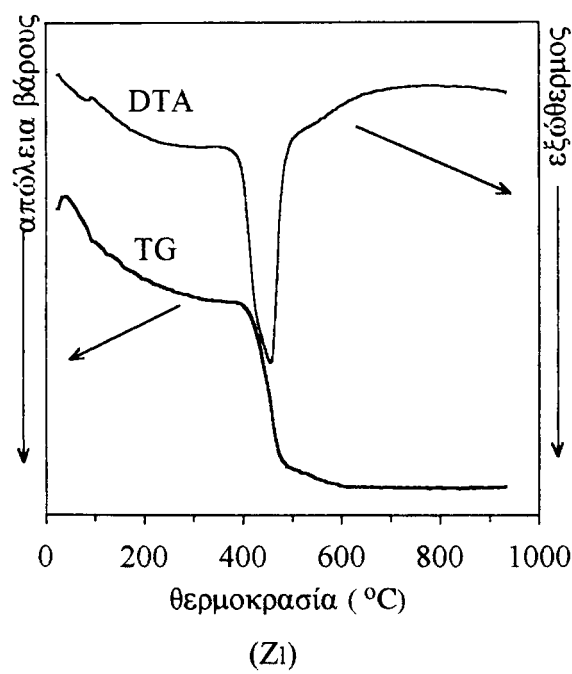
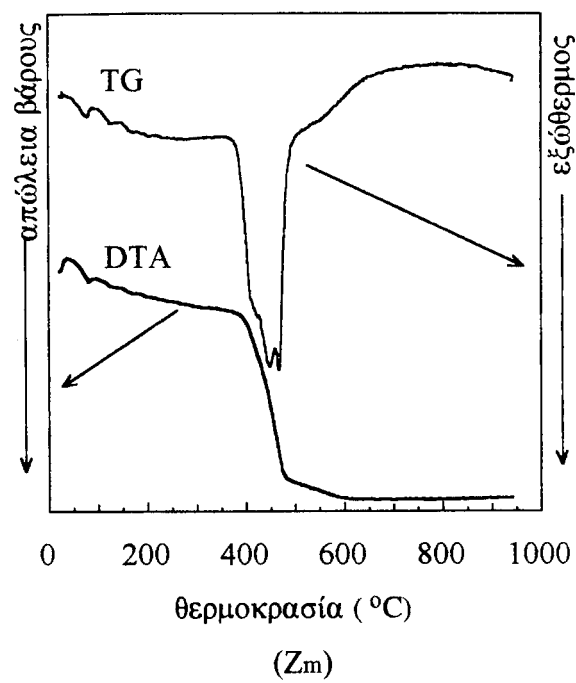
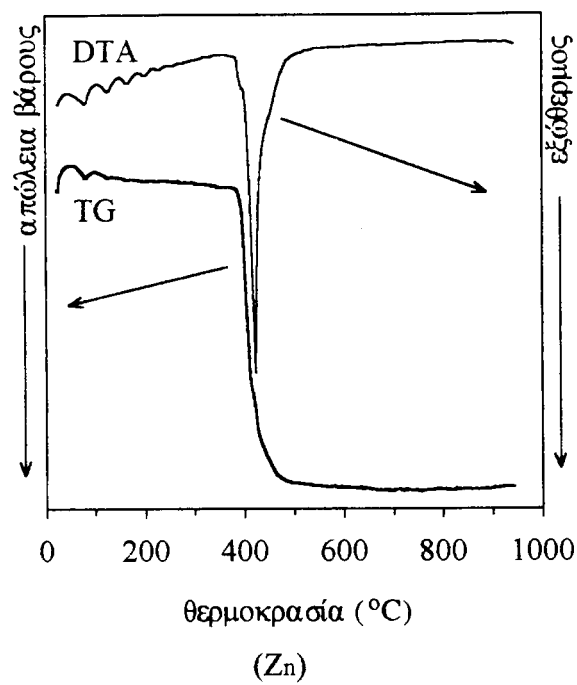
Τα φάσματα IR των συντιθέμενων δειγμάτων σύνθεσης ZSM-5 φαίνονται στην Εικόνα IV.4. Τα φάσματα δείχνουν τις τυπικές ταινίες απορρόφησης που αναφέρθηκαν στην βιβλιογραφία [426]. Η χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης της φάσης του ZSM-5 βρίσκεται στα 550 cm⁻¹ περίπου και οφείλεται στην παρουσία πενταμελούς δακτυλίου στην ζεολιθική δομή.

Πίνακας IV.3.

Συστάσεις των προϊόντων σύνθεσης ZSM-5

Προϊόν	Μίγμα	Στερεά φάση							
	Si/Al	SiO ₂ κ.β.	Al ₂ O ₃ κ.β.	Na ₂ O κ.β.	WL ^a κ.β.	Οργ. ^b κ.β.	H ₂ O ^b κ.β.	Si/Al	Απόδοση ^c κ.β.
Z _n	∞	84.8%	<0.1%	0.4%	13.8%	13.1%	0.7%	→∞	82%
Z _m	40	85.1%	1.7%	0.8%	12.3%	9.7%	2.6%	42	85%
Z _k	30	82.2%	2.6%	1.6%	11.7%	-	-	27	84%
Z _l	20	82.8%	3.7%	1.7%	12.9%	8.4%	4.5%	19	83%
Z _j	10	73.7%	6.4%	3.7%	12.9%	5.9%	7.0%	10	85%

α. WL αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους ύστερα από πύρωση σε 1000 °C για μία ώρα.
 β. Τα δεδομένα παρήχθησαν από TG πειράματα, Οργ. = σύσταση οργανικών σωματιδίων.
 γ. Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην ανάκτηση του οξειδίου του πυριτίου.



Εικόνα IV.5. TG και DTA για τους συντιθέμενους ζεόλιθους ZSM-5.

IV.3γ. Σύσταση, TG και DTA

Οι συστάσεις των προιόντων σύνθεσης ZSM-5 δίνονται στον Πίνακα IV.3. Όπως φαίνεται ο λόγος Si/Al στο προϊόν είναι ο ίδιος ή πολύ κοντά στον λόγο Si/Al στο αρχικό μίγμα της σύνθεσης. Αυτό πρέπει να οφείλεται στο υψηλό ποσοστό ανάκτησης του οξειδίου του πυριτίου λόγω της χαμηλής αλκαλικότητας των πηκτών του μίγματος της σύνθεσης. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι υπάρχει μία σχέση μεταξύ της σύστασης του νερού/οργανικού στον λόγο Si/Al στον απ' ευθείας μετά την σύνθεση ζεόλιθο δηλ. όσο ψηλότερος είναι ο λόγος του Si/Al τόσο ψηλότερο είναι το περιεχόμενο των οργανικών σωματιδίων και τόσο χαμηλότερο το περιεχόμενο νερού. Αυτό προκύπτει από την αλλαγή των ιδιοτήτων του σκελετού με την διαφοροποίηση του λόγου Si/Al. Ο υψηλός λόγος Si/Al οδηγεί σε λιγότερο φορτισμένο ανιονικό σκελετό με αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα. Παρόλα αυτά, το συνολικό περιεχόμενο νερού/οργανικού είναι σχεδόν ανεξάρτητο από τον λόγο Si/Al, υποδηλώνοντας ότι ο όγκος του πόρου του ζεόλιθου είναι σχεδόν ανεξάρτητος από τον λόγο Si/Al.

Τα θερμογραφήματα TG και DTA των απ' ευθείας μετά την σύνθεση ζεολιθικών δειγμάτων φαίνονται στην Εικόνα IV.5. Η απώλεια βάρους μέχρι την θερμοκρασία των 390 °C περίπου μπορεί να οφείλεται στην απώλεια ύδατος. Σε αυτή την περιοχή θερμοκρασίας μπορεί να παρατηρηθεί η ενδόθερμη κορυφή στα θερμογραφήματα DTA του Z_j η οποία οφείλεται στην εξάτμιση του νερού. Παρόλα αυτά οι αντίστοιχες κορυφές στα φάσματα DTA για τα άλλα δείγματα δεν φαίνονται και αυτό οφείλεται κυρίως στη χαμηλή περιεκτικότητα νερού σε αυτά τα δείγματα που δίνει χαμηλή απόκριση για την ενδόθερμη θερμότητα που παράγεται. Η απώλεια βάρους στην περιοχή θερμοκρασίας από 390 σε 600 °C οφείλεται στην διάσπαση των οργανικών σωματιδίων που παγιδεύονται στους ζεόλιθους κατά την σύνθεση, πιθανόν τα ιόντα TPA. Η απώλεια βάρους σε αυτή την περιοχή θερμοκρασίας είναι γρήγορη και επικεντρώνεται σε περίπου 450 °C. Λόγω του περιβάλλοντος αέρα, η απώλεια βάρους οφείλεται σε καύση των οργανικών σωματιδίων και οι προφανείς εξώθερμες κορυφές έχουν την μορφή που φαίνεται στα θερμογραφήματα DTA. Παρόλα αυτά, οι θέσεις των κορυφών DTA για τα διαφορετικά δείγματα σύνθεσης είναι λίγο διαφορετικές δηλαδή μία οξεία κορυφή σε 422 °C για τον Z_n, τρεις κορυφές, μία στους 422 °C (ώμος), μία στους 450 °C και μία στους 465 °C για τον Z_m, μία κορυφή σε 455 °C για τον Z_i, μία οξεία κορυφή σε 465 °C για τον Z_k. Αυτές οι διαφορές πρέπει να οφείλονται στους διαφορετικούς λόγους Si/Al στα δείγματα των ζεόλιθων που μπορεί να αποδοθεί στο ότι ο ανιονικός σκελετός που το φορτίο του οφείλεται στην ενσωμάτωση του αργιλίου μπορεί να σταθεροποιήσει τα κατιόντα

TPA σε διαφορετικές θέσεις και έτσι απαιτείται ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία για την οξείδωση των ιόντων TPA που σχετίζονται με τις ανιονικές θέσεις στον σκελετό απ' ότι για εκείνα που στεγάζονται στον ουδέτερο σκελετό.

IV.3δ. Πυρήνωση και ταχύτητα κρυστάλλωσης

Η διεργασία κρυστάλλωσης για κάθε μίγμα σύνθεσης παρακολουθήθηκε περιοδικά σταματώντας την αντίδραση και παίρνοντας μετρήσεις IR. Αυτό έγινε επειδή δεν υπήρχαν άλλες κρυσταλλικές φάσεις και διότι υπήρχε η χαρακτηριστική ταινία δόνησης της ZSM-5 φάσης στα 550 cm^{-1} περίπου. Ο αναγκαίος χρόνος (στον Πίνακα IV.4) είναι ο χρόνος αντίδρασης μετά από τον οποίο αρχίζει να εμφανίζεται στο φάσμα IR του προϊόντος η ταινία απορρόφησης σε 550 cm^{-1} . Αυτός αντιστοιχεί στην περίοδο επαγωγής. Ο χρόνος ολοκλήρωσης (στον Πίνακα IV.4) της κρυστάλλωσης είναι ο χρόνος μετά από τον οποίο η ταινία απορρόφησης σε 550 cm^{-1} στο φάσμα IR του προϊόντος έχει την μέγιστη ένταση υποδηλώνοντας την πλήρη κρυστάλλωση. Αυτός αντιστοιχεί στην ταχύτητα κρυστάλλωσης.

Πίνακας IV.4.

Η εξέλιξη της IR ταινίας απορρόφησης στα 550 cm^{-1} κατά την πορεία της κρυστάλλωσης.

Μίγμα	Si/Al	Χρόνος έναρξης ^a	Χρόνος τερματισμού ^b
1	∞	<20 ώρες	<2.0 ημέρες
2	40	< 20 ώρες	<2.0 ημέρες
3	30	<30 ώρες	<3.0 ημέρες
4	20	2 → 3 ημέρες	4 → 6 ημέρες
5	10	6 → 8 ημέρες	20 → 25 ημέρες

α. ο χρόνος όταν εμφανίζεται η IR ταινία απορρόφησης σε 550 cm^{-1} , για το αντίστοιχο προϊόν.

β. ο χρόνος που ο λόγος των IR οπτικών πυκνοτήτων των ταινιών απορρόφησης σε 550 και 450 cm^{-1} για το αντίστοιχο προϊόν πλησιάζει σε μία σταθερή τιμή. Η ταινία στα 450 cm^{-1} χρησιμοποιείται σαν εσωτερική ταινία αναφοράς για τις μετρήσεις IR.

Είναι φανερό από τα δεδομένα του Πίνακα IV.4 ότι η ταχύτητα πυρήνωσης και κρυστάλλωσης της φάσης του ZSM-5 είναι αξιοσημείωτα ταχύτερες όταν ο λόγος Si/Al στο μίγμα είναι υψηλότερος. Αυτό είναι σύμφωνο με το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν άλλοι ερευνητές δηλαδή η ενσωμάτωση του αργιλίου στον ZSM-5 ξεκινά με μία διεργασία διάρρηξης και γιαυτό τόσο η πυρήνωση όσο και η ανάπτυξη

των κρυστάλλων του ZSM-5 είναι ταχύτερες σε συστήματα πτωχά σε αργίλιο. Παρόλα αυτά θα πρέπει να τονιστεί εδώ ότι η διεργασία της κρυστάλλωσης διακοπτόταν κατ' επανάληψη κατά τη διάρκεια που λαμβάνονταν δείγματα για τις μετρήσεις IR. Όμως είναι λογικό να θεωρείται ότι η παρατηρούμενη τάση ισχύει.

IV.3e. Μηχανισμός

Η ενσωμάτωση του αργιλίου στον σκελετό του ZSM-5 μπορεί να αποσταθεροποιεί την δομή και έτσι θεωρείται σαν διεργασία διάρρηξης. Τα δεδομένα της σύνθεσης από αυτή την εργασία (και από την δημοσιευθείσα εργασία [45]) έδειξαν ότι τόσο η ταχύτητα πυρήνωσης όσο και η ταχύτητα ανάπτυξης των κρυστάλλων του ZSM-5 επηρεάζονται αρνητικά με την αύξηση του περιεχόμενου αργιλίου στο μίγμα της σύνθεσης. Παρόλα αυτά η ενσωμάτωση του αργιλίου στον σκελετό του ZSM-5 μπορεί να είναι υποφερτή.

Η επίδραση που έχουν στην επιλογή της δομής τα ιόντα TPA που λειτουργούν σαν δομοτέκτονα μόρια κατά τον σχηματισμό της δομής του ZSM-5, έχει διευκρινιστεί καλά στην βιβλιογραφία [45]. Παρόλα αυτά, μπορεί επίσης να υπάρχει μία αντίστροφη επίδραση, που είναι γνωστή σαν επίδραση του σκελετού επί του μη σκελετικού τμήματος (συμπεριλαμβανομένου του οργανικού δομοτέκτονος μορίου). Η αντίστροφη επίδραση δεν έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Από την σχέση μεταξύ του λόγου Si/Al και του λόγου μάζας οργανικό/νερό στα προϊόντα απ' ευθείας μετά την σύνθεση ZSM-5, θα πρέπει να τονισθεί η σπουδαιότητα της επίδρασης του λόγου Si/Al στο είδος του στεγαζόμενου μοριακού συνόλου. Από την μία πλευρά, το δομοτέκτον μόριο σταθεροποιεί την δομή του σκελετού και διευκολύνει τον σχηματισμό του. Από την άλλη πλευρά προκειμένου να σχηματιστεί η δομή του σκελετού απαιτείται η σωστή επιλογή από στεγαζόμενα μόρια. Για παράδειγμα, σκελετός με υψηλό λόγο Si/Al απαιτεί περισσότερο οργανικό κλάσμα σε προσροφημένα μόρια. Στην πραγματικότητα ο σχηματισμός ζεόλιθου με υδροθερμική σύνθεση μπορεί να θεωρηθεί σαν μία διεργασία συνεργασίας προς την κατεύθυνση επίτευξης της βέλτιστης συναρμογής μεταξύ του σκελετού και των στεγαζόμενων μορίων.

IV.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έχουν συντεθεί Ζεόλιθοι ZSM-5 με διάφορους λόγους Si/Al ($\rightarrow \infty$) με χρησιμοποίηση TPABr σαν δομοτέκτον μόριο. Η διεργασία κρυστάλλωσης είναι ταχύτερη στα πιά πλούσια σε οξείδιο του πυριτίου μίγματα σύνθεσης. Οι λόγοι Si/Al των ζεόλιθων απ' ευθείας μετά την κρυστάλλωση είναι σχεδόν οι ίδιοι με εκείνους

των αρχικών μιγμάτων της σύνθεσης. Το πλούσιο σε οξείδιο του πυριτίου προϊόν έχει υψηλή περιεκτικότητα οργανικού και χαμηλή περιεκτικότητα νερού, ενώ το πλούσιο σε αργίλιο προϊόν έχει χαμηλή περιεκτικότητα οργανικού και υψηλή περιεκτικότητα νερού. Προτείνεται ότι υπάρχει μία σημαντική επίδραση του λόγου Si/Al του σκελετού στο είδος των στεγαζόμενων μορίων στον ζεόλιθο. Η καύση του οργανικού περιεχομένου στον ζεόλιθο μετά την σύνθεση λαμβάνει χώρα σε περίπου 450 °C.

Κεφάλαιο V

Μελέτες σύνθεσης ζεόλιθων σε αργιλιοπυριτική γλυκεροπηκτή

V.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστά μέχρι και 100 διακριτά τοπολογικά δίκτυα ζεολιθικών υλικών (που περιλαμβάνουν το $AlPO_4$ και τις σχετικές οικογένειες) [119]. Εν τούτοις ο αριθμός αυτός αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνει με ρυθμό τουλάχιστον τρία δίκτυα κάθε χρόνο [55]. Σύμφωνα με τις θεωρητικές μελέτες της τοπολογίας δικτύων, πολλές άλλες δομές είναι άγνωστες αλλά θα μπορούσαν να υπάρξουν και να συντεθούν στο μέλλον [102]. Συνεπώς η σύνθεση ζεόλιθων εξακολουθεί να είναι μια ανοικτή πρόκληση. Από την άλλη μεριά, μόνο μερικοί από τους γνωστούς ζεόλιθους είναι πρακτικά χρήσιμοι προς το παρόν [103]. Βρίσκονται δε μεταξύ αυτών που διαθέτουν σχετικά ανοικτά δίκτυα και μεγάλους πόρους με πρόσβαση παρά ανάμεσα σε αυτούς που έχουν πυκνά δίκτυα. Στις συνθήκες κρυστάλλωσης οι ζεόλιθοι ανοικτής δομής είναι συνήθως κινητικά προϊόντα ενώ οι ζεόλιθοι μεγάλης πυκνότητας είναι θερμοδυναμικά προϊόντα [338, 444]. Επειδή η χαμηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης ευνοεί την εμφάνιση κινητικών (ή μετασταθερών) προϊόντων, φαίνεται ότι η μέθοδος χαμηλής θερμοκρασίας είναι καλύτερη για τη σύνθεση των ζεόλιθων ανοικτής δομής [305].

Η δομή ενός ζεόλιθου είναι στην πραγματικότητα αυτή του δικτύου T - ατόμων. Ο σχηματισμός ενός ζεόλιθου μπορεί να θεωρηθεί σαν μια διεργασία αναδιάταξης των T - ατόμων από τη δομική διάταξη των αντιδρώντων σε αυτή του ζεόλιθου [305]. Κατά το σχηματισμό του ζεόλιθου πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η θραύση και ο ανασχηματισμός που παρατηρείται στις γέφυρες T - O - T. Μεταξύ των δύο αυτών διεργασιών δημιουργούνται ορισμένα ενδιάμεσα σωματίδια. Επειδή οι γέφυρες T - O - T μεταξύ των T - ατόμων είναι συνήθως σχετικά σταθερές, απαιτείται υψηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης για να ξεπεραστεί το ενεργειακό εμπόδιο. Η παρουσία κατάλληλου διαλύτη μπορεί να σταθεροποιήσει και να καταλύσει το σχηματισμό των ενδιάμεσων. Πράγματι, η παραγωγή ζεόλιθων μέσω αντιδράσεων στερεού - στερεού ήτοι σύνθεσης ξηράς οδού [102] λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, τυπικά στους ~ 800 °C. Η κρυστάλλωση μέσω

αντίδρασης υγρού - στερεού ήτοι σύνθεσης υγρής οδού, όπως η υδροθερμική σύνθεση γίνεται συνήθως κάτω από τους 200 °C [102 - 103]. Στη σύνθεση υγρής οδού τα ενδιάμεσα μπορούν να σταθεροποιηθούν περαιτέρω μέσω σχηματισμού 'συμπλόκων ιόντων' με ιόντα OH^- , F^- [203, 279]. Κατόπιν αυτού η θερμοκρασία κρυστάλλωσης μπορεί να μειωθεί περαιτέρω.

Ανάμεσα στις συνθέσεις υγρής οδού υπάρχουν δύο κύρια συστήματα διαλυτών τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ζεόλιθων, δηλ. τα υδατικά και τα μη υδατικά συστήματα. Στην υδροθερμική σύνθεση, το νερό χρησιμοποιείται σαν διαλύτης σε μεγάλη περίσσεια σε σύγκριση με τα άλλα συστατικά και το σύστημα είναι συνεπώς πλούσιο σε νερό. Διάφορα οργανικά πρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην υδροθερμική σύνθεση πολλών ζεόλιθων. Συνήθως όμως αυτά θεωρούνται σαν τέκτονες δομής ή αντιδραστήρια και όχι σαν (δευτερεύοντες) διαλύτες λόγω της μικρής τους ποσότητας. Σε μη υδατικές συνθέσεις (προαναφερθείσες από τους Babby και Dale [449]), σύμφωνα με την έννοια του όρου το σύστημα είναι ελεύθερο νερού. Αλλά στις περισσότερες αναφερθείσες μη υδατικές συνθέσεις [328,450] μια μικρή ποσότητα νερού (χαρακτηριζόμενη σαν αντιδραστήριο) παρευρίσκονταν. Φαίνεται ότι στην πραγματικότητα υπάρχει μια τάση να κατατάσσονται τα συστήματα σύνθεσης σε υδροθερμικά και μη υδατικά. Σαν αποτέλεσμα η επίδραση του νερού στα ονομαζόμενα μη υδατικά συστήματα έχει αγνοηθεί σημαντικά.

Στην υδροθερμική σύνθεση το νερό δρα όχι μόνο σαν διαλύτης αλλά και σαν σταθεροποιητής καταλαμβάνοντας τους χώρους των πόρων εντός του ζεολιθικού πλέγματος [102 - 103]. Ο ρόλος της δομής του νερού στο να καθοδηγεί τη σύνθεση ανοικτών ζεολιθικών πλεγμάτων έχει υποδειχθεί από το Belon [451]. Αυτός πρότεινε ότι το δωδεκαεδρικό μόριο της ένωσης έγκλισης $\text{H}_2\text{O} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ είναι ο πυρήνας για το σχηματισμό των A και X ζεόλιθων. Η παρουσία της δωδεκαεδρικής δομής του νερού $[\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ στο μεγάλο α κλωβό του ενυδατωμένου NaA έχει επιβεβαιωθεί από το Gramlich και το Meier [452]. Η συνεισφορά του νερού σαν σταθεροποιητή στο σχηματισμό ζεολιθικής δομής είναι αυτή της 'κορεσμένης κατάστασης' στα υδροθερμικά συστήματα και δε μπορεί να ρυθμιστεί λόγω της περίσσειάς του [329]. Με τη χρήση άλλου διαλύτη όμως γίνεται δυνατή η μεταβολή της περιεκτικότητας νερού σε ένα μεγάλο εύρος [328 - 329]. Ελέγχοντας τη συνεισφορά του νερού με αυτόν τον τρόπο μπορούν να δημιουργηθούν καινούργιες δυνατότητες στη σύνθεση ζεόλιθων. Για παράδειγμα, ο έλεγχος της δομής από τα κατιόντα των αλκαλίων έχει ήδη τεκμηριωθεί. Στα υδροθερμικά συστήματα τα κατιόντα αυτά ενυδατώνονται πλήρως λόγω της διαθεσιμότητας των μορίων νερού. Όταν ένα ελεγχόμενο μικρό ποσό νερού προστίθεται σε ένα μη υδατικό σύστημα

διαλύτη σχηματίζονται διάφορες ποσότητες μερικώς ενυδατωμένων κατιόντων. Τα μερικώς ενυδατωμένα κατιόντα μπορούν να επιδιαλυτοποιηθούν επίσης από μόρια του διαλύτη. Συνεπώς το γεωμετρικό σχήμα, το μέγεθος και οι χημικές ιδιότητες μπορούν να είναι διαφορετικά. Γίνεται αντιληπτό, λοιπόν, ότι αυτό θα αλλάξει τις ιδιότητες ελέγχου της δομής που έχουν αυτά τα κατιόντα.

Βάσει αυτής της στρατηγικής αναπτύχθηκε ένα καινούργιο σύστημα σύνθεσης στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν ένας μη υδατικός διαλύτης (γλυκερόλη στο παρόν στάδιο) και ελεγχόμενες μικρές ποσότητες νερού [305]. Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι ο ωμέγα ζεόλιθος καθαρής φάσεως [305,329] και ο ζεόλιθος τύπου οφρετίτη [330] μπορούν να συντεθούν με τέτοιου τύπου συστήματα χωρίς τη χρήση ιόντων TMA και άλλα οργανικά δομοτεκτονικά μόρια που περιέχουν άζωτο. Οι Kuregman και συνεργάτες [328] ανέφεραν πρόσφατα μια μέθοδο για τη σύνθεση πολύ μεγάλων ζεολιθικών κρυστάλλων της τάξεως των nm. Στη μέθοδο αυτή οι συγγραφείς ανέφεραν ότι ένα πολύ μικρό ποσό νερού ήταν ένας σημαντικός παράγοντας και έπρεπε να ελεγχθεί προσεκτικά. Φαίνεται ότι τα συστήματα σύνθεσης αυτού του τύπου (μη υδατικός διαλύτης με ελεγχόμενο μικρό ποσό νερού) έχουν γίνει ένας χρήσιμος δίαυλος για τη σύνθεση ζεολιθικών υλικών.

Οι μελέτες μας επί του θέματος παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό καθώς και στα επόμενα τρία κεφάλαια της διατριβής. Ο στόχος είναι (i) να εκμεταλλευτούμε τις δυνατότητες του νέου συστήματος σύνθεσης μεταβάλλοντας ορισμένους από τους παράγοντες σύνθεσης συμπεριλαμβανομένης και της περιεκτικότητας νερού, του λόγου Si / Al, της αλκαλικότητας, της αναλογίας των κατιόντων, του δευτερεύοντος μη υδατικού διαλύτη, της ποσότητας της πηγής πυρήνωσης τύπου Na και K, της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και του χρόνου κρυστάλλωσης, (ii) να βελτιστοποιήσουμε τις καινούργιες μεθόδους σύνθεσης μερικών σημαντικών ζεόλιθων (iii) να χαρακτηρίσουμε τα συντεθέντα ζεολιθικά υλικά και ιδιαίτερα κάποιους σημαντικούς ζεόλιθους και (iv) να ερμηνεύσουμε τα δεδομένα που προκύπτουν από τη μελέτη.

V.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

V.2.1. Σύνθεση

Ελεύθερη νερού αργιλιοπυριτική (ΕΝΑΠ) γλυκεροπηκτική [305]: παρασκευάστηκε ως ακολούθως: (i) 8.29 g αργιλικού νατρίου (BDH, 54.2 % κ.β. Al_2O_3 , 38.5 % κ.β. Na_2O) προστέθηκαν σε 405.0 g γλυκερόλης (Unichema Chemie GmbH, 99.9 %) εντός ποτηριού ζέσεως 500 ml στους ~ 180 °C υπό ανάδευση. Εκδιώχθηκαν οι

υδρατμοί και ελήφθη ένα αιώρημα. (ii) 31.49 g υδροξειδίου του νατρίου σε παστίλιες (Merck, > 99.0 % κ.β., θεωρούμενο ως 100 %) προστέθηκαν στο μίγμα στους ~ 180 °C και υπό ανάδευση. Παρατηρήθηκε βίαιη εξάτμιση στην αρχή και σύντομα σχηματίστηκε ένα καθαρό (ελαφρώς κίτρινο) διάλυμα. (iii) Το θερμό διάλυμα αφέθηκε να ψυχθεί και διατηρήθηκε στους ~ 120 °C. (iv) 39.63 g ιζηματοειδούς διοξειδίου του πυριτίου (Merck, extra pure, 92.8 % κ.β. SiO₂) προστέθηκαν σταδιακά στο διάλυμα υπό αργή ανάδευση. (v) Ελήφθη τελικά μετά πάροδο 25 λεπτών υπό ανάδευση ένα ομογενές ελεύθερο νερού παχύρρευστο μίγμα που έμοιαζε με πηκτοειδές ιξώδες μίγμα σύστασης (10.0 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη). Αυτή η σύνθεση της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής θεωρείται σαν πρότυπη και ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτές με διαφορετικές συστάσεις παρασκευάστηκαν κατά παρόμοιο τρόπο αν δεν αναφέρεται διαφορετικά.

Μίγμα σύνθεσης με προσθήκη νερού: παρασκευάστηκε στους ~ 50 °C με προσθήκη 27.00 g απεσταγμένου νερού σε 200.0g της πρόσφατα παρασκευασθείσης ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής υπό συνεχή ανάδευση με το χέρι. Ο λόγος μάζας μεταξύ του νερού και της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής είναι 13.5 : 100. Ο λόγος μάζας αυτός θεωρείται σαν ο "πρότυπος λόγος" μάζας και το μίγμα έχει μοριακή σύσταση 10.0 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη - 81.2 H₂O. Η περιεκτικότητα σε νερό, $w_{\text{ύδατος}}/100 \times (w_{\text{ύδατος}} + w_{\text{ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής}})$ στο πρότυπο μίγμα σύνθεσης είναι 11.0 %. Τα μίγματα σύνθεσης με άλλους λόγους μάζας ή περιεκτικότητας νερού παρασκευάστηκαν όμοια.

Μίγμα σύνθεσης με προσθήκη ενός προσθέτου όπως το άλας KCl: παρασκευάστηκε με ανάμιξη του διαλύματος του αλάτος με πρόσφατα παρασκευασμένη ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή. Συνήθως ο λόγος μάζας μεταξύ του ισοδύναμου νερού και του ελεύθερου νερού Α/Δ ήταν 13.5 : 100 παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν και άλλοι λόγοι μάζας. Τα ποσά των προστεθέντων αλάτων εκφράστηκαν σαν επιπλέον όροι στον εμπειρικό τύπο του μίγματος σύνθεσης.

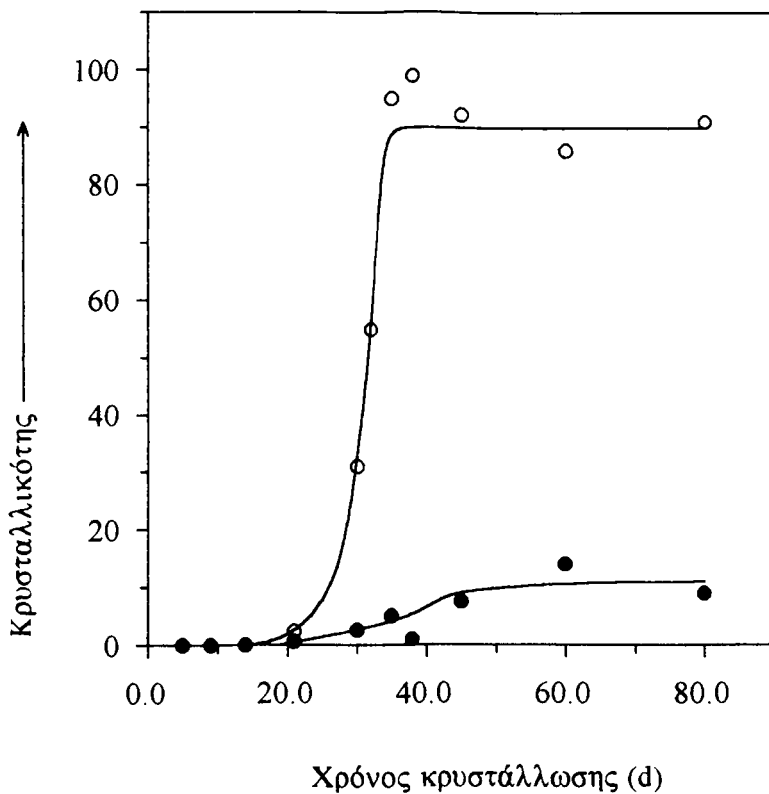
Μίγμα σύνθεσης με προσθήκη άλλου οργανικού διαλύτη: παρασκευάστηκε με ανάμιξη ενός δευτερεύοντος διαλύτη νερού και πρόσφατα παρασκευασθέντος ελεύθερου νερού αργιλιοπυριτικού Α/Δ γλυκερόλης. Τα ποσά του δευτερεύοντος διαλύτη και του νερού εκφράστηκαν σαν δύο ξεχωριστοί όροι στον εμπειρικό τύπο του μίγματος σύνθεσης.

Η κρυστάλλωση έλαβε χώρα σε σφραγισμένους αντιδραστήρες από ανοξείδωτο ατσάλι (~ 20.0 g μίγματος σύνθεσης εντός αντιδραστήρα ~ 40 ml) στους 120 ± 2 °C, χωρίς ανάδευση και κάτω από αυτογενή πίεση. Μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο κρυστάλλωσης ο αντιδραστήρας απομακρύνθηκε από το φούρνο. Το προϊόν που συχνά παρατηρήθηκε κατά τη διακοπή της κρυστάλλωσης

ήταν ένα ελαφρώς κίτρινο διαυγές διάλυμα πάνω από έναν λευκό πολτό. Τα στερεά προϊόντα ανακτήθηκαν από το μίγμα κρυστάλλωσης με διήθηση, εκπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό (μέχρις ότου $\text{pH} \sim 10$) και ξηράθηκαν στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ για μια μέρα. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης και άλλες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Τα στερεά προϊόντα συλλέχθηκαν με τον ίδιο τρόπο.

V.2.2. Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι

Οι φυσικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση των συντεθέντων ζεόλιθων και οι μέθοδοι για τη χημική ανάλυση περιγράφονται στο κεφάλαιο II.



Εικόνα V.1. Καμπύλες κρυστάλλωσης για πρότυπο μίγμα σύνθεσης ($10.0\text{ Na}_2\text{O} - 1.00\text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.9\text{ SiO}_2 - 100.0\text{ γλυκερόλη} - 81.2\text{ H}_2\text{O}$) στους $120\text{ }^\circ\text{C}$.

V.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Έγινε προσπάθεια να συντεθούν ζεόλιθοι με το καινούργιο σύστημα μεταβάλλοντας τις συνθήκες της σύνθεσης (θερμοκρασία κρυστάλλωσης και χρόνος κρυστάλλωσης) και ελήφθη υπ' όψη η περιεκτικότητα νερού των μιγμάτων

Πίνακας V.1.

Επίδραση της περιεκτικότητας νερού στο μίγμα σύνθεσης και των συνθηκών κρυστάλλωσης επί της απόδοσης, του λόγου Si / Al και στην εμφανιζόμενη κρυσταλλική φάση ορισμένων τυπικών προϊόντων.

Δείγμα	H ₂ O(α)	Te.(β)	Ti.(β)	Απόδοση(γ)	Si/Al	Φάσεις με XRD(δ)
	wt%	°C	ημέρες	%		
1	0.0	180	10	(ε)	-	Άμορφο
2	0.0	150	20	(ε)	-	Άμορφο
3	0.0	120	80	(ε)	5.3	Άμορφο
4	5.36	120	21	(ε)	3.0	Άμορφο
5	5.36	120	80	4.9	2.9	Άμορφο
6	10.0	120	21	5.2	3.3	Άμορφο
7	10.0	120	45	5.5	3.7	~6% MAZ
8	13.5	120	21	5.0	3.3	~5% MAZ
9	13.5	120	38	4.8	3.6	~100% MAZ
10	13.5	120	45	4.8	3.6	~92% MAZ + ~8% ANA
11	13.5	120	80	5.1	3.7	~91% MAZ + ~9% ANA
12	20.0	120	21	6.1	3.1	~6% MAZ + ~61% ANA
13	20.0	120	45	5.6	3.2	~20% MAZ + ~80% ANA
14	50.0	120	21	5.1	3.4	~2% MAZ + ~95% ANA
15	50.0	120	45	4.9	3.0	~100% ANA
16	100.0	120	21	4.0	2.8	~100% ANA
17	100.0	120	45	4.8	2.8	~100% ANA

(α) λόγος μάζας μεταξύ προστεθέντος νερού και ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτής (10.0 Na₂O - 1.0 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη), βάρος (νερού) / βάρος (ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτής) x 100.

(β) θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Te) και χρόνος κρυστάλλωσης (Ti).

(γ) βασισμένη στο λόγο μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτής.

(δ) τα αρχικά ANA σημαίνουν φάση αναλίσμη και τα αρχικά MAZ σημαίνουν φάση ωμέγα.

(ε) το στερεό προϊόν δεν εκπλύθηκε καλά και συλλέχθηκε μόνο μερικά διότι η διήθηση των πηκτόμορφων προϊόντων αποδείχθηκε πολύ δύσκολη.

σύνθεσης. Κατόπιν εξετάστηκαν οι επιδράσεις διαφόρων προσθέτων που περιλάμβαναν ορισμένα ανόργανα / οργανικά κατιόντα και οργανικούς διαλύτες. Μελετήθηκαν επίσης η μεταβολή της αλκαλικότητας και του λόγου Si / Al των μιγμάτων σύνθεσης.

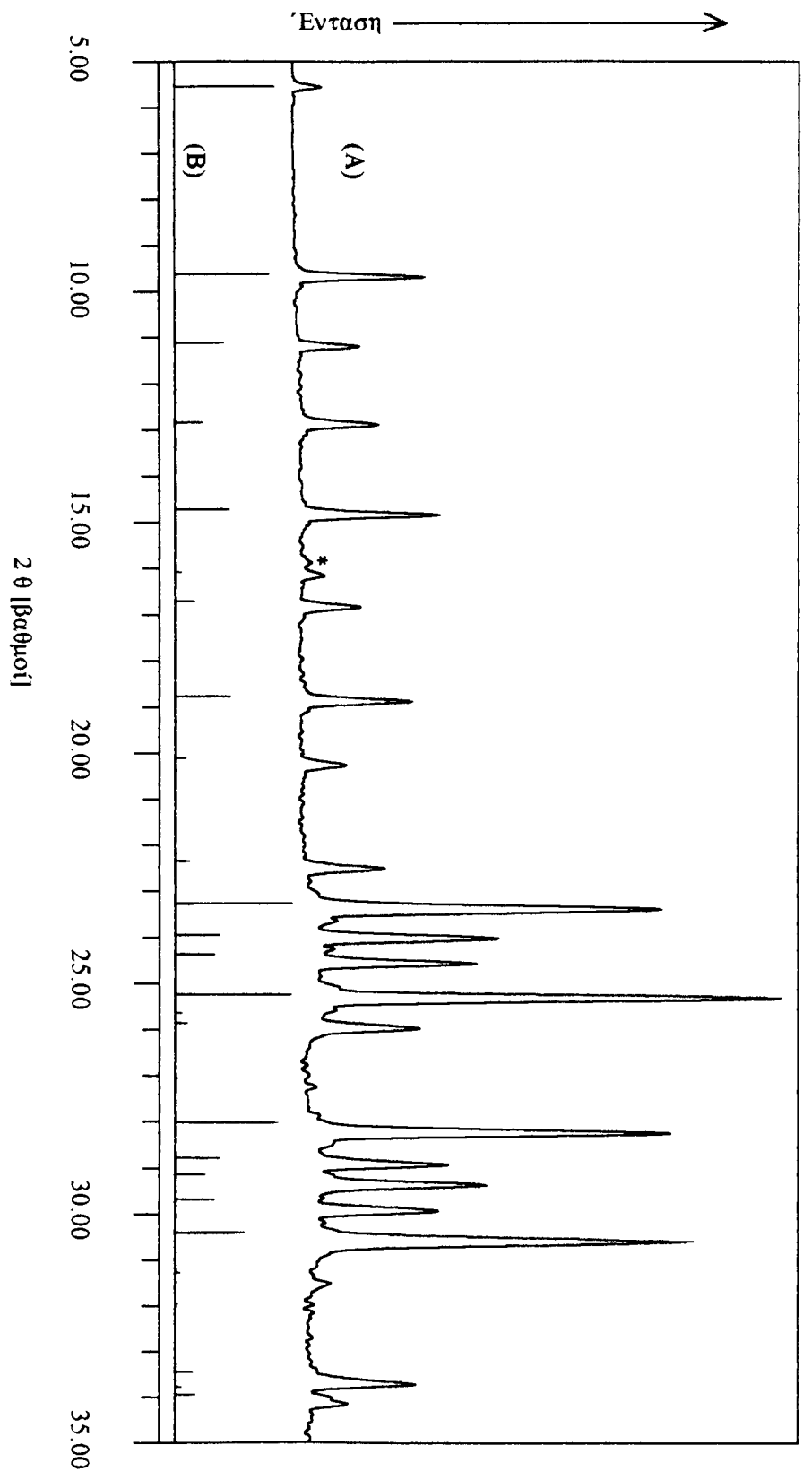
V.3.1. Περιεκτικότητα νερού και θερμοκρασία κρυστάλλωσης

Όταν δεν προστέθηκε νερό στην ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική δε σχηματίστηκαν κρυσταλλικές φάσεις σε θερμοκρασίες κρυστάλλωσης 120, 150 και 180 °C εντός ορισμένου χρόνου, βλ. πίνακα V.1. Με αύξηση του λόγου μάζας του νερού προς την μάζα της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτικής σύνθεσης σε σταθερή θερμοκρασία κρυστάλλωσης 120 °C άρχισαν να εμφανίζονται στο προϊόν ορισμένες κρυσταλλικές φάσεις. Η επίδραση της περιεκτικότητας νερού του μίγματος σύνθεσης επί των προκύπτουσών κρυσταλλικών φάσεων (πίνακας V.1) έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: (i) όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος μάζας του νερού προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική τόσο ταχύτερη είναι η κρυστάλλωση και (ii) η αύξηση του λόγου μάζας από 13.5 % σε 100 % μετέτρεψε τις προκύπτουσες κρυσταλλικές φάσεις από κυρίως ωμέγα σε αναλσίμη. Φαίνεται ότι ωμέγα ζεόλιθος υψηλής κρυσταλλικότητας (συχνά με λίγο συγκρυσταλλωμένο αναλσίμη) μπορεί να ληφθεί μόνο εντός ενός περιορισμένου εύρους λόγου μάζας νερού προς ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική.

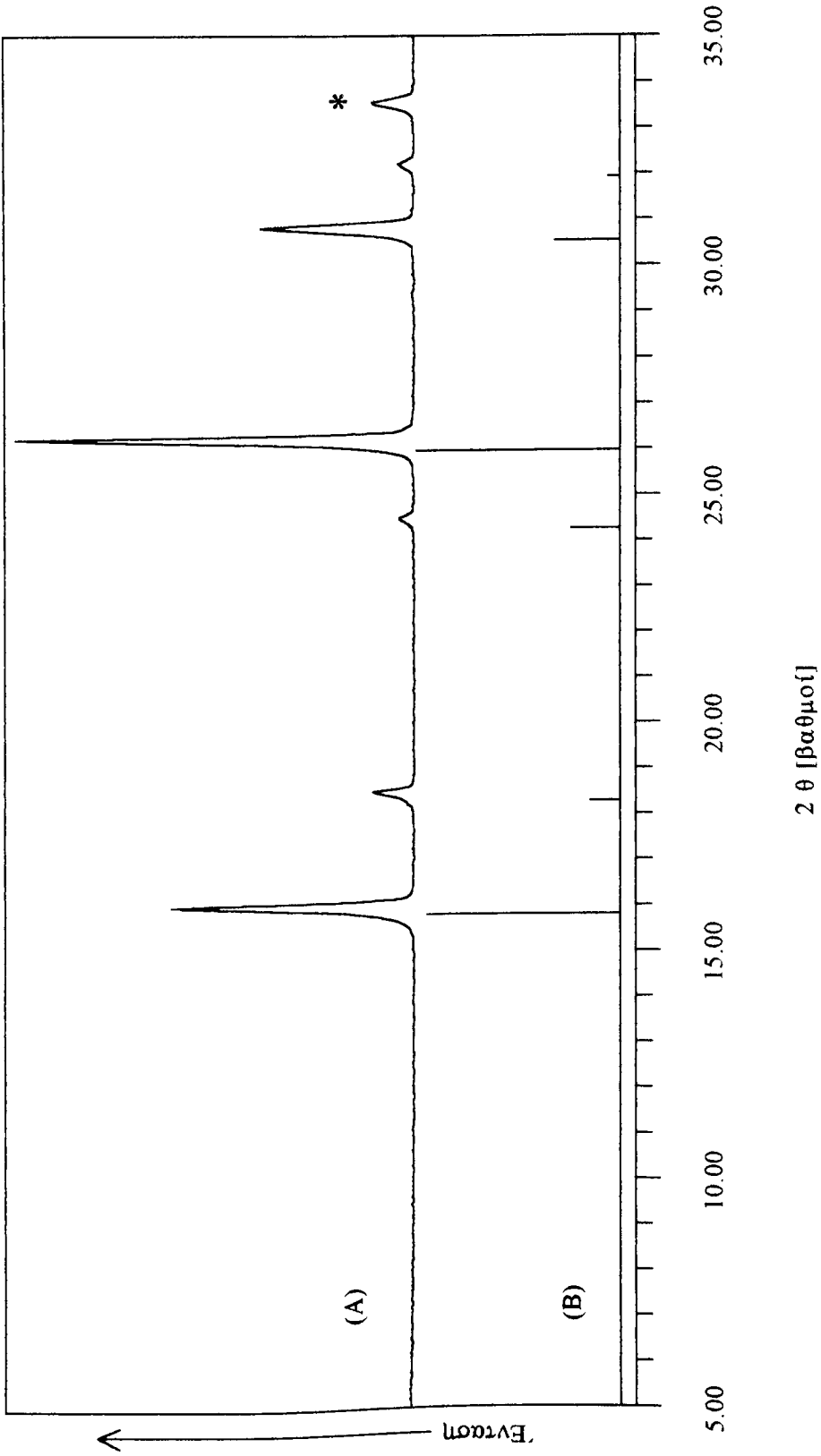
Η πορεία κρυστάλλωσης παρακολούθηθηκε σε σταθερό λόγο μάζας και θερμοκρασία κρυστάλλωσης (120 °C), βλ. εικόνα V.1. Αμφότερες οι φάσεις ωμέγα και αναλσίμη εμφανίστηκαν μετά από 15 έως 20 ημέρες κρυστάλλωση. Κατόπιν η κρυσταλλικότητα του ωμέγα αυξάνει γρήγορα και φθάνει μια μέγιστη τιμή περίπου 90 %. Εν τω μεταξύ ο αναλσίμης αυξάνει επίσης και φθάνει την κρυσταλλικότητα του 10 %. Το γενικό προφίλ της καμπύλης κρυστάλλωσης είναι αναπαραγωγίμο αλλά το αποτέλεσμα μιας μεμονωμένης σύνθεσης είναι λιγότερο επαναλήψιμο. Αυτό φαίνεται από το διασκορπισμό των δεδομένων γύρω από την καμπύλη κρυστάλλωσης στην εικόνα V.1. Φαίνεται ότι υπό τις δεδομένες συνθήκες η σύνθεση υπόκειται στην επίδραση ορισμένων αγνώστων παραγόντων.

V.3.2. XRD, NMR, SEM και IR των συντεθέντων ζεόλιθων

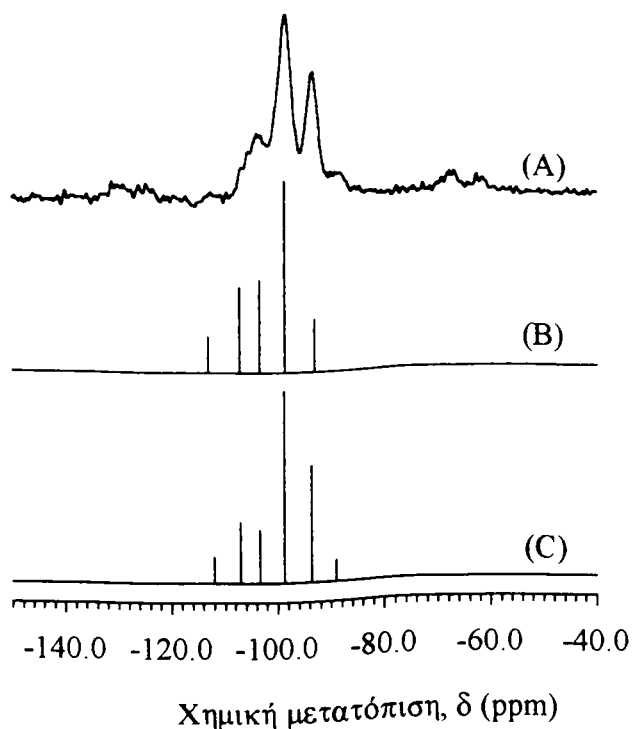
Το ακτινογράφημα σκόνης XRD ενός πλήρως κρυσταλλομένου ωμέγα προϊόντος (δείγμα 9 στον πίνακα V.1) φαίνεται στην εικόνα V.2. Ο αστερίσκος στην εικόνα δείχνει τη σημαντική κορυφή που οφείλεται στα ίχνη της φάσης αναλσίμη. Εξαιτίας των σχετικά καλά διαχωρισμένων κορυφών στο καταγράφημα σκόνης και της χαμηλής γραμμής βάσεως το δείγμα αυτό του ωμέγα ζεόλιθου θεωρήθηκε ότι είχε κρυσταλλικότητα 100 %. Το ακτινογράφημα σκόνης XRD αυτού του δείγματος



Εικόνα V.2. Τα XRD ακτινογραφήματα σκόνης (A) του νεπού ωμέγα ζεόλιθου (δείγμα 9 στον πίνακα V.1) και (B) του δείγματος αναφοράς [416].



Εικόνα V.3. Τα XRD ακτινογραφήματα σκόνης (A) του ναπού ζεόλιθου αναλίσμη (δείγμα 17 στον πίνακα V.1) και (B) του δείγματος αναφοράς [416].



Εικόνα V.4. Φάσματα NMR ^{29}Si (A) του νωπού ωμέγα της παρούσας εργασίας (Si / Al = 3.6), (B) του ωμέγα αναφοράς (Si / Al = 4.2) και (C) του ωμέγα αναφοράς (Si / Al = 3.1).

Πίνακας V.2.

Χημικές μετατοπίσεις ^{29}Si , (ppm) και σχετικές εντάσεις κορυφών, I, των ωμέγα ζεόλιθων.

Ωμέγα βιβλιογραφίας [453] (Si/Al = 4.2)		Ωμέγα βιβλιογραφίας [454] (Si/Al = 3.1)		Παρούσα εργασία (Si/Al = 3.6) ^γ
-δ (I ^α)	Αντιστοίχιση θέσης ^β	-δ (I) ^α	Αντιστοίχιση θέσης ^β	-δ (I) ^α
		89.1(4.6)	Si ₂ (4Al)+Si ₁ (3Al)	88.3 (4.6)
93.1 (11.3)	Si ₁ (2Al)	93.7 (24.8)	Si ₂ (3Al)+Si ₁ (2Al)	93.4 (32.0)
98.6 (41.5)	Si ₁ (1Al)	98.8 (40.8)	Si ₂ (2Al)+Si ₁ (1Al)	98.4 (47.9)
103.4 (20.1)	Si ₁ (0Al)+Si ₂ (2Al)	103.4 (11.3)	Si ₁ (0Al)	103.8 (15.5)
107.1 (18.5)	Si ₂ (1Al)	107.0 (13.0)	Si ₂ (1Al)	
113.1 (7.8)	Si ₂ (0Al)	112.0 (5.6)	Si ₂ (0Al)	

(α) Η ένταση, I, είναι κανονικοποιημένη.

(β) Τα Si₁(nAl) και Si₂(nAl) δηλώνουν άτομα Si στα δύο διακριτά κρυσταλλογραφικά κέντρα T₁ και T₂ αντίστοιχα.

(γ) Η τιμή ελήφθη από χημική ανάλυση.

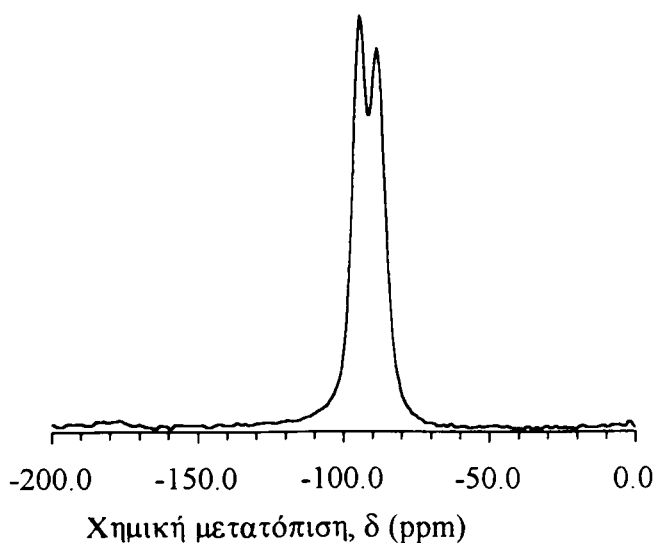
πάρθηκε σαν "πρότυπο" για την εκτίμηση της κρυσταλλικότητας της ωμέγα φάσεως στα άλλα δείγματα. Υπάρχει μια μικρή μετατόπιση των θέσεων στην κλίμακα των γωνιών 2θ μεταξύ των αντιστοιχών κορυφών των δύο ακτινογραφήματων σκόνης XRD στην εικόνα V.2. Αυτό αποδίδεται κυρίως στη διαφορά των λόγων Si / Al του ζεόλιθου αναφοράς (Si / Al = 2.6 [416]) και του νωπού ζεόλιθου (Si / Al = 3.6) αυτής της εργασίας.

Το ακτινογράφημα σκόνης XRD ενός πλήρως κρυσταλλομένου προϊόντος αναλσίμη (δείγμα 17 στον πίνακα V.1) δείχνεται στην εικόνα V.3. Το δείγμα αυτό του αναλσίμη θεωρήθηκε ότι είχε κρυσταλλικότητα 100 %. Η κορυφή που σημειώνεται με αστερίσκο στην εικόνα V.3 δεν είναι παρούσα στην αναφορά [416] η οποία είναι ένα προσομοιωμένο ακτινογράφημα σκόνης XRD. Η κορυφή αυτή, όμως, βρίσκεται συνήθως στο αναφερόμενο ακτινογράφημα σκόνης XRD της φάσης αναλσίμη [103]. Φαίνεται ότι η κορυφή αυτή θα πρέπει να αποδοθεί στη φάση αναλσίμη. Αλλά ο λόγος της απουσίας της στο προσομοιωμένο ακτινογράφημα σκόνης XRD δεν είναι ξεκάθαρος. Το ακτινογράφημα σκόνης XRD αυτού του δείγματος θεωρήθηκε σαν "πρότυπο" για την εκτίμηση της κρυσταλλικότητας της φάσης αναλσίμη άλλων δειγμάτων. Υπάρχει μια μικρή μετατόπιση των θέσεων στην κλίμακα γωνιών 2θ μεταξύ των αντιστοιχών κορυφών στα δύο καταγραφίματα XRD της εικόνας V.3. Ομοίως όπως και στην περίπτωση του ωμέγα ζεόλιθου αυτό αποδίδεται στη διαφορά του λόγου Si / Al μεταξύ του ζεόλιθου αναφοράς (Si / Al = 2.0 [416]) και του νωπού ζεόλιθου σε αυτή την εργασία (Si / Al = 2.8).

Υπάρχουν μόνο λίγες κορυφές στο ακτινογράφημα σκόνης XRD της φάσης αναλσίμη. Οι περισσότερες από αυτές αλληλοεπικαλύπτονται με αυτές του ακτινογραφήματος σκόνης XRD του ωμέγα σε μία περιοχή της κλίμακας γωνιών δύο θήτα από 5 έως 35 μοίρες. Αν η φάση αναλσίμη είναι σημαντικά λιγότερη από την ωμέγα φάση σε ένα δείγμα δύο φάσεων οι περισσότερες από τις κορυφές του καταγραφίματος σκόνης XRD που ανήκουν στον αναλσίμη μπορούν να είναι κρυμμένες στις γειτονικές κορυφές που ανήκουν στην ωμέγα φάση. Εν μέρει εξαιτίας αυτού του λόγου τα μικρά ποσά της φάσης αναλσίμη στα δείγματα (εικόνα V.1) δεν έχουν αναγνωριστεί στην δημοσίευση [305].

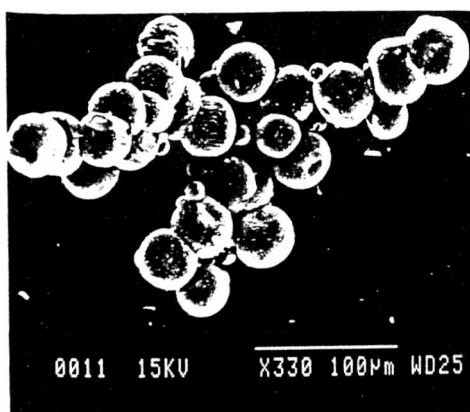
Τα φάσματα ^{29}Si MAS NMR του νωπού ωμέγα ζεόλιθου φαίνονται στην εικόνα V.4. Οι χημικές μετατοπίσεις των διαφόρων κέντρων Si βρίσκονται σε συμφωνία με τις αναφερθείσες τιμές στη βιβλιογραφία [253], βλ. εικόνα V.4 και πίνακα V.2. Αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία της ωμέγα δομής. Υπάρχουν δύο είδη μη ισοδύναμων T κέντρων στη δομή του ωμέγα ζεόλιθου (MAZ) [55] που είναι τα $24 T_1$ κέντρα ανά μοναδιαία κυψελίδα εντοπιζόμενα στους τετραμελείς δακτυλίους και τα $24 T_2$ κέντρα ανά μοναδιαία κυψελίδα εντοπιζόμενα στους εξαμελείς δακτυλίους.

Κατόπιν προκύπτει το πρόβλημα των αλληλοεπικαλυπτόμενων κορυφών που προέρχονται από τα διαφορετικά κέντρα Si. Αυτό καθιστά δύσκολη την αντιστοίχιση των κορυφών. Όμως τα φάσματα ^{29}Si MAS NMR του ωμέγα δίνονται στη βιβλιογραφία (εικόνα V.4) και οι αντιστοιχίσεις των κορυφών είναι γνωστές (πίνακας V.2). Η μετατόπιση που οφείλεται στη μη ισοδυναμία των κέντρων στον ωμέγα είναι περίπου 8.5 ppm [453, 455 - 458]. Αυτή η διασπορά είναι μεγαλύτερη από αυτή που οφείλεται στην αντικατάσταση του πυριτίου από το αργίλιο και συνεπώς προκύπτουν πολύπλοκα φάσματα στην περίπτωση του ωμέγα ζεόλιθου με χαμηλούς λόγους Si / Al. Εξαιτίας της ύπαρξης μη ισοδύναμων T κέντρων, οι λόγοι Si / Al των ωμέγα δειγμάτων δε μπορούν να υπολογιστούν εύκολα από τα δεδομένα NMR. Πάραυτα οι σχετικές εντάσεις των κορυφών που σχετίζονται με το λόγο Si / Al του νωπού ωμέγα είναι λογικές σε σύγκριση με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (βλ. εικόνα V.4 και πίνακα V.2).

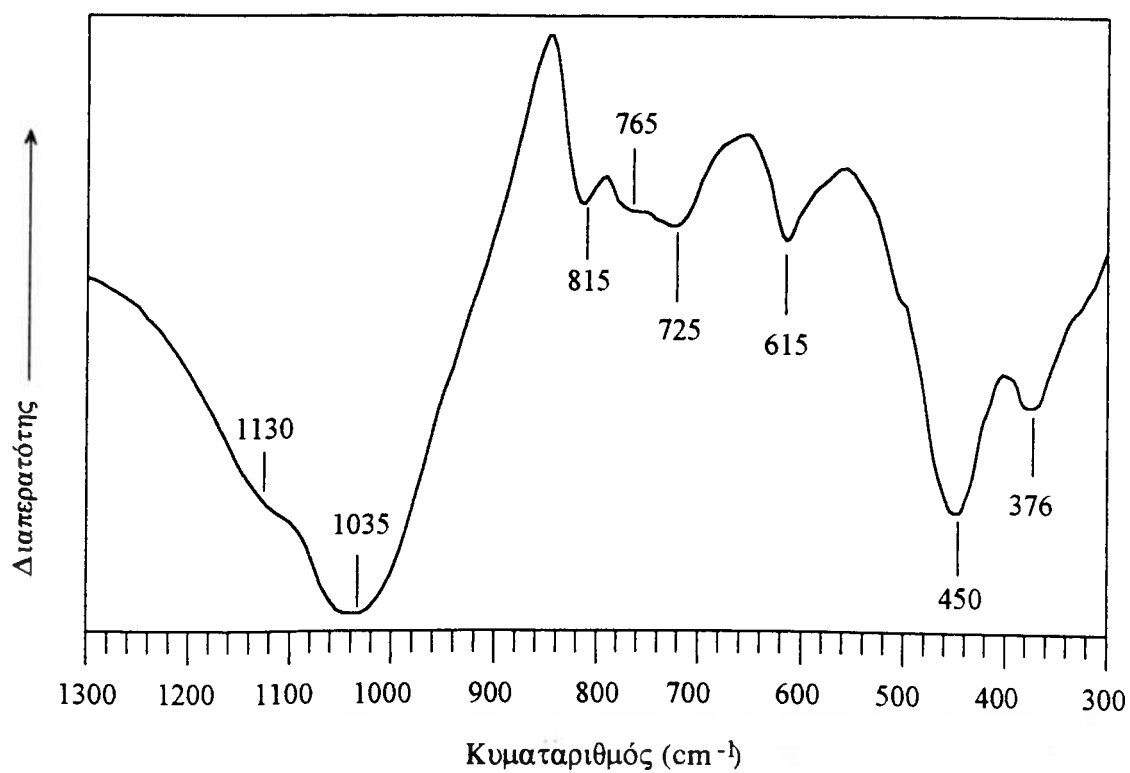


Εικόνα V.5. Φάσματα ^{27}Al MAS NMR του νωπού ωμέγα.

Τα φάσματα ^{27}Al MAS NMR του νωπού ωμέγα δείχνονται στην εικόνα V.5. Υπάρχουν δύο ξεχωριστές κορυφές σχεδόν ίσης έντασης παρόλο που ο αναμενόμενος λόγος (στο λόγο τυχαίας κατανομής δύο μη ισοδύναμων T κέντρων) είναι 2:1 (από 24 T_1 κέντρα σε 12 T_2 κέντρα) σύμφωνα με τη δομή μοναδιαίας κυψελίδας αυτού του ζεόλιθου. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι κατά την κρυστάλλωση του ζεόλιθου τα άτομα Al μπορούν να καταλάβουν και τα δύο είδη μη ισοδύναμων T κέντρων αλλά με ελαφρώς μεγαλύτερη προτίμηση για τα T_2 κέντρα που εντοπίζονται στους εξαμελείς δακτυλίους. Στον TMA - ωμέγα ζεόλιθο έχει



Εικόνα V.6. SEM του νωπού ωμέγα.



Εικόνα V.7. IR του νωπού ωμέγα.

αναφερθεί από άλλους ερευνητές μια μικρότερη έκταση προτιμώμενης κατανομής ατόμων Al μεταξύ των δύο μη ισοδύναμων T - θέσεων (όπως 1.6 : 1 [453] και 1.4 : 1 [458]). Θα ήταν ενδιαφέρον να διευκρινιστεί ποιος είναι ο μηχανισμός που οδηγεί σε αυτή την προτιμώμενη κατανομή αντί της τυχαίας κατανομής και ιδιαίτερα γιατί αυτή η προτιμώμενη κατανομή ενισχύεται στο σύστημα σύνθεσης της παρούσας εργασίας. Για να απαντηθούν αυτές οι ερωτήσεις σίγουρα απαιτούνται περισσότερες μελέτες του συστήματος σύνθεσης και ανάλυσης της δομής.

Η φωτογραφία της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του προϊόντος (δείγμα 9 στον πίνακα V.1) παρουσιάζεται στην εικόνα V.6. Μπορεί να φανεί ότι το προϊόν είναι ελεύθερο άμορφων φάσεων και η μορφολογία του φαίνεται να είναι αυτή των σφαιρικών συσσωρευμάτων διαμέτρου 30 - 40 μm . Αυτό επιβεβαιώνει το αρχικό συμπέρασμα ότι το δείγμα αυτό είναι ένα πλήρως κρυσταλλωμένο προϊόν.

Τα φάσματα IR του νωπού ωμέγα ζεόλιθου (εικόνα V.7) δείχνουν τις ίδιες χαρακτηριστικές ταινίες στην περιοχή των $1300 - 300 \text{ cm}^{-1}$ όπως και ο ωμέγα ζεόλιθος παρουσία ιόντων TMA [213]. Στην εικόνα V.7, οι ταινίες στα 376 cm^{-1} αντιστοιχούν στο άνοιγμα των πόρων, οι ταινίες στα 450 cm^{-1} στην κάμψη T - O, οι ταινίες στα 615 cm^{-1} στο διπλό δακτύλιο, οι ταινίες στα 725 και 815 cm^{-1} στις συμμετρικές δονήσεις τάσεως και οι ταινίες στα 1035 και 1130 cm^{-1} στις ασύμμετρες δονήσεις τάσεως.

V.3.3. Χημική σύσταση και κατά BET ειδική επιφάνεια του νωπού ωμέγα

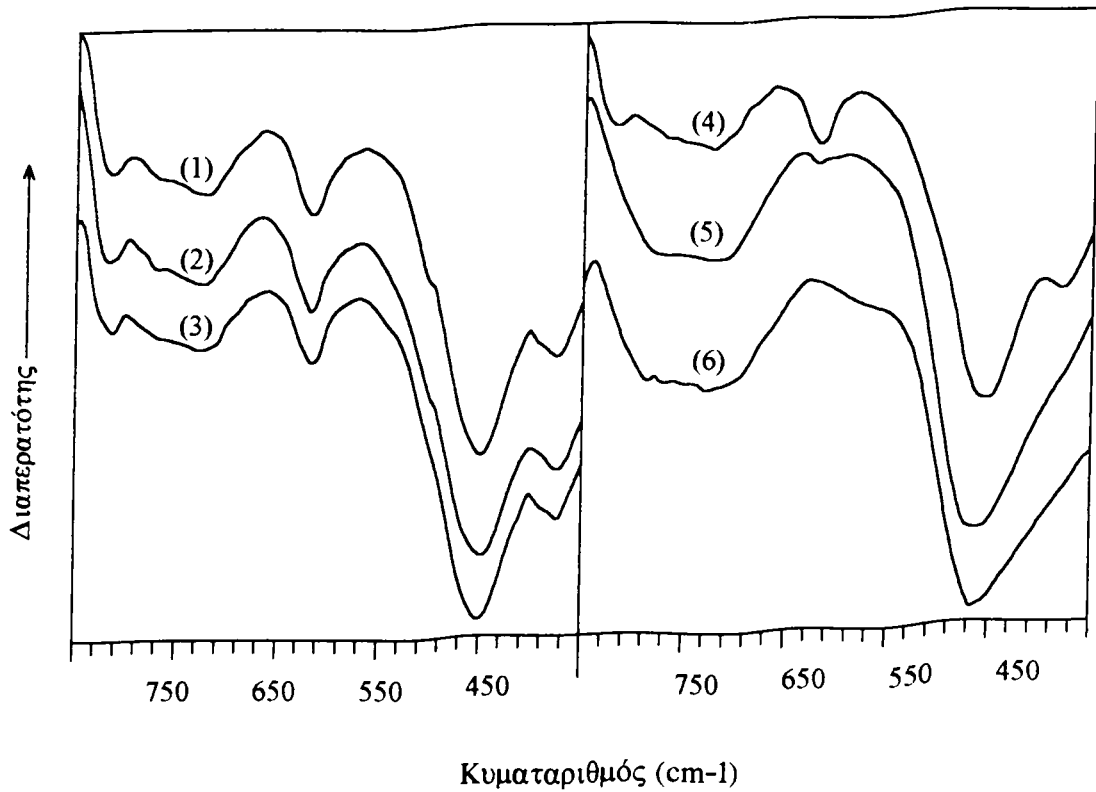
Η χημική σύσταση του νωπού ωμέγα ζεόλιθου (δείγμα 9 στον πίνακα V.1) δίνεται σε % κ.β. ως εξής: 58.1 % SiO_2 , 13.8 % Al_2O_3 , 9.2 % Na_2O , 11.0 % H_2O και 7.5 % οργανικά συστατικά. Η % ανάκτηση του SiO_2 είναι 46.5 % και του Al_2O_3 60.2 %. Ο μοριακός λόγος $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ είναι 7.2 και ο λόγος $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 1.10. Παρατηρήθηκε ότι ο μοριακός λόγος $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ήταν υψηλότερος από την αναμενόμενη μοναδιαία τιμή, 1.00. Με λειοτριβίση και έκπλυση του προϊόντος με θερμό νερό, 0.8 % κ.β. του Na_2O απομακρύνθηκε από το προϊόν και ο μοριακός λόγος $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ στο επανεκπλυθέν προϊόν έγινε 1.00. Στο επανεκπλυθέν προϊόν βρέθηκαν 12.0 % κ.β. του H_2O και 5.5 % κ.β. των οργανικών σωματιδίων. Αυτό μπορεί να υπονοεί ότι παγιδεύονται στα συσσωματώματα ορισμένα ιόντα νατρίου που δε δρουν σαν αντισταθμιστικά ιόντα για το ζεολιθικό πλέγμα και δε μπορούν να εκπλυθούν εύκολα πριν τη θραύση της κοκκώδους σκόνης του ωμέγα ζεόλιθου, ήτοι μερικά οργανικά συστατικά απομακρύνονται επίσης κατά την επανέκπλυση του προϊόντος ή ακόμη ότι μόρια νερού αντικαθιστούν ορισμένα οργανικά συστατικά εντός των πόρων.

Η BET ειδική επιφάνεια του προϊόντος (μετά τη λειοτριβίση αλλά πριν την έκπλυση) είναι $150 \text{ m}^2 / \text{g}$. Μετά την πύρωση του προϊόντος στους $450 \text{ }^\circ\text{C}$ για μία ώρα το δείγμα φαίνεται να έχει ένα βαθύ φαιό χρώμα και έχει πολύ χαμηλή ειδική επιφάνεια ($13 \text{ m}^2 / \text{g}$) παρόλο που το IR δείχνει ότι η ζεολιθική δομή δεν καταστρέφεται. Υπό τις ίδιες συνθήκες πύρωσης το επανεκπλυθέν προϊόν αποκτά το βαθύ φαιό χρώμα στην αρχή αλλά ξαναγίνεται λευκό γρήγορα. Τα κατεργασμένα δείγματα με αυτόν τον τρόπο έχουν ειδική επιφάνεια $295 \text{ m}^2 / \text{g}$. Αυτό αποδεικνύει ότι μετά την επανέκπλυση και πύρωση του προϊόντος, τα κανάλια των ζεόλιθων είναι ελεύθερα από οργανικά συστατικά και η ειδική επιφάνεια του δείγματος αυξάνει από 150 σε $297 \text{ m}^2 / \text{g}$ (να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία επεξεργασίας του προϊόντος στη διάρκεια των μετρήσεων BET δεν είναι αρκετή ώστε να εκδιώξει τα οργανικά συστατικά). Αν το προϊόν δεν επανεκπλυθεί, τα κανάλια του ζεόλιθου βρίσκονται σχεδόν πλήρως αποφραγμένα μετά την πύρωση. Φαίνεται ότι η παρουσία των επιπλέον ιόντων νατρίου που παγιδεύονται στα συσσωματώματα βοηθά την απόθεση κωκ, πιθανότερα στα σημεία εισόδου των καναλιών του ζεολιθικού δείγματος.

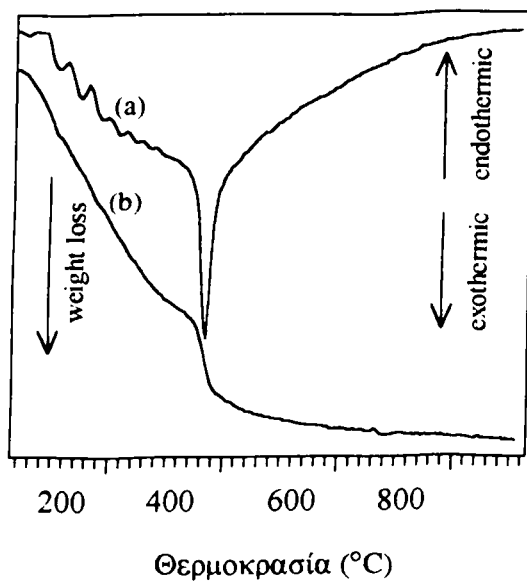
V.3.4. Θερμική ανάλυση και θερμική σταθερότητα του νωπού ωμέγα ζεόλιθου

Η θερμική σταθερότητα του επανεκπλυθέντος ωμέγα ζεόλιθου (δείγμα 9 στον πίνακα V.1) εκτιμήθηκε με τη μέθοδο IR μέσω παρακολούθησης των ταινιών που είναι ευαίσθητες δομής για τα διάφορα πυρωμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες δείγματα, βλ. εικόνα V.8. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ζεολιθική δομή των δειγμάτων καταστρέφεται στους $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$, δηλαδή στην ίδια θερμοκρασία που καταστρέφεται και ο TMA - ωμέγα ζεόλιθος [103, 459] (ωμέγα ζεόλιθος που συντέθηκε παρουσία ιόντων TMA). Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του επανεκπλυθέντος προϊόντος, βλ. εικόνα V.9, δείχνουν ότι: (i) το δείγμα έχει δύο στάδια απώλειας βάρους, ένα από τους 50 έως $330 \text{ }^\circ\text{C}$ πιθανόν εξαιτίας της σταδιακής απώλειας νερού και ένα από τους 330 έως τους $420 \text{ }^\circ\text{C}$ εξαιτίας της απότομης απώλειας των οργανικών συστατικών που σχετίζονται με τη γλυκερόλη, (ii) η καύση των οργανικών συστατικών λαμβάνει χώρα στους $\sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$, γεγονός που αντιστοιχεί στη δεύτερη απώλεια βάρους, (iii) η ενδόθερμη μεταβολή κατά την απώλεια του νερού δεν παρατηρείται και ο λόγος είναι η χαμηλή περιεκτικότητα νερού και η βαθμιαία απώλεια του, η οποία μειώνει την ταχύτητα έκλυσης της θερμότητας που σχετίζεται με τη διεργασία.

Έχει γίνει γνωστό ότι η υψηλή θερμοκρασία ($\sim 560 \text{ }^\circ\text{C}$) που απαιτείται για την εκδιώξη των παγιδευμένων TMA εκτός του ωμέγα ζεόλιθου είναι πιθανόν υπεύθυνη



Εικόνα V.8. Θερμική σταθερότητα του ωμέγα ζεόλιθου (μετά την επανέκπλυση) με παρακολούθηση των IR καταγραφημάτων των δειγμάτων (δείγμα 9 στον πίνακα V.1) μετά από πύρωση στους (1) 500 °C, (2) 600 °C, (3) 650 °C, (4) 700 °C, (5) 750 °C και (6) 800 °C για μία ώρα.



Εικόνα V.9. (α) TG και (β) DTA του νωπού ωμέγα ζεόλιθου (μετά από επανέκπλυση, δείγμα 9 στον πίνακα V.1).

για την καταστροφή μέρους της ζεολιθικής δομής και συνεπώς και της ευθραυστότητας όλης της δομής [460]. Είναι πολύ ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι παρόλο που η θερμοκρασία καύσης των παγιδευμένων οργανικών συστατικών στον ωμέγα ζεόλιθο στην παρούσα εργασία είναι αρκετά χαμηλή, η θερμική σταθερότητα δε δείχνει καμιά διαφορά από αυτή του TMA - ωμέγα ζεόλιθου [460]. Αυτό υποδεικνύει ότι η χαμηλή θερμοκρασία διάσπασης του ωμέγα ζεόλιθου μπορεί να οφείλεται σε άλλους παράγοντες, όπως η ιδιαίτερη τοπολογία του πλέγματος, το κρυσταλλικό μέγεθος και τα ελαττώματα των κρυστάλλων.

V.3.5. Ζεόλιθος ωμέγα και σχετικοί ισότυποι ζεόλιθοι: δομικά χαρακτηριστικά και συμβατικές μέθοδοι σύνθεσης

Η σύνθεση των ζεόλιθων ωμέγα και ZSM - 4 πρωτοαναφέρθηκε το 1968 από τους Flanigen [461] και Ciric [462] αντίστοιχα. Μετά από λίγα χρόνια, το 1972, ανακαλύφθηκε ένας φυσικός ζεόλιθος με καινούργια δομή στο Montbrison του Loire της Γαλλίας και ονομάστηκε μαζίτης [463]. Αυτό είναι το μόνο γνωστό κοίτασμά του. Προφανώς, ο μαζίτης είναι ένας σπάνιος στη φύση ζεόλιθος και ακόμη και στο χώρο που βρέθηκε είναι δύσκολο να συγκεντρωθεί μια σημαντική ποσότητα μαζίτη εξαιτίας των μικρών του κρυστάλλων που είναι διασκορπισμένοι εντός ενός πετρώματος πλούσιου σε οφρετίτη. Όπως ανακαλύφθηκε αργότερα, ο συνθετικός ωμέγα ζεόλιθος και ο ZSM - 4 είχαν κρυσταλλική δομή παρόμοια με αυτή του μαζίτη [464]. Το είδος της δομής αυτών των τριών ζεόλιθων (μαζίτη, ωμέγα και ZSM - 4) είναι γνωστό σαν MAZ [55]. Ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά αυτών των ισοτυπικών ζεόλιθων δίνονται στον πίνακα V.3 και το δομικό πλέγμα τους δείχνεται στην εικόνα V.10. Αυτοί οι μονοδιάστατοι ζεόλιθοι μεγάλων πόρων είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί σαν καταλύτες για την πυρόλυση και υδρογονοπυρόλυση βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου [465] καθώς και για τον πολυμερισμό και ισομερείωση των ολεφινών και την ισομερείωση και τον αναμερισμό των παραφινών [466 - 467].

Στο φυσικό μαζίτη τα κατιόντα νατρίου, καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου είναι τα κατιόντα αντιστάθμισης του φορτίου του ανιονικού αργιλιοπυριτικού σκελετού [103, 463]. Από την άλλη πλευρά, στις συνθέσεις που αναφέρθηκαν για τον ωμέγα και τον ZSM - 4, η παρουσία των κατιόντων TMA είναι απαραίτητη σαν κύριο δομοτεκτονικό κατιόν (όπως και τα κατιόντα νατρίου). Τα επόμενα χρόνια αναφέρθηκαν πολλές μελέτες σύνθεσης των ωμέγα και ZSM - 4 [263, 459 - 460, 468 - 471]. Παρ' όλο που η χρήση κατιόντων TMA μπορεί να μειωθεί σημαντικά [459] ή να αντικατασταθεί από άλλα οργανικά κατιόντα που περιέχουν άζωτο [472], μέχρι

Πίνακας V.3.

Μερικά δομικά χαρακτηριστικά ορισμένων ζεόλιθων που συντέθηκαν με το νέο σύστημα.

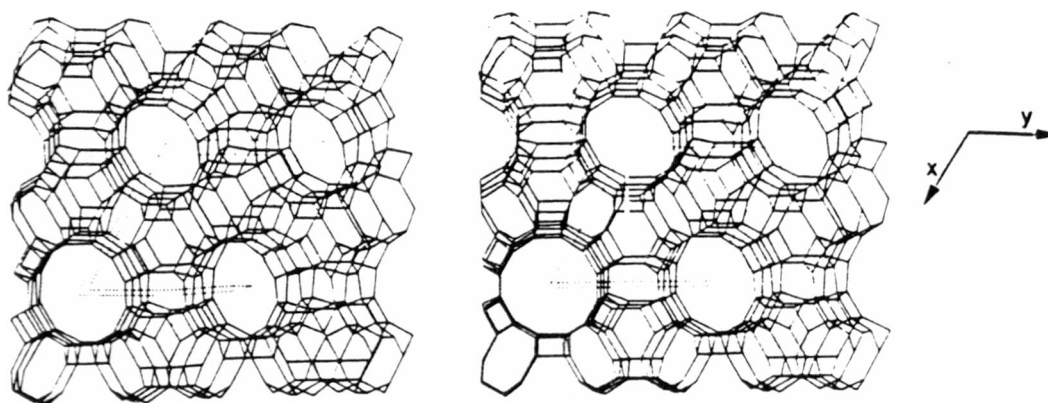
Ζεόλιθος	Τύπος ^(α)	FD ^(β)	SBU ^(γ)	Πόρος ^(δ)
Ανασίμης	ANA	18.6	S4R, S4R ή 6-2	Ακανόνιστα κανάλια από 8-δακτύλιους
Ωμέγα	MAZ	16.1	5-1 ή S4R	7.4Å* από 12-δακτύλιους
Linde L	LTL	16.4	S6R	7.1Å* από 12-δακτύλιους
Σοδαλίτης	SOD	17.2	S6R, S4R ή 6-2	Ανοίγματα από 6-δακτύλιους μόνον
Φερριερίτης	FER	17.7	5-2	κανάλια από 10- και 8-δακτύλιους
Οφρετίτης	OFF	15.5	S6R	κανάλια από 12- και 10-δακτύλιους

(α) Κωδικός τριών γραμμάτων για τον τύπο της δομής.

(β) Αριθμός T - ατόμων ανά 1000 A3.

(γ) ΔΔΜ = δευτερεύουσες δομικές μονάδες, A4Δ = απλοί τετραμελείς δακτύλιοι, A6Δ = απλοί εξαμελείς δακτύλιοι.

(δ) Οι πιο μεγάλοι πόροι.



framework viewed along [001]

Εικόνα V.10. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων τύπου MAZ.

τώρα η σύνθεση του ζεόλιθου τύπου μαζίτη που να περιλαμβάνει μόνο τη χρήση ανόργανων κατιόντων δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Το 1977 οι Rubin και συνεργάτες [472] ανέφεραν ότι μια νέα μορφή του ZSM - 4 θα μπορούσε να συντεθεί παρουσία αζωτούχων οργανικών κατιόντων που προέρχονται από τη χολίνη ή τα άλατά της ή την πυρολιδίνη, που δρουν ως δομοτέκτονα μόρια. Σε σύγκριση με τον TMA - ZSM - 4, οι καταλύτες που κατασκευάζονται με αυτόν τον τρόπο είναι εκπληκτικά πιο σταθεροί. Επιπλέον, η απομάκρυνση των κατιόντων νατρίου από την νέα μορφή του νωπού ZSM - 4 μπορεί να ολοκληρωθεί μέσω ιονανταλλαγής [472]. Αυτό είναι σημαντικό διότι για να αυξηθεί το εύρος και η σταθερότητα αυτού του ζεόλιθου σαν καταλύτη απαιτείται γενικά να απομακρυνθούν τα αρχικά μεταλλικά κατιόντα τα οποία έχουν καταστροφικό αποτέλεσμα. Τα αρχικά μεταλλικά ιόντα των περισσότερων ζεόλιθων μπορούν να απομακρυνθούν με συμβατικές τεχνικές ιονανταλλαγής όπως και με πολλαπλές ιονανταλλαγές (δηλ., με ανταλλαγή που έπεται μιας άλλης). Μερικοί ζεόλιθοι, συμπεριλαμβανομένου και του TMA - ZSM - 4, δεν είναι επιδεκτικοί αυτής της μεθόδου ανταλλαγής και το περιεχόμενο νατρίου φθάνει σε πλατό και σταθεροποιείται άσχετα από τον αριθμό των επιπλέον ανταλλαγών. Έχει αναφερθεί πρωτύτερα ότι η πύρωση του ζεόλιθου με απομάκρυνση των TMA κατιόντων ελευθερώνει τα ιόντα νατρίου ώστε να μπορούν στη συνέχεια να απομακρυνθούν εύκολα [472]. Συνήθη ιόντα που χρησιμοποιούνται στην αντικατάσταση είναι τα ιόντα υδρογόνου, αμμωνίου, σπανίων γαιών, μαγνησίου, ψευδαργύρου, ασβεστίου, νικελίου και μιγμάτων αυτών. Επιπλέον, έχει υποστηριχθεί ότι η προπύρωση δεν είναι απαραίτητη για την νέα μορφή του ZSM - 4 που κατασκευάστηκε από τους Rubin και συνεργάτες παρόλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διευκολυνθεί η απομάκρυνση του νατρίου μέσω ιονανταλλαγής.

Το 1986 οι Tsitsishvili και Charkviani [473] περιέγραψαν ότι ο σχηματισμός φάσεως ενός κατάλληλα επεξεργασμένου κλινιπιτιλολίτη σε έναν ζεόλιθο με δομή τύπου μαζίτη μπορεί να γίνει με υδροθερμικές συνθήκες σε αλκαλικό μέσο. Τα δείγματα κλινιπιτιλολίτη είχαν υποστεί επεξεργασία με διαλύματα HCl (36 %) σε περιοχή θερμοκρασιών 313 - 353 °K για 0.5 - 1.5 ώρες. Στις υδροθερμικές συνθήκες και σε αλκαλικό μέσο τα επεξεργασμένα δείγματα του κλινιπιτιλολίτη έγιναν φτωχά σε κάλιο και πλούσια σε νάτριο. Ο συγγραφέας συμπέρανε ότι η έλλειψη κατιόντων καλίου σε θέσεις ιονανταλλαγής του κλινιπιτιλολίτη (που σταθεροποιεί το σκελετό του κλινιπιτιλολίτη) είναι και η αιτία για μετασχηματισμό. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε από το γεγονός ότι η εκτεταμένη αντικατάσταση των κατιόντων καλίου από κατιόντα νατρίου οδηγεί σε μείωση της θερμικής σταθερότητας της δομής κλινιπιτιλολίτη. Είναι ενδιαφέρον το ότι η εργασία τους

αποδεικνύει ότι η δομή τύπου μαζίτη μπορεί να σχηματιστεί χωρίς την παρουσία δομοτεκτονικών κατιόντων που περιέχουν άζωτο ή οργανικών πρόσθετων.

Το 1987 οι Nicolas και συνεργάτες [459] ανέφεραν μια καινούργια πορεία σύνθεσης ωμέγα ζεόλιθου. Η πορεία αυτή βασίζεται στο διαχωρισμό των διεργασιών πυρήνωσης και ανάπτυξης και γίνεται ως εξής: (i) παρασκευάζονται πηγές πυρηνοποίησης με σύσταση $5.0 \text{ Na}_2\text{O} - 1.1 \text{ TMA}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.7 \text{ SiO}_2 - 220 \text{ H}_2\text{O}$ και γήρανση στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$ για 10 ημέρες, (ii) παρασκευάζονται πηκτές κρυστάλλωσης με παρόμοια σύσταση αλλά δίχως TMAOH και (iii) αναμιγνύεται μια ποσότητα (1 - 10 vol %) της γηρανθείσης πηγής πυρηνοποίησης με πρόσφατα παρασκευασμένη πηκτική κρυστάλλωσης για την σύνθεση των ωμέγα ζεόλιθων στους $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Οι κρύσταλλοι των ωμέγα ζεόλιθων που εμφανίστηκαν έχουν μια έντονα ομοιογενή κατανομή μεγεθών που μπορεί να ρυθμιστεί μέσω της ποσότητας των πυρήνων που εισάγονται στο μέσο κρυστάλλωσης. Συγκρινόμενη με τις πρότυπες μεθόδους σύνθεσης (δηλ. TMA) η καινούργια μέθοδος δίνει ωμέγα ζεόλιθο με χαμηλή περιεκτικότητα TMA, με ανοικτή πορώδη δομή και βελτιωμένη θερμική σταθερότητα [459].

Στη μέθοδο σύνθεσης που περιγράφεται στην παρούσα εργασία, η χρήση των δαπανηρών TMA ιόντων ή άλλων οργανικών κατιόντων που περιέχουν άζωτο στο μίγμα της σύνθεσης δεν είναι απαραίτητη. Συνεπώς η μέθοδος σύνθεσης έχει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί για παραγωγή βιομηχανικής κλίμακας. Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού θα δειχθεί ότι με τη λήψη ορισμένων μέτρων μπορεί να ληφθεί εύκολα ωμέγα ζεόλιθος σε κρυστάλλους μεγάλης καθαρότητας. Αυτό είναι εξίσου σημαντικό διότι οι συμβατικές συνθέσεις συχνά εμφανίζουν στο προϊόν ορισμένες ανεπιθύμητες φάσεις (όπως αναλσίμης, σοδαλίτης, μορντενίτης κ.λ.π.).

V.3.6. Μεταβολή της αλκαλικότητας στην ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική

Το μίγμα σύνθεσης $10.0 \text{ Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.9 \text{ SiO}_2 - 100.0 \text{ γλυκερόλη} - 81.2 \text{ H}_2\text{O}$ θεωρήθηκε σαν πρότυπο. Όταν το γραμμομοριακό κλάσμα του Na_2O μεταβάλλεται, λαμβάνονται ορισμένα αποτελέσματα σύνθεσης που δίνονται στον πίνακα V.4.

Σε χαμηλότερη αλκαλικότητα ($a = 7.12$), ελήφθη μονοκρυσταλλική φάση ωμέγα με υψηλή κρυσταλλικότητα σε διάστημα 30 έως 61 ημερών κρυστάλλωσης. Σε σύγκριση με τα δεδομένα σύνθεσης από ένα "πρότυπο" μίγμα σύνθεσης ($a = 10.0$) που δίνεται στον πίνακα V.1, φαίνεται ότι η χαμηλή αλκαλικότητα (i) μειώνει το σχηματισμό φάσης αναλσίμη και (ii) δεν μειώνει την ταχύτητα κρυστάλλωσης σημαντικά. Εν τούτοις σε υψηλότερη θερμοκρασία ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) τα δεδομένα (το προϊόν παραμένει άμορφο ακόμη και μετά από 5 ημέρες) δείχνουν ότι η ταχύτητα

κρυστάλλωσης στο μίγμα με τη χαμηλή αλκαλικότητα δεν γίνεται γρηγορότερη. Φαίνεται ότι η επίδραση της αλκαλικότητας επί της ταχύτητας κρυστάλλωσης είναι αρκετά πολύπλοκη και μπορεί να επιταχύνεται από κάποιους άγνωστους παράγοντες.

Πίνακας V.4.

Επίδραση της αλκαλικότητας των μιγμάτων σύνθεσης ($a \text{ Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.9 \text{ SiO}_2 - 100.0 \text{ γλυκερόλη} - 81.2 \text{ H}_2\text{O}$) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων.

Δείγμα	a ^(α)	Te ^(β)	Χρόνος	Απόδοση ^(γ)	Si/Al	XRD φάση ^(ε)
DX-9	7.12	120°C	30d	7.4%	-	MAZ (h)
DX-alfa	7.12	120°C	61d	7.8%	5.0	MAZ (h)
ON-R	6.78	150°C	5d	7.6%	-	Άμορφο
Πρότυπο	10.0	120°C	40d	4.8%	3.6	MAZ (h) + ANA (l)
DNN-2	10.0	150°C	2.7d	4.7%	-	ANA (h)
DX-e	17.8	120°C	21d	3.6%	-	SOD (m) + ANA (m)
DX-f	17.8	120°C	44d	3.2%	2.0	SOD (m) + ANA (m)
DX-d	17.8	88°C	30d	3.4%	-	SOD (l) & λίγο ANA (l)

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου των συστατικών του μίγματος σύνθεσης.

(β) Te = θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

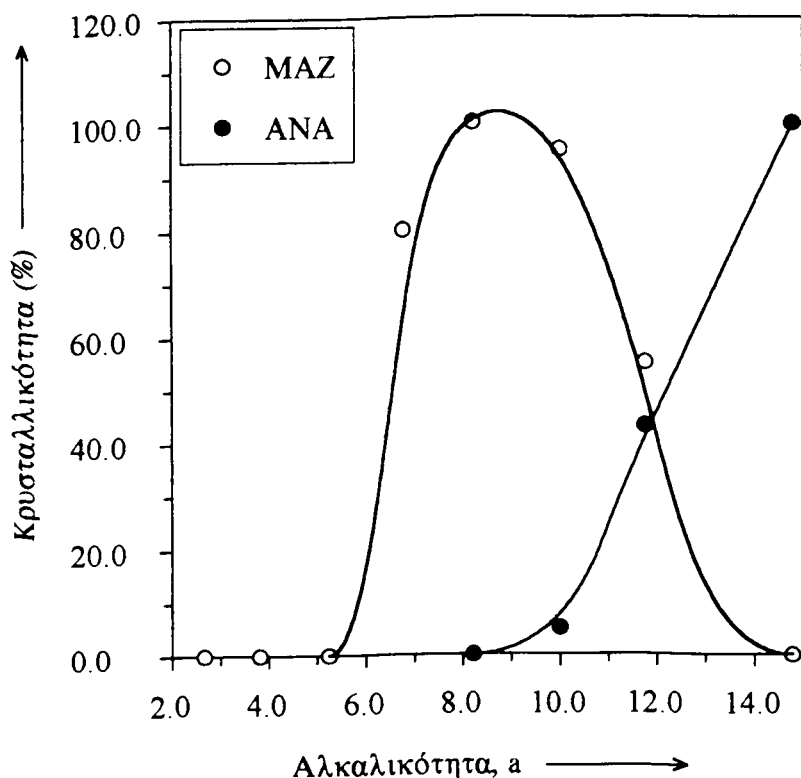
(γ) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και μίγματος σύνθεσης.

(δ) Λόγος Si / Al στο προϊόν

(ε) Η κρυσταλλικότητα εκτιμήθηκε χονδρικά σαν υψηλή (υ), μέτρια (μ) ή χαμηλή (χ). MAZ = ωμέγα, ANA = αναλσίμης, SOD = σοδαλίτης.

Σε πολύ υψηλή αλκαλικότητα ($a = 17.8$), ελήφθη ένα καλό μίγμα φάσης αναλσίμη και σοδαλίτη (μερικά δομικά χαρακτηριστικά σοδαλίτη δίνονται στον πίνακα V.3) σε διάρκεια 21 έως 44 ημερών κρυστάλλωσης. Ακόμη και σε χαμηλότερη θερμοκρασία (88 °C) εμφανίστηκε ένα μίγμα κρυσταλλικών φάσεων με παρόμοια σύσταση αλλά χαμηλή κρυσταλλικότητα μετά από 30 ημέρες κρυστάλλωσης. Σε σύγκριση με τα δεδομένα της σύνθεσης από το πρότυπο μίγμα που δίνονται στον πίνακα V.1, φαίνεται ότι η υψηλότερη αλκαλικότητα (i) εμποδίζει το σχηματισμό ωμέγα φάσεως και ευνοεί το σχηματισμό φάσης αναλσίμη και φάσης σοδαλίτη και (ii) οδηγεί σε μία ελαφρά ταχύτερη κρυστάλλωση. Επιπλέον ο λόγος Si / Al στο προϊόν είναι μεγαλύτερος όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλότερη και αντίστροφα. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το συμπέρασμα του κεφαλαίου III.

Σε ξεχωριστές σειρές συνθέσεων με διαφορετικές αλκαλικότητες των μιγμάτων σύνθεσης, οι σχηματιζόμενες φάσεις δίνονται στην εικόνα V.11. Στη



Εικόνα V.11. Επίδραση της αλκαλικότητας των μιγμάτων σύνθεσης ($a \text{ Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.9 \text{ SiO}_2 - 100.0 \text{ γλυκερόλη} - 81.2 \text{ H}_2\text{O}$) επί των προκυπτουσών κρυσταλλικών φάσεων στους 120°C μετά από 47 ημέρες.

Πίνακας V.5.

Επίδραση της περιεκτικότητας γλυκερόλης των μιγμάτων σύνθεσης ($10.0 \text{ Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.9 \text{ SiO}_2 - q \text{ γλυκερόλη} - w \text{ H}_2\text{O}$) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων.

Σύνθεση	$q(\alpha)$	$w(\alpha)$	$T_e(\beta)$	Χρόνος	Απόδοση(γ)		$\text{Si}/\text{Al}(\delta)$	XRD φάση(ϵ)
Πρότυπο	100.0	81.2	120°C	40d	4.8%	3.6		MAZ (h) + ANA (l)
DY-c	200.0	148.9	120°C	11d	3.3%	-		Άμορφο
DY-2	200.0	148.9	120°C	20d	3.2%	-		MAZ (l)
DY-5	200.0	148.9	120°C	43d	3.5%	-		MAZ (h)
DY-3	200.0	148.9	120°C	66d	3.3%	4.0		MAZ (h)
DY-beta	400.0	263.4	120°C	69d	2.0%	-		Άμορφο

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου των συστατικών του μίγματος αντίδρασης.

(β) T_e = θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

(γ) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτής.

(δ) Λόγος Si/Al στο προϊόν

(ε) Η κρυσταλλικότητα εκτιμήθηκε χονδρικά σαν υψηλή (υ), μέτρια (μ) ή χαμηλή (χ). MAZ = ωμέγα, ANA = ανασίμης.

χαμηλή αλκαλικότητα ($a < 5.0$) του μίγματος σύνθεσης δε μπορεί να σχηματιστεί κρυσταλλική φάση. Καθώς η αλκαλικότητα μεγαλώνει ($5.0 < a < 8.5$), η κρυσταλλικότητα της ωμέγα φάσης αυξάνει στο προϊόν. Περαιτέρω αύξηση της αλκαλικότητας ($a > 8.5$) οδηγεί στο σχηματισμό της φάσης αναλσίμη σε βάρος της κρυσταλλικότητας της ωμέγα φάσης. Όταν η τιμή a (αλκαλικότητα) φθάνει το 13.5, ο αναλσίμης είναι η μόνη κρυσταλλική φάση. Ωμέγα ζεόλιθος καθαρής φάσης μπορεί να ληφθεί μόνο εντός ενός συγκεκριμένης περιοχής αλκαλικότητας ($5.0 < a < 8.5$). Η εικόνα V.11 δεν καλύπτει τα μίγματα σύνθεσης με πολύ υψηλή αλκαλικότητα ($a > 16$). Πάραυτα, από τα δεδομένα που περιέχονται στον πίνακα V.4 θα μπορούσε να περιμένει κανείς ότι η περαιτέρω αύξηση της αλκαλικότητας θα βελτιώσει το σχηματισμό φάσης σοδαλίτη σε βάρος της φάσης αναλσίμη. Είναι αρκετά ξεκάθαρο από τον πίνακα V.4 και την εικόνα V.11 ότι η αύξηση της αλκαλικότητας του μίγματος σύνθεσης μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών φάσεων με την σχετική ακολουθία διαδοχής: άμορφο → ωμέγα → αναλσίμης → σοδαλίτης.

Η συσχέτιση μεταξύ της αλκαλικότητας και των σχηματιζόμενων φάσεων μπορεί να επικεντρωθεί σε δύο σημεία: (i) η αύξηση της αλκαλικότητας μεταβάλλει τη χημεία της πηκτής στο σύστημα σύνθεσης ακριβώς όπως και στην περίπτωση των υδροθερμικών συνθέσεων, (ii) η αύξηση της αλκαλικότητας προκαλεί μια μείωση στο μοριακό λόγο H_2O / Na^+ (λόγω της εισαγωγής περισσότερου Na^+ στο σύστημα σύνθεσης σαν αποτέλεσμα της προσθήκης περισσότερου $NaOH$) πράγμα που μπορεί με τη σειρά του να επηρεάσει τις δομικές ιδιότητες των κατιόντων.

V.3.7. Μεταβολή της περιεκτικότητας γλυκερόλης στην ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή

Η επίδραση της αύξησης του γραμμομοριακού κλάσματος της γλυκερόλης στο μίγμα σύνθεσης επί των σχηματιζόμενων φάσεων δίνεται στον πίνακα V.5. Το νερό προστέθηκε κατά την προετοιμασία της πηκτής σύνθεσης με τέτοιο τρόπο ώστε ο λόγος μάζας μεταξύ του νερού και της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής να έχει την τιμή 13.5 : 100 όπως και στο πρότυπο μίγμα σύνθεσης. Εξ αιτίας του ότι η γλυκερόλη αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της μάζας στην ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτή (> 85 % κ.β.) ο λόγος μάζας νερού / γλυκερόλης αυξάνει ελάχιστα καθώς αυξάνει το γραμμομοριακό κλάσμα της γλυκερόλης.

Όταν το γραμμομοριακό κλάσμα της γλυκερόλης είναι διπλάσιο σε σύγκριση με το "πρότυπο" γραμμομοριακό κλάσμα στην ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή η ταχύτητα κρυστάλλωσης της ωμέγα φάσης είναι περίπου η ίδια (όπως προκύπτει από τη σύγκριση των δεδομένων για τα DY - c, DY - 2, DY - 5 και SY - 3 στον πίνακα V.5

Πίνακας V.6.

Συνθέσεις με διάφορους λόγους Si / Al στα μίγματα σύνθεσης του $a \text{ Na}_2\text{O} - 100 \text{ Al}_2\text{O}_3 - r \text{ SiO}_2 - q \text{ γλυκερόλη} - w \text{ H}_2\text{O}$.

Δείγμα	a ^(α)	r ^(α)	q ^(α)	w ^(α)	Χρόνος ^(β)	Απόδοση ^(γ)	Si/Al ^(δ)	XRD φάση ^(ε)
DR-d	7.97	2.00	30.7	31.1	10d	6.2%	-	SOD (h)
DR-2	7.97	2.00	30.7	31.1	36d	6.1%	-	SOD (h)
DS-e	4.60	4.00	60.0	44.5	10d	5.7%	-	Άμορφο
DS-5	4.60	4.00	60.0	44.5	36d	5.6%	1.2	SOD (h)
DS-a	6.85	8.00	100.0	75.9	10d	5.1%	-	Άμορφο
DS-3	6.85	8.00	100.0	75.9	36d	5.2%	2.7	MAZ (l) + ANA (l)
Πρότυπο	10.0	13.9	100.0	81.2	10d	4.8%	3.3	Άμορφο
Πρότυπο	10.0	13.9	100.0	81.2	40d	4.8%	3.6	MAZ (h) + ANA (l)
DR-c	17.1	30.0	190.0	150.0	20d	4.5%	-	Άμορφο
DR-1	17.1	30.0	190.0	150.0	50d	3.9%	4.8	MAZ (h)
SB-2	11.8	30.0	200.0	162.4	55d	6.3%	-	FER (h)
SA-5	18.8	52.0	333.3	270.7	55d	5.4%	-	FER (h)

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου των συστατικών του μίγματος αντίδρασης.

(β) Θερμοκρασία κρυστάλλωσης 120 °C.

(γ) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και μίγματος σύνθεσης.

(δ) Λόγος Si / Al στο προϊόν

(ε) Η κρυσταλλικότητα εκτιμήθηκε χονδρικά σαν υψηλή (υ), μέτρια (μ) ή χαμηλή (χ). MAZ = ωμέγα, FER = φεριερίτης, ANA = αναλσίμης.

Πίνακας V.7.

Μερικά χαρακτηριστικά σύστασης των μιγμάτων του πίνακα V.6.

Δείγμα	A ⁽¹⁾	R ⁽²⁾	A/(q+w)	(Si+Al)/(q+w)	w/(w+q)
DR-d	3.49	1.00	0.0565	0.0647	0.503
DR-2	3.49	1.00	0.0565	0.0647	0.503
DS-e	1.20	2.00	0.0115	0.0574	0.426
DS-5	1.20	2.00	0.0115	0.0574	0.426
DS-a	2.34	4.00	0.0133	0.0569	0.431
DS-3	2.34	4.00	0.0133	0.0569	0.431
Πρότυπο	1.13	6.95	0.00624	0.0877	0.448
Πρότυπο	1.13	6.95	0.00624	0.0877	0.448
DR-c	1.01	15.0	0.00297	0.0941	0.441
DR-1	1.01	15.0	0.00297	0.0941	0.441
SB-2	0.675	15.0	0.00186	0.0883	0.448
SA-5	0.659	26.0	0.00109	0.0894	0.448

(1) A είναι ένας δείκτης της αλκαλικότητας και ορίζεται ως εξής: $A = (\text{NaOH} - \text{Al}) / (\text{Si} + \text{Al})$ στον γραμμομοριακό λόγο.

(2) R είναι ο λόγος Si / Al. Ισχύει ότι: $R = \text{Si} / \text{Al}$ ή $r / 2$.

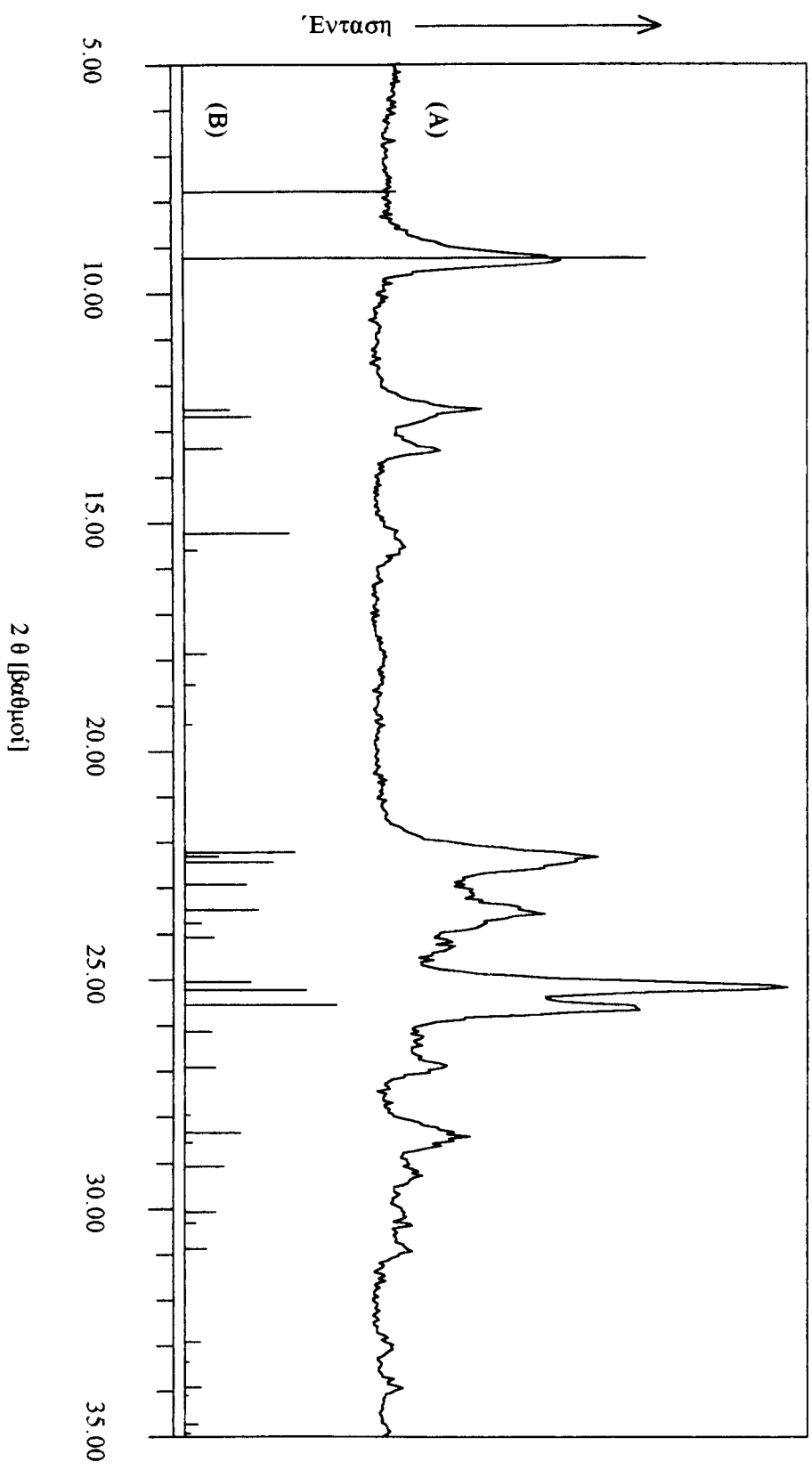
και αυτά που φαίνονται στην εικόνα V.1). Όμως δεν εμφανίζεται η φάση αναλίσμη. Όταν το γραμμομοριακό κλάσμα της γλυκερόλης γίνει τετραπλάσιο δε μπορεί να σχηματιστεί κρυσταλλική φάση ακόμη και μετά από σχετικά παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης. Το αυξανόμενο γραμμομοριακό κλάσμα της γλυκερόλης (και το κλάσμα του νερού επίσης) κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης μπορεί να θεωρηθεί σαν αραιώση της πηκτής. Επιπρόσθετα ο λόγος Si / Al στο στερεό προϊόν είναι ελαφρά μεγαλύτερος όταν η γραμμομοριακή αναλογία της γλυκερόλης είναι διπλάσια στο μίγμα σύνθεσης. Πράγματι, η επίδραση αυτή φαίνεται να είναι παρόμοια με αυτή της μείωσης της αλκαλικότητας που περιγράφηκε προηγούμενα.

Αμφότεροι οι γραμμομοριακοί λόγοι γλυκερόλη / Na⁺ και H₂O / Na⁺ αυξάνουν σε αυτά τα μίγματα, αλλά ο λόγος H₂O / γλυκερόλη παραμένει σχεδόν αμετάβλητος. Εξ αιτίας του 'περιορισμένου' αριθμού μορίων νερού τα κατιόντα είναι πιθανόν να επιδιαλυτώνονται και από τα μόρια του νερού και από τα μόρια της γλυκερόλης. Συνεπώς ο γραμμομοριακός λόγος H₂O / γλυκερόλη μπορεί να είναι σημαντικός όσον αφορά την επίδραση επί του ρόλου ελέγχου της δομής των κατιόντων σε συνεργασία με τον γραμμομοριακό λόγο γλυκερόλη / Na⁺ ή τον λόγο H₂O / Na⁺.

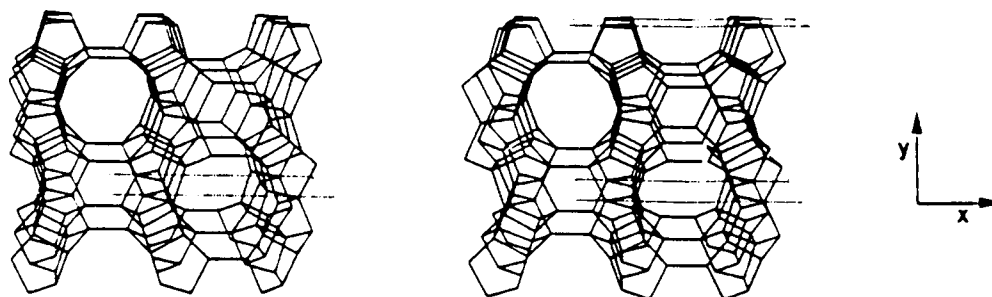
V.3.8. Μεταβολές του λόγου Si / Al στα μίγματα σύνθεσης και στη σύνθεση του φεριερίτη.

Στο κεφάλαιο III αναφέρθηκε ότι όταν μεταβάλλεται ο λόγος Si / Al είναι δύσκολο να ελεγχθεί ο συστατικός παράγοντας της αλκαλικότητας. Τα δεδομένα στον πίνακα V.6 δείχνουν τις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις από τα μίγματα σύνθεσης με διαφορετικούς λόγους Si / Al. Για την ερμηνεία των δεδομένων πρέπει να ληφθούν υπ' όψη όχι μόνο ο παράγοντας των λόγων Si / Al στο μίγμα σύνθεσης αλλά και άλλοι παράγοντες. Ορισμένα χαρακτηριστικά της σύστασης των μιγμάτων του πίνακα V.6 δίνονται στον πίνακα V.7.

Για να ληφθεί σημαντικό ποσό του στερεού προϊόντος από μια σύνθεση (για δεδομένο όγκο μίγματος) το γραμμομοριακό κλάσμα (Si + Al) / (q + w) κρατήθηκε εντός ορισμένου εύρους. Η σύσταση γλυκερόλης - νερού (γραμμομοριακό κλάσμα w / (w + q) είναι περίπου η ίδια για όλες τις συνθέσεις (για τους DR - d και DR - 2 το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού είναι ελαφρά υψηλότερο). Η τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος του A είναι ισοδύναμη με το γραμμομοριακό λόγο [OH⁻] / (Si + Al) που είναι ένα δείκτης της αλκαλικότητας του μίγματος σύνθεσης. Η τιμή A / (q + w) χρησιμοποιείται επίσης σαν δείκτης της αλκαλικότητας αλλά η τιμή αυτή περιλαμβάνει την επίδραση του φαινομένου αραιώσης επί της αλκαλικότητας. Από τα δεδομένα στον πίνακα V.6 και τον πίνακα V.7, φαίνεται ότι



Εικόνα V.12. Ακτινογραφήματα σκόνης XRD (A) του ναυτού φερριπύτη (δείγμα SB - 2 στον πίνακα V.6) και του ζεόλιθου αναφοράς [416].



framework viewed along [001]

Εικόνα V.13. Δομή σκελετού του ζεόλιθου φεριερίτη.

Πίνακας V.8.

Σχηματιζόμενες φάσεις με προσθήκη άλλων μη υδατικών διαλυτών (10.0 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - q γλυκερόλη - w H₂O - ο ΔΟΔ, όπου ΔΟΔ = δευτερεύων οργανικός διαλύτης).

Δείγμα	ο (Διαλύτης) (α)	w ^(α)	Χρόνος ^(β)	Απόδοση ^(γ)	XRD φάση ^(δ)
DW-D	178.6 (HOCH ₂ CH ₂ OH)	169.0	35 d	5.89 %	MAZ (h)
DW-L	151.3 (ισοπροπυλική αλκοόλη)	149.1	35 d	5.21 %	ANA (h) + MAZ (m)
DZ-K	154.4 (ισοπροπυλική αλκοόλη)	100.0	40 d	5.59 %	ANA (m) + MAZ (m)
DW-C	66.4 {N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ }	104.6	35 d	6.12 %	SOD (h)
DW-O	198.7 (NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂)	173.1	35 d	6.05 %	ANA (m) + MAZ (l)
DW-P	80.1 (ισοβουτανόλη)	101.6	35 d	7.24 %	ANA (h) + MAZ (l)
DZ-C	202.3 (αιθανόλη)	81.2	40 d	5.60 %	ANA (m) + MAZ (l)
DZ-H	90.8 (DMSO)	81.2	40 d	10.4 %	Άμορφο
DZ-4	24.4 {N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃ }	81.2	40 d	6.32 %	MAZ (h) + ANA (l)

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου του προσθέτου στο μίγμα της αντίδρασης.

(β) Θερμοκρασία κρυστάλλωσης 120 °C.

(γ) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και μίγματος σύνθεσης.

(δ) Η κρυσταλλικότητα εκτιμήθηκε χονδρικά σαν υψηλή (υ), μέτρια (μ) ή χαμηλή (χ). MAZ = ωμέγα, SOD = σοδαλίτης, ANA = αναλσίμη.

οι διαφορές στις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις μπορεί να αποδοθούν σε δύο παράγοντες: R και A (ή $A / (q + w)$).

Επιπρόσθετα, οι λόγοι Si / Al στα προϊόντα διαφέρουν παράλληλα με τους λόγους Si / Al στα μίγματα σύνθεσης. Εν τούτοις, η παράλληλη αύξηση στο λόγο Si / Al δεν είναι προφανής σε υψηλούς λόγους Si / Al των μιγμάτων (δηλ., DR - 1 στον πίνακα V.6). Η υψηλότερη αλκαλικότητα, όπως έχει αναφερθεί, κατά κανόνα μειώνει το λόγο Si / Al στο στερεό προϊόν. Και πάλι, επειδή η επίδραση του λόγου Si / Al στο μίγμα σύνθεσης δε μπορεί να διαχωριστεί από την επίδραση της αλκαλικότητας, ο λόγος Si / Al στο προϊόν είναι το αποτέλεσμα των συνδυασμένων επιδράσεων των δύο παραγόντων.

Σε χαμηλούς λόγους Si / Al (R = 1, 2) εμφανίζεται φάση σοδαλίτη στα προϊόντα. Σε μέσους λόγους Si / Al (R = 4, 7, 15), εμφανίζεται ωμέγα ζεόλιθος (και μερικές φορές αναλσίμης). Σε υψηλούς λόγους Si / Al (R = 15, 26) εμφανίζεται ζεόλιθος φεριερίτης. Στο δεδομένο λόγο Si / Al = 15 η μεταβολή της αλκαλικότητας από A = 1.01 σε A = 0.675 προκάλεσε αλλαγή στην προκύπτουσα κρυσταλλική φάση από ωμέγα σε φεριερίτη. Παρ' όλο που η επίδραση της αλκαλικότητας και του λόγου Si / Al επί των προκυπτουσών φάσεων δε μπορεί να διαχωριστεί, μπορεί να εξαχθεί μια γενική συσχέτιση μεταξύ των λόγων Si / Al στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων με την παραβολή των αποτελεσμάτων των συνθέσεων του πίνακα V.6. Η αύξηση στο λόγο Si / Al από 1.0 σε 26 μπορεί να προκαλέσει μεταβολή της κρυσταλλικής φάσεως από σοδαλίτη σε ωμέγα (και επιπλέον αναλσίμη) και από εκεί σε φεριερίτη.

V.3.9 Ακτινογραφήματα σκόνης XRD και τύπος δομής του νωπού φεριερίτη

Το ακτινογράφημα σκόνης XRD του νωπού φεριερίτη (δείγμα SB - 2 στον πίνακα V.6) δίνεται στην εικόνα V.12. Ο ορυκτός φεριερίτης περιέχει κατιόντα Mg, Na και K [103]. Οι φεριερίτες έχουν συντεθεί από αργιλοπυριτικές πηκτές που περιείχαν διάφορα είδη κατιόντων, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba [102, 475].

Η δομή του σκελετού του φεριερίτη δίνεται στην εικόνα V.13. Ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά αυτού του ζεόλιθου δίνονται στον πίνακα V.3. Ο σκελετός διαθέτει διδιάστατο σύστημα καναλιών που συνίσταται από έναν τύπο καναλιού που σχηματίζεται από τους δεκαμελείς δακτυλίους και ένα δεύτερο που σχηματίζεται από οκταμελείς δακτυλίους. Ο ζεόλιθος αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καταλυτικό υλικό σε μερικές σημαντικές αντιδράσεις όπως η αναδιάταξη κατά Beckmann της οξίμης της κυκλοεξανόνης [475] και η σκελετική ισομερείωση των ολεφινών [476].

Πίνακας V.9.

Σχηματιζόμενες φάσεις με προσθήκη κατιόντων τετρααλκυλαμμωνίου (t TAAOH - 10.0 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.0 SiO₂ - q γλυκερόλη - w H₂O, TAA = τετρααλκυλαμμώνιο).

Σύνθεση	t (TAAOH) ^(α)	Χρόνος ^(β)	Απόδοση ^(γ)	XRD φάση ^(δ)
DZ-1	1.78 (TMAOH)	31 d	5.77 %	SOD (h) + MAZ (l)
ED-3	2.49 (TEAOH)	31 d	4.97 %	MAZ (h) + ANA (l)
DZ-6	1.66 (TPAOH)	31 d	4.71 %	ANA (h) + MAZ (l)
ED-4	1.41 (TBAOH)	31 d	5.21 %	MAZ (h) + OFF (l) + ANA (l)

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου του προσθέτου στο μίγμα της αντίδρασης.

(β) Θερμοκρασία κρυστάλλωσης 120 °C.

(γ) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και μίγματος σύνθεσης.

(δ) Η κρυσταλλικότητα εκτιμήθηκε χονδρικά σαν υψηλή (υ), μέτρια (μ) ή χαμηλή (χ). MAZ = ωμέγα, ANA = αναλίσμις, OFF = οφρετίτης.

Πίνακας V.10. Σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις με εισαγωγή διαφόρων κατιόντων στο σύστημα σύνθεσης (a Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - r SiO₂ - q γλυκερόλη - w H₂O - s S, S = ανόργανο / ανόργανο άλας).

Δείγμα	a-r-q-w-s (άλας) ^(α)	Te.-Ti. ^(β)	Απόδοση ^(γ)	XRD φάση ^(δ)
OC-1	7.38-13.9-100.0-81.2-5.24 (LiOH)	120°C-58d	7.7%	MAZ (h) + ANA (l)
SD-M	18.8-46.3-333.3-270.7-7.53 (LiOH)	120°C-54d	6.5%	FER (m)
OU-D	6.49-13.9-100.0-81.2-4.95 (KCl)	150°C-10d	7.2%	Άμορφο
OU-3	6.49-13.9-100.0-81.2-4.95 (KCl)	100°C-240d	7.2%	OFF (l)
OA-c	10.0-13.9-100.0-81.2-2.18 (KCl)	88°C-71d	5.3%	Άμορφο
OK-g	10.0-13.9-100.0-81.2-2.18 (KCl)	100°C-53d	6.0%	OFF (h)
OA-C	10.0-13.9-100.0-81.2-2.18 (KCl)	120°C-30d	6.0%	OFF (h)
OD-R	10.0-13.9-100.0-81.2-2.18 (KCl)	150°C-5d	5.8%	OFF (h)
OD-S	10.0-13.9-100.0-81.2-2.18 (KCl)	180°C-2d	4.6%	ANA (h) + OFF (l)
SB-8	11.8-30.0-200.0-162.0-2.62(KCl)	120°C-55d	5.9%	FER (h)
SA-6	18.8-52.0-333.3-270.7-4.40 (KCl)	120°C-55d	5.1%	FER (h)
OY-4	8.23-13.9-100.0-81.2-2.44 (RbCl)	120°C-43d	7.0%	OFF (h)
OY-7	8.23-13.9-100.0-81.2-3.02 (CsCl)	120°C-43d	7.1%	ANA (h)
OY-E	8.23-13.9-100.0-81.2-2.44 (NH ₄ Cl)	120°C-43d	6.6%	MAZ (h)
SD-S	18.8-46.3-333.3-270.7-8.86 (TPABr)	120°C-54d	4.1%	FER (h) + ZSM-5 (l)
SA-g	18.8-52.0-333.3-270.7-11.9 (TPABr)	120°C-55d	4.2%	FER (m) + ZSM-5 (m)

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου των συστατικών του μίγματος αντίδρασης.

(β) Θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Te) και χρόνος (Ti).

(γ) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και μίγματος σύνθεσης.

(δ) Η κρυσταλλικότητα εκτιμήθηκε χονδρικά σαν υψηλή (υ), μέτρια (μ) ή χαμηλή (χ). MAZ = ωμέγα, OFF = οφρετίτης, ANA = αναλίσμις, FER = φερριτίτης.

V.3.10. Προσθήκη δεύτερου οργανικού διαλύτη στο σύστημα σύνθεσης

Μερικά αποτελέσματα σύνθεσης μετά από προσθήκη ενός δεύτερου οργανικού διαλύτη δίνονται στον πίνακα V.8. Ο σχηματισμός κρυσταλλικής φάσης μπορεί να επηρεαστεί από τη φύση του δεύτερου διαλύτη. Για παράδειγμα, αν ο δεύτερος διαλύτης είναι όμοιος με τη γλυκερόλη ως προς τη φύση, η προσθήκη του έχει ένα αποτέλεσμα αραίωσης. Αλλιώς, πρέπει να ληφθούν υπ' όψη οι μεταβολές του γραμμομοριακού λόγου του νερού, η πτώση της αλκαλικότητας λόγω αραίωσης και ο κατευθυντήριος ως προς τη δομή ρόλος του δεύτερου διαλύτη.

Και οι τρεις κρυσταλλικές φάσεις (ωμέγα, αναλσίμη και σοδαλίτη) που εμφανίστηκαν σε αυτές τις συνθέσεις έχουν βρεθεί και στις προηγούμενα αναφερθείσες συνθέσεις χωρίς τη χρήση δεύτερου οργανικού διαλύτη. Φαίνεται ότι η μέθοδος της προσθήκης δεύτερου οργανικού διαλύτη στο σύστημα σύνθεσης δεν είναι αποτελεσματική όσον αφορά την παραγωγή νέων κρυσταλλικών φάσεων.

V.3.11. Εισαγωγή των κατιόντων τετρααλκυλαμμωνίου (ΤΑΑ) στο σύστημα σύνθεσης

Ο δομοτεκτονικός ρόλος των ΤΑΑ κατιόντων στη σύνθεση ζεόλιθων είναι γνωστός. Τα αποτελέσματα της σύνθεσης με εισαγωγή αυτών των κατιόντων στο σύστημα σύνθεσης δίνονται στον πίνακα V.9. Ένα κοινό αποτέλεσμα κατά την προσθήκη αυτών των ΤΑΑΟΗ είναι η αύξηση της αλκαλικότητας που προκαλούν στα αντίστοιχα μίγματα.

Στις συμβατικές μεθόδους σύνθεσης ωμέγα ζεόλιθου, τα ΤΜΑ χρησιμοποιούνται συνήθως σαν δομοτεκτονικοί παράγοντες. Εν τούτοις η προσθήκη ΤΜΑ κατιόντων στο νέο σύστημα ευνοεί το σχηματισμό της φάσης σοδαλίτη και μειώνει το σχηματισμό της ωμέγα φάσεως. Το αποτέλεσμα αυτό δε μπορεί να εξηγηθεί μόνο βάσει της αύξησης της αλκαλικότητας του μίγματος σύνθεσης διότι η προσθήκη άλλων ΤΑΑΟΗ δεν οδηγεί στο σχηματισμό φάσεως σοδαλίτη. Γενικά η προσθήκη αυτών των ΤΑΑΟΗ δεν εισήγαγε μόνο δομοτεκτονικά κατιόντα αλλά επίσης άλλαξε και τη χημεία της πηκτής στα μίγματα σύνθεσης και ειδικότερα μετέβαλλε την αλκαλικότητα.

V.3.12. Εισαγωγή ορισμένων ανόργανων κατιόντων στο σύστημα σύνθεσης

Έχει θεωρηθεί ότι ο ωμέγα ζεόλιθος είναι η κύρια κρυσταλλική φάση από τα "πρότυπα" μίγματα σύνθεσης που περιέχουν μόνο κατιόντα νατρίου. Από τα αποτελέσματα της σύνθεσης του πίνακα V.10 μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι (i) η εισαγωγή κατιόντων λιθίου στο νέο σύστημα σύνθεσης δε μεταβάλλει ουσιαστικά

Πίνακας V.11.

Σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις με εισαγωγή διαφόρων ανόργανων κατιόντων στο σύστημα σύνθεσης (10.0 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη - 81.2 H₂O - s S, S = ανόργανο άλας).

Δείγμα	s (άλας) ^(α)	Χρόνος ^(β)	Απόδοση ^(γ)	XRD φάση ^(δ)
DZ-F	0.936 {Ba(NO ₃) ₂ }	31 d	7.00 %	MAZ (l) + ANA (l)
DZ-N	1.90 {Mg(NO ₃) ₂ }	31 d	6.79 %	MAZ (l)
DZ-P	0.565 {Ca(NO ₃) ₂ }	35 d	7.10 %	ANA (m)
DZ-L	1.61 {ZnSO ₄ }	35 d	8.54 %	ANA (l)
DZ-M	1.02 {FeSO ₄ }	35 d	7.49 %	MAZ (m) + ANA (l)
DZ-E	0.352 {Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ }	35 d	6.60 %	MAZ (l) + ANA (l)

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου του προσθέτου στο μίγμα της αντίδρασης

(β) Θερμοκρασία κρυστάλλωσης 120 °C.

(γ) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και μίγματος σύνθεσης.

(δ) Η κρυσταλλικότητα εκτιμήθηκε χονδρικά σαν υψηλή (υ), μέτρια (μ) ή χαμηλή (χ). MAZ = ωμέγα, ANA = αναλσίμης.

Πίνακας V.12.

Σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις από το μίγμα σύνθεσης (7.29 K₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη - 81.2 H₂O - s S, S = ανόργανο / οργανικό άλας).

Δείγμα	s (άλας) ^(α)	Θερμοκρασία	Χρόνος	Απόδοση ^(β)	XRD φάση
OW-9	-	120°C	43d	6.5%	Άμορφο
OW-d	4.25 (LiOH)	120°C	43d	6.0%	Άμορφο
OC-7	5.98 (LiOH)	120°C	58d	7.9%	Άμορφο
OW-M	5.80 (NaCl)	120°C	43d	7.4%	οφρετίτης (~30%)
OW-B	2.91 (TPABr)	120°C	43d	7.4%	Άμορφο

(α) Παράμετροι γραμμομοριακού λόγου των συστατικών στο μίγμα της αντίδρασης.

(β) Λόγος μάζας μεταξύ στερεού προϊόντος και μίγματος σύνθεσης.

την προκύπτουσα κρυσταλλική φάση, (ii) η εισαγωγή κατιόντων καλίου ή ρουβιδίου οδηγεί σε σχηματισμό οφρετίτη, (iii) η εισαγωγή ιόντων καισίου ευνοεί το σχηματισμό αναλσίμη και (iv) ο υψηλός λόγος Si / Al στο μίγμα σύνθεσης ευνοεί το σχηματισμό φεριερίτη άσχετα με το αν έχουν προστεθεί κατιόντα λιθίου, καλίου ή ΤΡΑ. Η προσθήκη χλωριούχου αμμωνίου σε ένα έντονα αλκαλικό μίγμα είναι ισοδύναμη με την προσθήκη οξέος για μείωση της αλκαλικότητας.

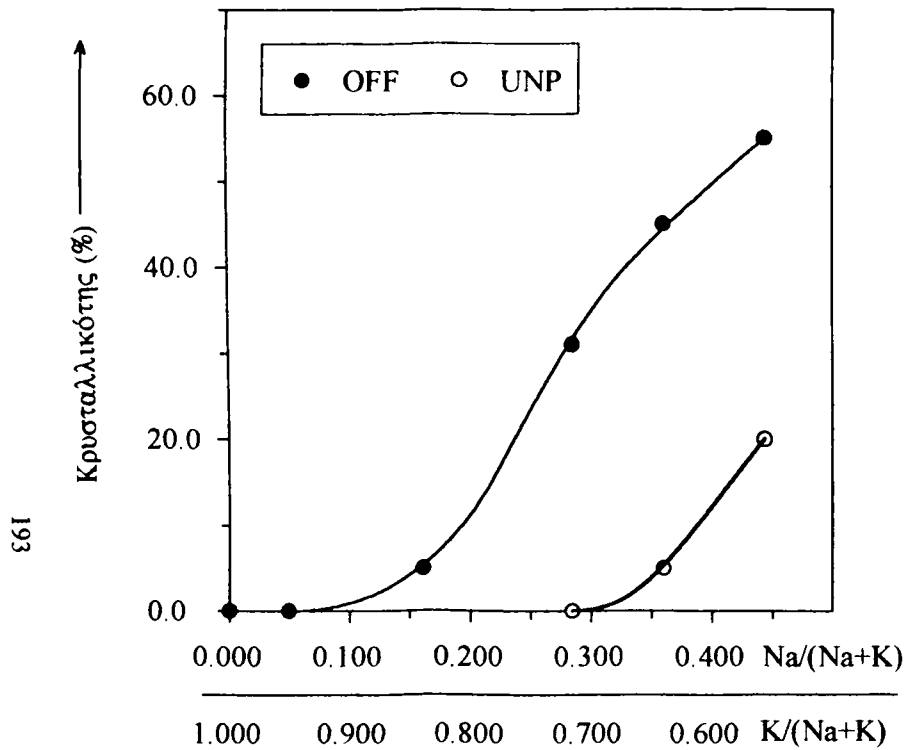
Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η μεταβολή των κατιόντων στο μίγμα σύνθεσης από $Li^+ + Na^+ \rightarrow K^+ + Na^+ \rightarrow Rb^+ + Na^+ \rightarrow Cs^+ + Na^+$ μπορεί να αλλάξει τις εμφανιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις από ωμέγα + αναλσίμη \rightarrow οφρετίτης \rightarrow οφρετίτης \rightarrow αναλσίμη. Αυτό δείχνει έντονα τον δομοτεκτονικό ρόλο αυτών των κατιόντων ο οποίος είναι γνωστός στη σύνθεση ζεόλιθων. Ο δομοτεκτονικός ρόλος των κατιόντων βασίζεται σε στερεοχημική εξειδίκευση. Το μέγεθος της αλληλεπίδρασης του κατιόντος με τα ανιονικά αργιλιοπυριτικά σωματίδια θα πρέπει να είναι συνάρτηση της πυκνότητας φορτίου του, Z / r^2 (όπου $Z =$ ιονικό φορτίο και $r =$ ιονική ακτίνα) [353]. Για τα ιόντα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, η ακολουθία αύξησης του Z / r^2 είναι: $Cs < Rb < K < Na < Li < Ba < Sr < Ca$ [353]. Συνεπώς τα κατιόντα αυτά έχουν διαφορετικές ιδιότητες εντός μιας ειδικής αργιλιοπυριτικής δομής.

Μια λεπτομερής διερεύνηση της σύνθεσης των ζεόλιθων οφρετίτη από συστήματα που περιέχουν K θα γίνει παρακάτω.

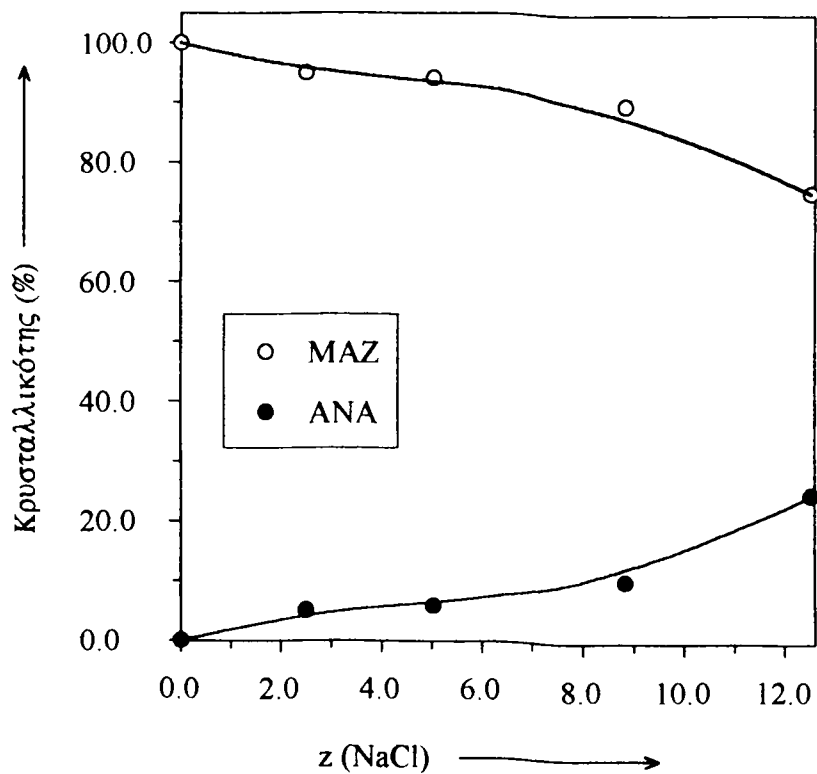
Με εισαγωγή άλλων ανόργανων κατιόντων στο μίγμα σύνθεσης οι εμφανιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις δίνονται στον πίνακα V.11. Δεν σχηματίστηκαν καινούργιες φάσεις. Ο σχηματισμός του ωμέγα γενικά μειώθηκε και ευνοήθηκε ο σχηματισμός της φάσης αναλσίμη. Και πάλι τα αποτελέσματα μπορούν να αποδοθούν στις διαφορετικές ιδιότητες των προστεθέντων κατιόντων.

V.3.13. Σύνθεση που βασίζεται σε παρόμοια ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή τύπου K

Μέχρι τώρα, τα κατιόντα νατρίου ήταν παρόντα σε όλα τα μίγματα σύνθεσης που βασίζονται στο νέο σύστημα σύνθεσης. Η σημαντική επίδραση των κατιόντων καλίου στις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις έχει φανερωθεί από τα πιο πάνω αποτελέσματα. Σε μια προσπάθεια να ελέγξουμε τις αλλαγές στη σύνθεση ζεόλιθων χρησιμοποιήσαμε ΚΟΗ για αντικατάσταση του ΝΑΟΗ για να φτιάξουμε μια νέα ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτή. Η ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή τύπου K παρασκευάστηκε με παρόμοιο τρόπο όπως περιγράφηκε προηγούμενα για την παρασκευή της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτικής τύπου Na αλλά έγιναν ορισμένες τροποποιήσεις, δηλ., (i) διαλύθηκε $Al(OH)_3$ και ΚΟΗ σε γλυκερόλη και κατόπιν (ii) αναμίχθηκε με ιζηματοειδές SiO_2 .



Εικόνα V.14. Επίδραση της ανάμιξης κατιόντων Na - K επί των προκυπτουσών κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων σύνθεσης μπορεί να εκφρασθεί σαν $7.29 \text{ K}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.9 \text{ SiO}_2 - 100.0 \text{ γλυκερόλη} - 81.2 \text{ H}_2\text{O} - x \text{ NaCl}$, (2) η κρυστάλλωση έγινε στους 120°C για 43 ημέρες, (3) OFF = οφρετίτης, UNP = μια μη προσδιορισθείσα φάση και (4) η κρυσταλλικότητα του UNP εκτιμήθηκε χονδρικά κάνοντας την υπόθεση ότι το επιλεγμένο δείγμα το οποίο δείχνει τις πιο έντονες κορυφές της φάσης από όλα τα σχετικά δείγματα περιέχει 20 % του UNP.



Εικόνα V.15. Επίδραση του προστεθέντος NaCl στο μίγμα σύνθεσης. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων σύνθεσης μπορεί να εκφραστεί σαν $8.23 \text{ Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 13.9 \text{ SiO}_2 - 100.0 \text{ γλυκερόλη} - 81.2 \text{ H}_2\text{O} - z \text{ NaCl}$, (2) κρυστάλλωση στους 120°C για 60 ημέρες, (3) ANA = αναλύσιμη, MAZ = ωμέγα.

Τα μίγματα σύνθεσης παρασκευάστηκαν προσθέτοντας μια ελεγχόμενη μικρή ποσότητα νερού και ορισμένες πηγές κατιόντων αν αυτό απαιτείτο. Ορισμένα αποτελέσματα των συνθέσεων που βασίζονται στις ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτές τύπου Κ δίνονται στον πίνακα V.12.

Δεν σχηματίστηκαν κρυσταλλικές φάσεις από το σύστημα που περιείχε μόνο κατιόντα καλίου (OW - 9 στον πίνακα V.12) μετά από πάροδο σχετικά μεγάλου χρόνου κρυστάλλωσης. Ακόμη και όταν προστέθηκαν κατιόντα λιθίου και ΤΡΑ στο σύστημα σύνθεσης δε μπόρεσαν να εμφανιστούν κρυσταλλικές φάσεις. Επιπλέον στην περίπτωση προσθήκης υδροξειδίου του λιθίου, η αλκαλικότητα του μίγματος σύνθεσης ήταν υψηλότερη και η κρυστάλλωση θα έπρεπε να είναι ταχύτερη. Μόνο όταν προστέθηκαν στο σύστημα μερικά κατιόντα νατρίου μπόρεσε να βρεθεί μερικώς κρυσταλλωμένο ζεολιθικό προϊόν (οφρετίτης, OW - Μ στον πίνακα V.12) Πάραυτα πλήρως κρυσταλλωμένος ωμέγα εμφανίστηκε με το τύπου Na σύστημα σύνθεσης (πίνακας V.4 και εικόνα V.11).

Σε μια ξεχωριστή σειρά πειραμάτων, προστέθηκαν διάφορες ποσότητες κατιόντων νατρίου στο σύστημα σύνθεσης που βασίζονταν στην ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική τύπου Κ. Τα αποτελέσματα (εικόνα V.14) δείχνουν ξεκάθαρα ότι οι κρυσταλλικές φάσεις μπορούν να σχηματιστούν μόνο όταν μια ορισμένη ποσότητα κατιόντων νατρίου έχει προστεθεί στο μίγμα σύνθεσης. Η έκταση της κρυστάλλωσης αυξάνει με αύξηση του γραμμομοριακού λόγου των κατιόντων νατρίου.

Όλα αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίζουν το συμπέρασμα ότι τα κατιόντα νατρίου έχουν υψηλότερη δραστηριότητα όσον αφορά το σχηματισμό κρυσταλλικού προϊόντος από ότι τα άλλα είδη κατιόντων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία (κατιόντα καλίου, λιθίου και ΤΡΑ). Η δραστηριότητα αυτή σχετίζεται με την δομοτεκτονική ιδιότητα των κατιόντων, δηλ., τα κατιόντα νατρίου φαίνονται πιο ικανά να οργανώνουν τα αργιλιοπυριτικά σωματίδια ώστε να δίνουν προϊόντα με ζεολιθική δομή από ότι το κάλιο, το λίθιο και τα ΤΡΑ στη σύνθεση αυτή.

V.3.14. Προσθήκη NaCl στο σύστημα σύνθεσης

Η επίδραση της αλκαλικότητας επί των σχηματιζόμενων κρυσταλλικών φάσεων έχει συζητηθεί προηγούμενα. Η αλκαλικότητα σχετίζεται με το περιεχόμενο σε κατιόντα νατρίου. Εξαιτίας του ότι τα μόρια νερού στο καινούργιο σύστημα σύνθεσης δεν είναι τόσα πολλά όπως στην κανονική υδροθερμική σύνθεση, η μεταβολή του κατιονικού περιεχομένου μπορεί να εξασκεί κάποια επίδραση στις προκύπτουσες κρυσταλλικές φάσεις. Για να εξακριβώσουμε την πιθανή συνεισφορά του κατιονικού περιεχομένου στα αποτελέσματα σύνθεσης εκτελέσαμε ορισμένες

συνθέσεις με προσθήκη διαφόρων ποσοτήτων NaCl στο μίγμα της σύνθεσης (8.23 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη - 81.2 H₂O), βλ. εικόνα V.15. Είναι αρκετά λογικό να υποθέσουμε ότι η αλκαλικότητα παραμένει αμετάβλητη και τα χλωριούχα ανιόντα δεν έχουν καμιά επίδραση στα αποτελέσματα.

Καθώς η περιεκτικότητα σε κατιόντα νατρίου αυξάνει (εικόνα V.15), η κρυσταλλικότητα της ωμέγα φάσεως μειώνεται ελαφρά και η φάση αναλσίμη αρχίζει να εμφανίζεται στο προϊόν. Συνεπώς τα αποτελέσματα της σύνθεσης που δίνονται στην εικόνα V.11 δε μπορούν να αποδοθούν μόνο στη μεταβολή της αλκαλικότητας. Όπως φαίνεται από την εικόνα V.15 η επίδραση της περιεκτικότητας σε κατιόντα νατρίου στην αλλαγή φάσης είναι πολύ μικρή και γιαυτό τεκμηριώνεται ότι η μεταβολή της αλκαλικότητας είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τα αποτελέσματα της σύνθεσης που δίνονται στην εικόνα V.11.

Εξαιτίας του ότι τα μόρια νερού δε βρίσκονται σε περίσσεια στο σύστημα, η αυξανόμενη περιεκτικότητα σε κατιόντα νατρίου θα μεταβάλλει το λόγο H₂O / Na⁺ ή τον 'τρόπο' ενυδάτωσης των κατιόντων και συνεπώς θα μεταβάλλει και τις ιδιότητες των κατιόντων σαν παράγοντες ελέγχου της δομής. Πάραυτα, στο παρόν στάδιο της έρευνας αυτό αποτελεί μόνο μια υπόθεση.

V.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Περιγράφεται ένα καινούργιο σύστημα ζεολιθικής σύνθεσης, το οποίο βασίζεται σε μια ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτή παρουσία ενός μικρού ελεγχόμενου ποσού νερού.
2. Από τα μίγματα 10.0 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη - 81.2 H₂O μπορεί να παρασκευασθεί ωμέγα ζεόλιθος υψηλής κρυσταλλικότητας. Αυτή η μέθοδος σύνθεσης δεν απαιτεί τη χρήση κατιόντων TMA τα οποία χρησιμοποιούνται στις συμβατικές μεθόδους σαν δομοτεκτονικά μόρια στη σύνθεση ζεόλιθων παρόμοιου τύπου.
3. Η θερμική σταθερότητα του νωπού ωμέγα ζεόλιθου στην παρούσα εργασία είναι περίπου ίδια με αυτή του TMA - ωμέγα, παρ' όλο που τα οργανικά σωματίδια εντός των πόρων μπορούν να απομακρυνθούν σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες.
4. Η αύξηση της περιεκτικότητας νερού στα μίγματα ευνοεί το σχηματισμό της φάσης αναλσίμη ενώ η μείωσή της οδηγεί σε μερικώς κρυσταλλωμένο προϊόν.
5. Η αλκαλικότητα του μίγματος σύνθεσης είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας όσον αφορά την επίδραση στις προκύπτουσες κρυσταλλικές φάσεις

- και έχει ως εξής: (i) η υψηλότερη αλκαλικότητα (από ότι στο πρότυπο επίπεδο) ευνοεί το σχηματισμό φάσης αναλσίμη και σοδαλίτη, (ii) η χαμηλότερη αλκαλικότητα εμποδίζει το σχηματισμό του αναλσίμη και μπορεί να δώσει ωμέγα καθαρής φάσης, αλλά (iii) δε σχηματίζεται καμιά κρυσταλλική φάση όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλότερη από κάποιο συγκεκριμένο επίπεδο.
6. Ο λόγος Si / Al στην πηκτή της σύνθεσης είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας όσον αφορά την επίδρασή του στις παραγόμενες κρυσταλλικές φάσεις: (i) ο χαμηλότερος λόγος Si / Al στα μίγματα ευνοεί το σχηματισμό του σοδαλίτη, (ii) ο υψηλότερος λόγος στα μίγματα οδηγεί σε μετασχηματισμό κρυσταλλικής φάσης από ωμέγα σε φεριερίτη.
 7. Η αύξηση του περιεχομένου γλυκερόλης έχει μια επίδραση αραίωσης επί της κρυστάλλωσης, ισοδύναμη με μείωση της αλκαλικότητας.
 8. Η εισαγωγή κατιόντων καλίου ή ρουβιδίου στο σύστημα της σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οφρετίτη. Η εισαγωγή διαφόρων άλλων κατιόντων (ανόργανων / οργανικών) μπορεί να έχει κάποια επίδραση επί των προκυπτουσών κρυσταλλικών φάσεων αλλά δεν προκύπτουν καινούργιοι τύποι ζεόλιθου.
 9. Ο συνδυασμός νερού - γλυκερόλης είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την κρυστάλλωση. Φαίνεται ότι η 'ακόρεστη' σε νερό κατάσταση μπορεί να διαταράξει τη διαμόρφωση των κανονικά επιδιαλυτομένων κατιόντων και οι 'νέες μορφές' των επιδιαλυτομένων κατιόντων που θα παραχθούν μπορούν με τη σειρά τους να έχουν διαφορετικά δομοτεκτονικά χαρακτηριστικά.

Κεφάλαιο VI

Συνθέσεις ζεόλιθων που βασίζονται στο νέο σύστημα: επίδραση της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na

VI.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σύνθεση ζεόλιθων τύπου φαουγιαζίτη, είναι γνωστή η διαδοχή των φάσεων εξέλιξης που έχει ως εξής: άμορφο → φαουγιαζίτης → 'P'. Οι Dwyer και Chu [263] έδειξαν ότι όταν τα TMA ιόντα προστέθηκαν στο αρχικό μίγμα σύνθεσης μια νέα διαδοχή λάμβανε χώρα: άμορφο → φαουγιαζίτης → ZSM - 4.

Για να εξετάσουμε την πιθανότητα σύνθεσης ζεόλιθου τύπου FAU (και ιδιαίτερα του πλούσιου σε διοξείδιο του πυριτίου FAU τύπου) με το νέο σύστημα σύνθεσης, χρησιμοποιήσαμε μια πηγή πυρηνοποίησης, που συνήθως χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της φάσης του φαουγιαζίτη [477], ώστε να διευκολύνουμε το σχηματισμό ζεόλιθου τύπου FAU.

VI.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

VI.2.1. Σύνθεση

ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική ελεύθερη νερού [305] παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στο κεφάλαιο V της διατριβής.

Πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na (πολτός) [330] ($15.0 \text{ Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 15.0 \text{ SiO}_2 - 320 \text{ H}_2\text{O}$, 74.9 % σε H_2O); παρασκευάστηκε ως εξής: 20.25 g NaOH σε παστίλιες (Merck, θεωρούμενη καθαρότητα 100 %) και 4.95 g αργιλικού νατρίου (BDH, 54.2 % κ.β., Al_2O_3 , 38.5 % κ.β. Na_2O) διαλύθηκαν σε 93.4 g απεσταγμένου νερού υπό ανάδευση. Το προκύπτον θερμό διάλυμα ψύχθηκε και το απολεσθέν νερό συμπληρώθηκε. Σε ένα ξεχωριστό ποτήρι ζέσεως, προστέθηκαν 116.5 g του παρασκευασθέντος διαλύματος σε 82.1 g υδρούλου (Merck, 28.3 % SiO_2 , 8.4 % Na_2O) σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα (ένα διαυγές υγρό) διατηρήθηκε υπό ανάδευση για μία ώρα. Το προκύπτον μίγμα μεταφέρθηκε σε φιάλη πολυαιθυλενίου και σφραγίστηκε. Η φιάλη βυθίστηκε σε υδρόλουτρο $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ για γήρανση (ο χρόνος γήρανσης μετρήθηκε από τη στιγμή αυτή και μετά). Πριν τη χρήση της, η πηγή πυρηνοποίησης ομογενοποιήθηκε με ανακίνηση της φιάλης.

Μίγμα σύνθεσης με προσθήκη της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na παρασκευάστηκε με ανάμιξη 172.1 g ENΑΠ-γλυκεροπηκτής με 31.0 g πηγής πυρηνοποίησης ώστε να προκύψει ομογενές μίγμα σε θερμοκρασία δωματίου. Ο λόγος μάζας μεταξύ της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na και ENΑΠ-γλυκεροπηκτής ήταν 18.0 : 100 και ο λόγος αυτός θεωρείται σαν ο "πρότυπος" λόγος μάζας. Το μίγμα σύνθεσης με "πρότυπο" λόγο μάζας πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na έχει μοριακή σύσταση 11.0 Na₂O - 1.00 Al₂O₃ - 14.1 SiO₂ - 79.8 γλυκερόλη - 64.8 H₂O. Ο λόγος μάζας μεταξύ του προστεθέντος νερού που προέρχεται από την πηγή πυρηνοποίησης και της ENΑΠ-γλυκεροπηκτής είναι 13.5 : 100. Μίγματα σύνθεσης με άλλους λόγους μάζας πηκτής πυρηνοποίησης τύπου Na παρασκευάστηκαν με παρόμοιο τρόπο.

Η διαδικασία κρυστάλλωσης ήταν αυτή που περιγράφεται στο κεφάλαιο V της διατριβής.

VI.2.2. Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση των συντεθέντων ζεόλιθων και οι χημικές μέθοδοι ανάλυσης περιγράφηκαν στο κεφάλαιο II.

VI.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

VI.3.1. Εξέλιξη της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na

Η παρασκευασθείσα πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na είχε εμφάνιση διαφανούς υγρού στα αρχικά στάδια γήρανσης. Μετά από 5 ώρες γήρανσης στους 35 °C μετατράπηκε σταδιακά σε ένα πιο θολό μίγμα. Τα IR φάσματα (σχήμα VI.1) δείχνουν τις μεταβολές στην πηγή πυρηνοποίησης κατά την γήρανση. Όταν ο χρόνος γήρανσης ήταν λιγότερος από 42 ώρες, τα IR φάσματα ήταν πολύ όμοια. Ο ώμος απορρόφησης στα 880 cm⁻¹ μειώνεται μετά από παρέλευση 42 ωρών γήρανσης. Η απορρόφηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στα αργιλιοπυριτικά σωματίδια που έχουν μικρή συνδετικότητα T - ατόμων. Μετά από 115 ώρες γήρανσης, μπορούν να παρατηρηθούν ασθενείς απορροφήσεις στα 560, 680 και 760 cm⁻¹ στα IR φάσματα που είναι παρόμοιες με αυτές των ζεόλιθων τύπου φαουγιαζίτη. Με την περαιτέρω γήρανση, οι απορροφήσεις αυτές γίνονται περισσότερο διακριτές. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι οι πυρήνες ή πρόδρομοι ζεόλιθων φαουγιαζίτη αναπτύσσονται σταδιακά εντός της πηγής πυρηνοποίησης κατά την γήρανση. Η μορφή του XRD για το στερεό δείγμα που συλλέχθηκε μετά από 122 ημέρες γήρανσης στους 35 °C δίνεται στην εικόνα VI.2. Το XRD αχνάρι βρίσκεται σε συμφωνία με την παρουσία φάσης φαουγιαζίτη αλλά η κρυσταλλικότητα είναι αρκετά χαμηλή. Οι υπερβολικά

Πίνακας VI.1.
Συνθήκες σύνθεσης και συστάσεις για ορισμένα τυπικά προϊόντα.

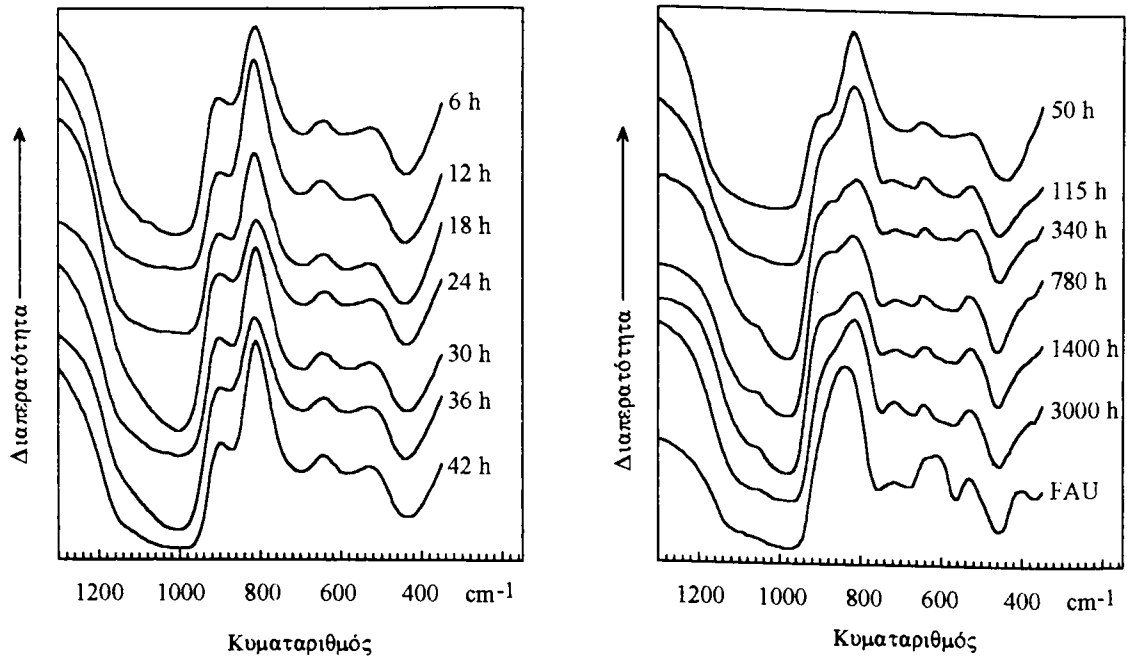
Δείγμα	Πηγή πυρηνοποίησης ^(α)		Κρυστάλλωση ^(β)		Χημική σύσταση			Απόδοση (%)		XRD φάσεις	
	Χρόνος ωρίμανσης (ημέρες)	Χρόνος (d)	Θερμ. (°C)	Si/Al	Na/Al	WL(%)(c)	σε SiO ₂	ΜΑΖ. (%)	ΑΝΛ (%)		
1	0	40.0	120	3.3	1.2	13.8	41.0	43	48		
2	2	18.9	120	3.5	1.2	17.2	45.3	75	15		
3	40	2.0	120	3.4	1.0	15.6	44.6	-	-		
4	40	4.8	120	3.6	1.2	18.5	43.8	91	-		
5	40	24.8	120	3.8	1.3	18.1	44.1	96	-		
6	>40	65.0	90	3.8	1.2	20.1	40.9	70	-		
7	>40	1.7	150	3.4	1.1	17.6	43.4	84	10		
8	- (d)	45	125	3.6	1.1	18.5	46.5	100	-		

(α) Η πηκτική πυρηνοποίησης γιράνθηκε στους 35 °C σε υδρόλουτρο.

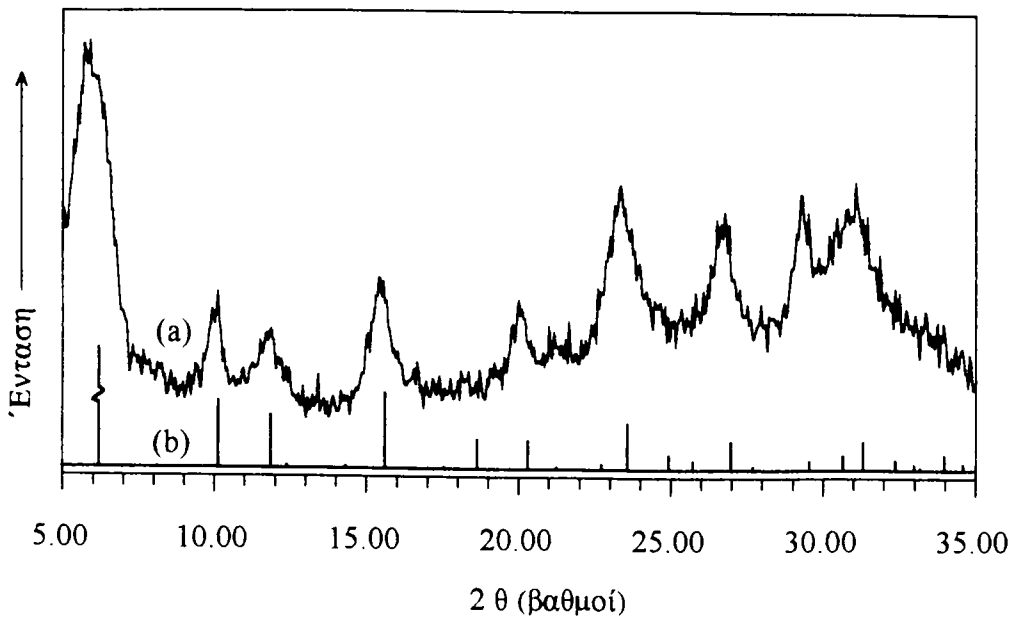
(β) Το μίγμα σύνθεσης βασίζεται σε μια ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτική (10.0 Na₂O - 1.0 Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη) και σε μια υδατική πηκτική πυρηνοποίησης κατόπιν παλαιώσεως (15.0 Na₂O - 1.0 Al₂O₃ - 15.0 SiO₂ - 320.0 H₂O, 74.9 % κ.β. σε νερό). Βάρος (πηκτική πυρηνοποίησης) / βάρος (ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτικής) x 100 = 18.0.

(γ) Απώλεια βάρους μετά από πύρωση 1 ώρας στους 1000 °C.

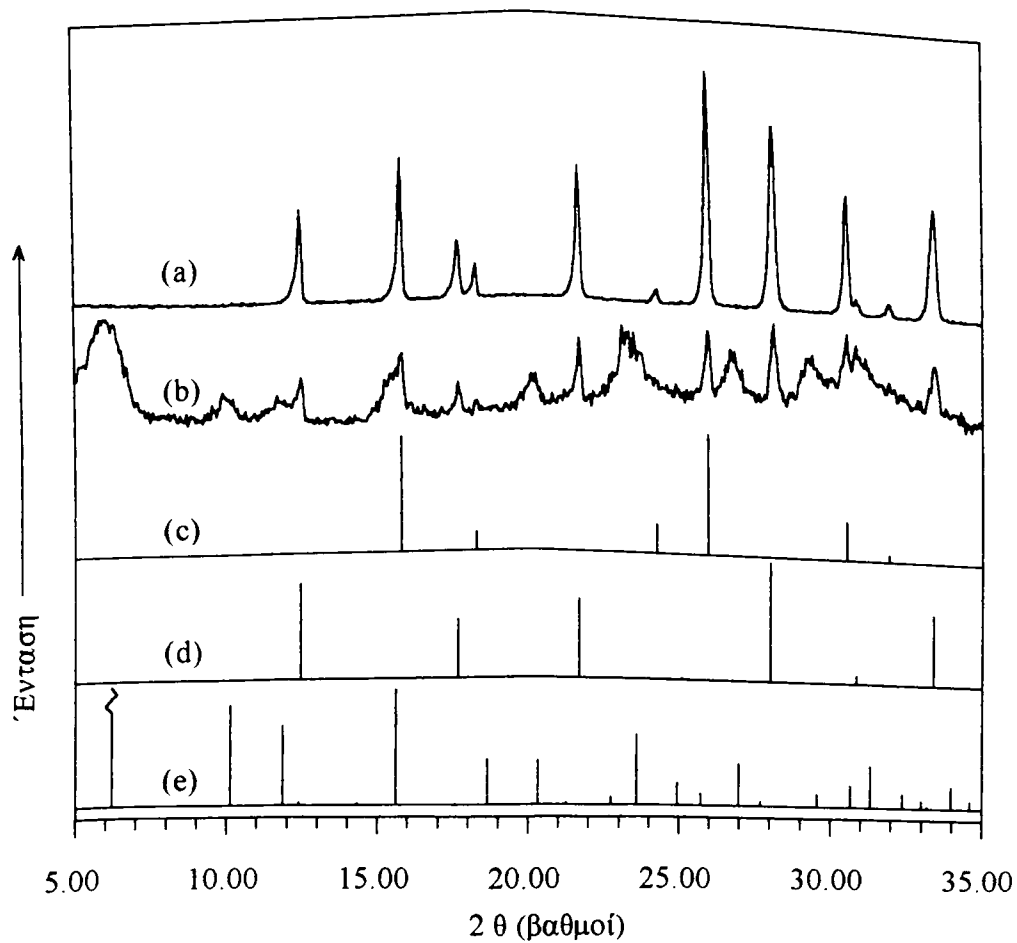
(δ) Δεδομένα του ζεόλιθου ωμέγα που συντέθηκε χωρίς τη χρήση πηκτικής πυρηνοποίησης (πρότυπη σύνθεση).



Εικόνα VI.1. Φάσματα IR του NaY ζεόλιθου (αναφοράς) και των στερεών δειγμάτων που ελήφθησαν από πηγές πυρηνοποίησης σε διαφορετικούς χρόνους γήρανσης.



Εικόνα VI.2. Ακτινογραφήματα XRD (α) ενός στερεού δείγματος από πηγή πυρηνοποίησης κατόπιν 122 ωρών γήρανσης στους 35 °C και (β) ενός ζεόλιθου αναφοράς (φαιουγιαζίτη) [416].



Εικόνα VI.3. Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων που συντέθηκαν στους 90 °C από τις πηγές πυρηνοποίησης που υπέστησαν γήρανση 40 ημερών στους 35 °C και ορισμένα δείγματα αναφοράς: (a) 10 ημέρες, (b) 22 ώρες, (c) αναλίσιμης, (d) Na - P1 και (e) φαουγιαζίτης.

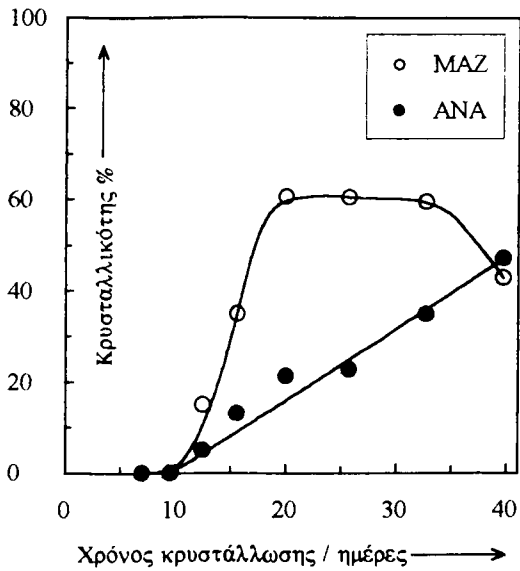
διευρυμένες κορυφές δείχνουν ότι τα μεγέθη των κρυστάλλων της σχηματισθείσης φάσης φαουγιαζίτη είναι εξαιρετικά μικρά (πρόδρομοι πυρήνες!).

Η ίδια ή παρόμοια πηγή πυρηνοποίησης χρησιμοποιείται συνήθως για την καθοδήγηση της σύνθεσης ζεόλιθων με δομή φαουγιαζίτη [291, 477 - 482]. Έχουν γίνει μερικές αναφορές για τη φύση της πηγής πυρηνοποίησης. Τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε συμφωνία με το γενικό συμπέρασμα άλλων ερευνητών - οι πυρήνες ή πρόδρομοι των κρυστάλλων με δομή φαουγιαζίτη σχηματίζονται εντός της πηκτής πυρηνοποίησης κατά την γήρανση [291, 477 - 482].

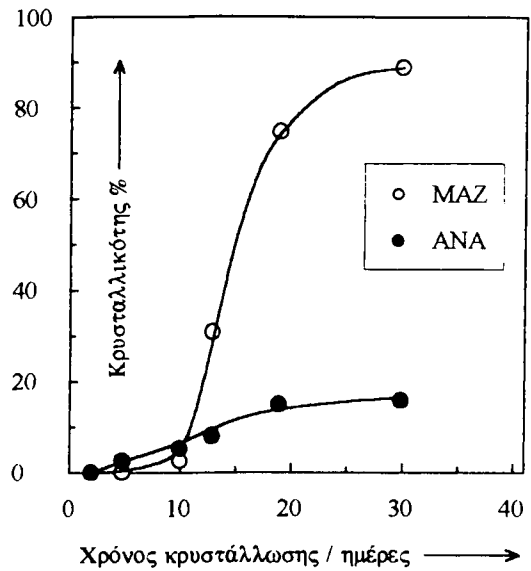
Η πηγή πυρηνοποίησης μετά από 40 ημέρες γήρανσης στους 35 °C κρυσταλλώθηκε σε αντιδραστήρες στους 90 °C υπό στατικές συνθήκες. Τα ακτινογραφήματα XRD για τις σχηματιζόμενες φάσεις και για μερικές σχετικές ζεολιθικές φάσεις γνωστού τύπου δίνονται στην εικόνα VI.3. Μετά από 22 ώρες κρυστάλλωσης, το προϊόν εμφανίζεται ως μίγμα κρυσταλλικών φάσεων φαουγιαζίτη, Na - P1, αναλσίμη και άμορφου. Μετά από 10 περίπου ημέρες κρυστάλλωσης, το προϊόν είναι ένα μίγμα καλά κρυσταλλομένου αναλσίμη και Na - P1. Φαίνεται ότι ο φαουγιαζίτης είναι μια μετασταθερή φάση υπό τις συνθήκες της κρυστάλλωσης. Σχηματίζεται στα πολύ αρχικά στάδια της κρυστάλλωσης και κατόπιν μετατρέπεται σε αναλσίμη ή Na - P1 ή και τα δύο. Μια παρόμοια παρατήρηση κατά την υδροθερμική σύνθεση έχει συζητηθεί στο κεφάλαιο III. Πάραυτα, είναι αρκετά περίεργο το ότι οι Na - P1 και αναλσίμης εμφανίζονται στο αρχικό στάδιο κρυστάλλωσης. Συνεπώς ο φαουγιαζίτης δε μπορεί να ληφθεί σαν απομονωμένη μοναδική φάση. Οι Li και συνεργάτες [479] ανέφεραν ότι υπάρχει μια βέλτιστη περίοδος γήρανσης για την πηγή πυρηνοποίησης (περίπου 1 ημέρα). Η φύση της πηγής πυρηνοποίησης έχει συζητηθεί από άλλους ερευνητές [291, 477 - 482] αλλά δεν έχει κατανοηθεί πλήρως.

VI.3.2. Συνθέσεις: χρόνος γήρανσης της πηγής πυρηνοποίησης

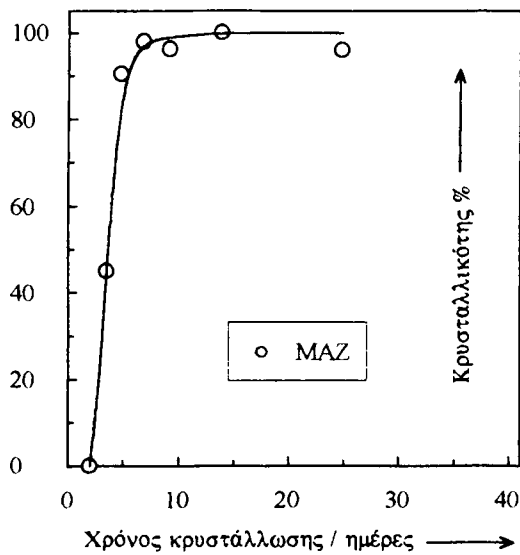
Η παρακολούθηση της διεργασίας κρυστάλλωσης στους 120 °C έγινε με τη χρήση της πηγής πυρηνοποίησης μετά από 0, 2 και 40 ημέρες γήρανσης, βλ. εικόνες VI.4, VI.5 και VI.6. Βρέθηκε ότι μεγαλύτερος χρόνος γήρανσης της πηκτής πυρηνοποίησης αύξησε την ταχύτητα κρυστάλλωσης του ζεόλιθου ωμέγα και μείωσε το σχηματισμό της φάσης αναλσίμη. Όταν η πηκτή πυρηνοποίησης χρησιμοποιήθηκε μετά από 40 ημέρες γήρανσης, η κρυστάλλωση μπόρεσε να ολοκληρωθεί σε λιγότερο από 10 ημέρες και τα προϊόντα ήταν ελεύθερα από αναλσίμη. Τα ακτινογραφήματα XRD του ωμέγα ζεόλιθου που συντέθηκε με χρήση της πηγής πυρηνοποίησης (> 40 ημέρες γήρανσης) και της ασβεστούχου μορφής του (500 °C, 4 ώρες) δίνονται στην εικόνα VI.7. Αυτή είναι μια βελτιωμένη μέθοδος



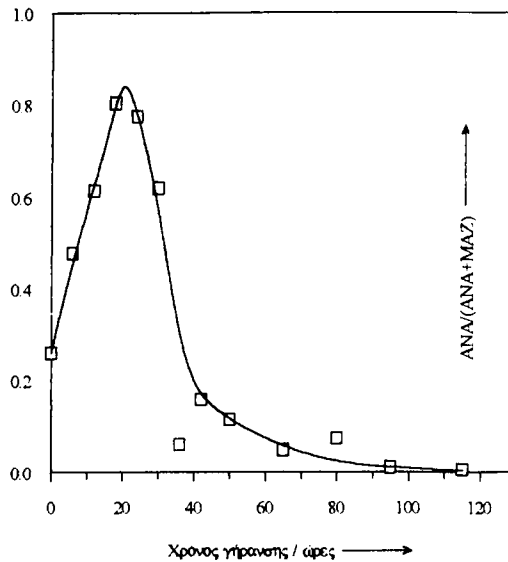
Εικόνα VI.4. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 120 °C. Πηγή πυρηνοποίησης χωρίς γήρανση.



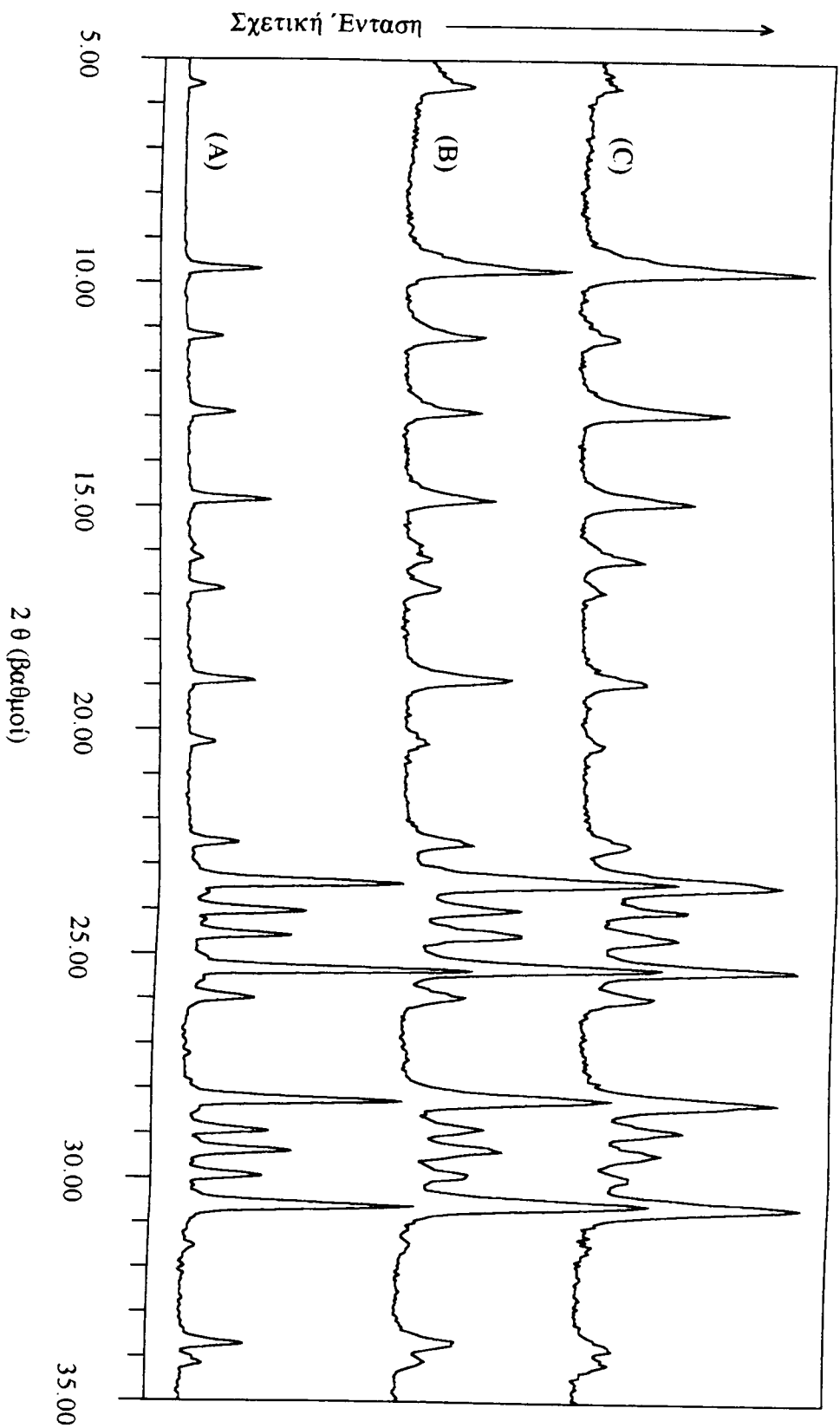
Εικόνα VI.5. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 120 °C. Πηγή πυρηνοποίησης μετά από 2 ημέρες γήρανσης.



Εικόνα VI.6. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 120 °C. Πηγή πυρηνοποίησης μετά από 40 ημέρες γήρανσης.



Εικόνα VI.8. Γραφική παράσταση ANA/(ANA+MAZ) στα προϊόντα συναρτήσει χρόνου γήρανσης της πηγής πυρηνοποίησης.



Εικόνα VI.7. Ακτινογραφήματα XRD (A) του ναπού αμέγα με προσθήκη νερού (σχήμα V.2), (B) του ναπού αμέγα με προσθήκη πηγής πυρηνοποίησης (δείγμα 5 στον πίνακα VI.1) και (C) της αββεστούχου μορφής τους αμέγα ζεόλιθου στο (b).

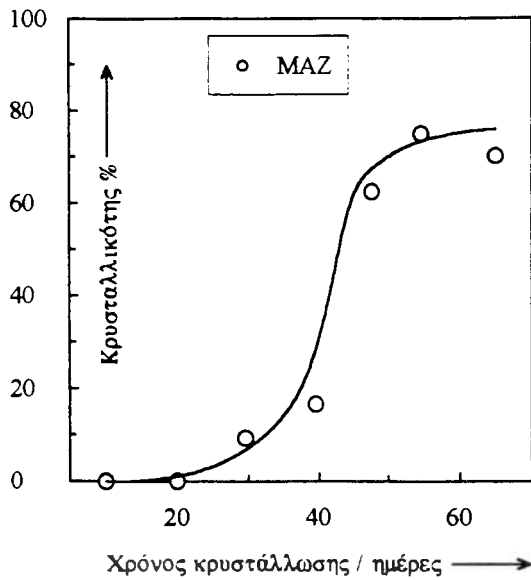
σύνθεσης ωμέγα ζεόλιθου, γρηγορότερη και περισσότερο αναπαραγώγιμη από την παρόμοια μέθοδο με χρήση νερού στη θέση της πηγής πυρηνοποίησης [305,329].

Κάτω από σταθερές συνθήκες κρυστάλλωσης (120 °C, 20 ημέρες), ερευνήθηκε η επίδραση του χρόνου γήρανσης επί του λόγου αναλσίμης / (ωμέγα + αναλσίμης), βλ. εικόνα VI.8. Όταν η πηγή πυρηνοποίησης δεν είχε γηρανθεί (το μίγμα σύνθεσης φτιάχτηκε με ανάμιξη της ENΑΠ-γλυκεροπηκτής με τα πυριτικά και αργιλικά διαλύματα που απαιτούνταν για την παρασκευή της πηγής ταυτόχρονα) εμφανίστηκε σημαντικό ποσό αναλσίμη. Όταν ο χρόνος γήρανσης της πηγής πυρηνοποίησης αυξήθηκε από 0 σε ~20 ώρες εμφανίστηκε σημαντική αύξηση του λόγου αναλσίμης / (αναλσίμης + ωμέγα). Καθώς ο χρόνος γήρανσης αυξήθηκε περαιτέρω, ο λόγος μειώθηκε γρήγορα και τελικά μηδενίστηκε μετά από περίπου 120 ώρες γήρανσης. Είναι φανερό ότι η γήρανση της πηγής πυρηνοποίησης κατά τις πρώτες 48 ώρες έχει σημαντική επίδραση επί των προϊόντων της σύνθεσης. Η επίδραση αυτή μπορεί να αντανακλά μια σημαντική αλλαγή στη φύση της πηγής πυρηνοποίησης κατά την περίοδο γήρανσης. Βασιζόμενοι στα δεδομένα του IR και του XRD για τις πηγές πυρηνοποίησης και στα δεδομένα της σύνθεσης μπορούμε να συμπεράνουμε ότι: (1) όταν η πηγή πυρηνοποίησης παλαιώνεται για περισσότερο από 50 ώρες, ο αργός σχηματισμός φαουγιαζίτη (όπως φαίνεται από τα IR φάσματα) συμπίπτει με την επικράτηση της ωμέγα φάσης στην σύνθεση (2) όταν ο χρόνος γήρανσης της πηκτής πυρηνοποίησης είναι σχετικά σύντομος (<50 ώρες), μετά δυσκολίας ανιχνεύεται κάποια σημαντική αλλαγή στην φύση της πηγής με την μέθοδο IR.

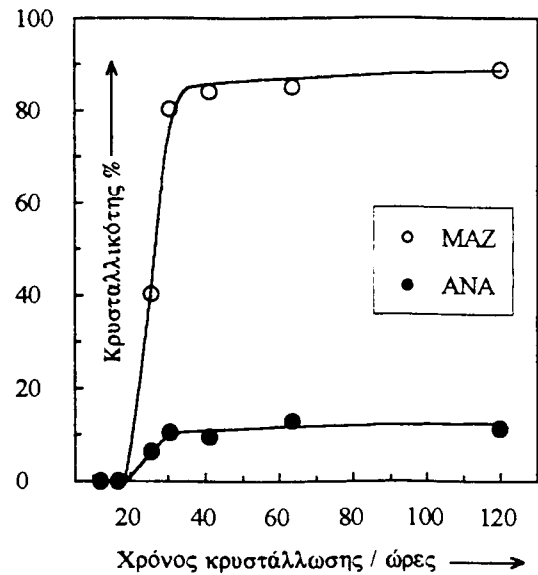
Υπό τις συνθήκες της σύνθεσης ο ζεόλιθος τύπου φαουγιαζίτη δεν ανιχνεύτηκε κατά την πορεία κρυστάλλωσης ούτε καν σαν συνυπάρχουσα και ενδιάμεση μετασταθερή φάση. Προφανώς, η χρήση της πηγής πυρηνοποίησης δε μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό ζεόλιθου τύπου FAU όπως αναμένονταν αρχικά.

VI.3.3. Θερμοκρασία κρυστάλλωσης

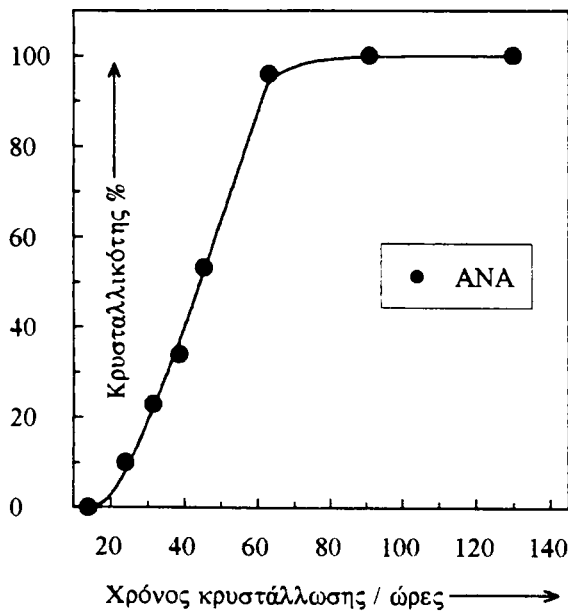
Με χρήση της πηγής πυρηνοποίησης κατόπιν επαρκούς παλαιώσεως (> 40 ημέρες), μελετήθηκαν επίσης οι διαδικασίες κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες (90 °C) και υψηλότερες (150 °C) θερμοκρασίες. Στους 90 °C η ωμέγα φάση σχηματίστηκε με σχετικά αργό ρυθμό και δεν ανιχνεύτηκε φάση φαουγιαζίτη στο αρχικό στάδιο της κρυστάλλωσης (εικόνα VI.9). Στους 150 °C, η ωμέγα φάση σχηματίστηκε γρήγορα εντός 40 ωρών αλλά στο προϊόν βρέθηκε και περίπου 10 % αναλσίμης (εικόνα VI.10). Στους 150 °C, αν η πηγή πυρηνοποίησης αντικαθιστούνταν από νερό, λαμβάνονταν μόνο φάση αναλσίμη κατά τη πορεία κρυστάλλωσης (εικόνα VI.11). Τα δεδομένα



Εικόνα VI.9. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 90 °C. Πηγή πυρηνοποίησης μετά από > 40 ημέρες γήρανσης.



Εικόνα VI.10. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 150 °C. Πηγή πυρηνοποίησης μετά από > 40 ημέρες γήρανσης.



Εικόνα VI.11. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 150 °C. Χρήση νερού αντί πηγής πυρηνοποίησης.



Εικόνα VI.12. Φωτογραφία σάρωσης ηλεκτρονίων του ωμέγα ζεόλιθου (δείγμα 5 του πίνακα VI.1).

αυτά δείχνουν και πάλι ότι η χρήση της πηγής πυρηνοποίησης μπορεί να εμποδίσει το σχηματισμό της φάσης αναλσίμη.

VI.3.4. Μορφολογία και χημική σύσταση

Οι κρύσταλλοι του ωμέγα ζεόλιθου που συντέθηκαν με χρήση της πηγής πυρηνοποίησης είναι συσσωματώματα ελλειψοειδούς σχήματος (εικόνα VI.12) με μέγεθος περίπου 3 x 4 μm. Είναι πολύ μικρότεροι από αυτούς που συντέθηκαν με χρήση νερού αντί της πηγής πυρηνοποίησης και που είχαν μέγεθος περίπου 30 έως 40 μm (εικόνα V.6). Αυτό αποδεικνύει την δημιουργία μεγάλου αριθμού πυρήνων για την ωμέγα φάση όταν χρησιμοποιείται η πηκτική πυρηνοποίησης.

Όταν χρησιμοποιείται πηγή πυρηνοποίησης το μίγμα σύνθεσης έχει ισοδύναμη σύσταση 11.0 Na₂O - Al₂O₃ - 14.1 SiO₂ - 79.8 γλυκερόλη - 64.8 H₂O, Si / Al = 7.05, γλυκερόλη / H₂O = 1.23. Όταν χρησιμοποιείται νερό το μίγμα σύνθεσης έχει ισοδύναμη σύσταση 10.0 Na₂O - Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100 γλυκερόλη - 81.2 H₂O, Si / Al = 6.95, γλυκερόλη / H₂O = 1.23. Με ή χωρίς τη χρήση της πηγής πυρηνοποίησης η χημική σύσταση και η απόδοση του συντεθέντος ωμέγα ζεόλιθου είναι παρόμοιες, βλ. πίνακα VI.1. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις γενικά όμοιες συστάσεις των μιγμάτων σύνθεσης και στις δύο περιπτώσεις και το πιθανό φαινόμενο ισοστάθμισης εξαιτίας των ταυτόχρονων μεταβολών διαφορετικών παραγόντων. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιείται πηγή πυρηνοποίησης, ο λόγος Si / Al και η αλκαλικότητα του μίγματος σύνθεσης είναι ελαφρά υψηλότεροι απ' ότι στο κλασσικό μίγμα. Η αύξηση των δύο αυτών παραγόντων (λόγος Si / Al και αλκαλικότητα) στο μίγμα της αντίδρασης έχει κανονικά αντίθετη επίδραση στο λόγο Si / Al του προκύπτοντος προϊόντος.

Μικρή ποσότητα επιπλέον νατρίου (Na / Al > 1.0, βλ. πίνακα VI.1) βρέθηκε συχνά στα συντεθέντα προϊόντα. Αυτό σημαίνει ότι μερικό NaOH θα μπορούσε να έχει εγκλειστεί εντός των ζεολιθικών κρυστάλλων κατά την κρυστάλλωση.

VI.3.5. Επίδραση των πηγών πυρηνοποίησης

Όταν το νερό αντικαταστάθηκε από την πηγή πυρηνοποίησης κατά την προετοιμασία του μίγματος σύνθεσης, η διαφορετική συμπεριφορά κατά την κρυστάλλωση θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στον παράγοντα της χημικής σύστασης είτε στον παράγοντα της φύσης της πηγής πυρηνοποίησης είτε και στα δύο. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μεταβολή της χημικής σύστασης του μίγματος της σύνθεσης εξαιτίας της αντικατάστασης της πηγής πυρηνοποίησης από νερό δε θεωρείται σημαντική. Συνεπώς, ο παράγοντας της χημικής σύστασης δεν αναμένεται

να είναι σημαντικός. Παρ' όλα αυτά δε μπορούμε να αποκλείσουμε μικρή συνεισφορά από αυτόν τον παράγοντα.

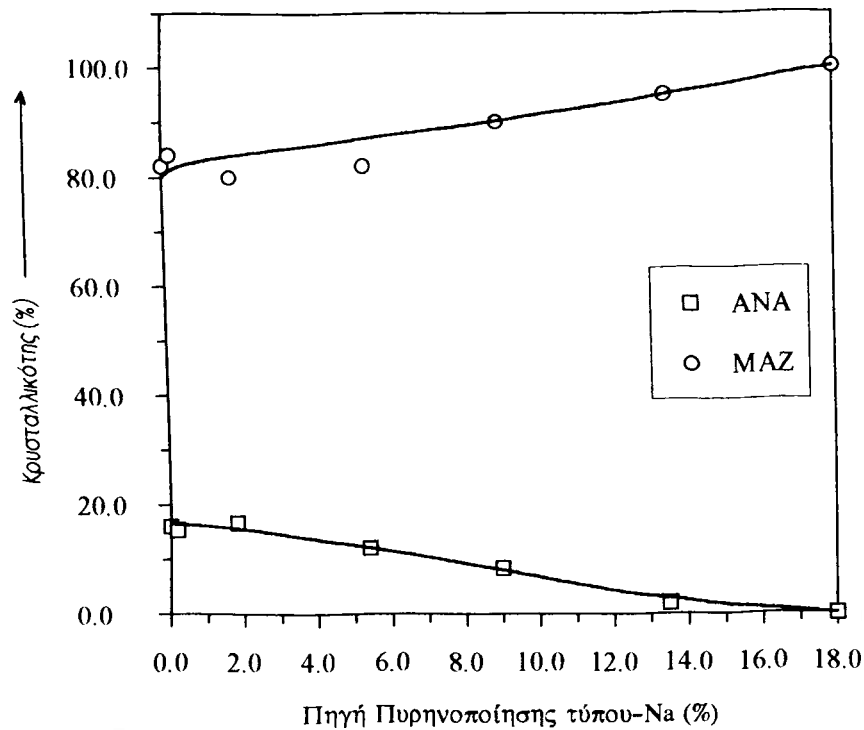
Το γεγονός ότι ο χρόνος γήρανσης της πηγής πυρηνοποίησης επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα κρυστάλλωσης του ζεόλιθου ωμέγα και την εμφάνιση φάσης αναλσίμη υποδεικνύει ότι: (i) η φύση της πηγής πυρηνοποίησης είναι σημαντική, (ii) η φύση της πηγής πυρηνοποίησης μεταβάλλεται κατά την γήρανση. Επί πλέον το σύστημα συνθέσεως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν σύστημα μοντέλο για τη διερεύνηση της πηγής πυρηνοποίησης εξ αιτίας της ικανότητάς του να αντανακλά τις μεταβολές της πηγής πυρηνοποίησης.

Οι Dwyer και Chu [263] απέδειξαν ότι παρουσία ιόντων TMA ο ZSM - 4 κρυσταλλώνεται μέσω σχηματισμού φαουγιαζίτη. Το φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε στο νέο σύστημα σύνθεσης του ωμέγα ζεόλιθου, παρόλο που έγιναν απόπειρες να διευκολυνθεί αυτός ο σχηματισμός: (i) χρησιμοποιήθηκαν πηγές μετά από διάφορους χρόνους γήρανσης στις οποίες η IR φάση φαουγιαζίτη και ακόμη και ο XRD φαουγιαζίτης μπορούσαν να ανιχνευθούν μετά από ορισμένη περίοδο γήρανσης, (ii) χρησιμοποιήθηκε χαμηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης η οποία συνήθως ευνοεί την εμφάνιση μετασταθερής φάσης. Είναι ενδιαφέρον και περίεργο να σημειωθεί ότι η χρήση της πηγής πυρηνοποίησης (για έλεγχο της δομής φαουγιαζίτη) προφανώς δεν οδηγεί τη σύνθεση σε σχηματισμό ζεόλιθου τύπου φαουγιαζίτη αλλά αντίθετα οδηγεί σε σχηματισμό ωμέγα ζεόλιθου και φάσεως αναλσίμη. Κατόπιν τούτου προκύπτει το εξής ερώτημα: ποιος είναι ο ρόλος της πηγής πυρηνοποίησης στο σχηματισμό του ωμέγα ζεόλιθου; Μια από τις πιθανές εξηγήσεις είναι ότι οι πυρήνες (ή κρύσταλλοι) φαουγιαζίτη δε μπορούν να αναπτυχθούν υπό τις συνθήκες κρυστάλλωσης που υπαγορεύει η χημεία της πηκτής, αλλά μπορούν να προκαλέσουν την πυρηνοποίηση ωμέγα ζεόλιθου. Με άλλα λόγια, η ειδική δομή της επιφάνειας των πυρήνων φαουγιαζίτη μπορεί να παρέχει κατάλληλες 'θέσεις' ή 'κέντρα' για το σχηματισμό των ωμέγα πυρήνων.

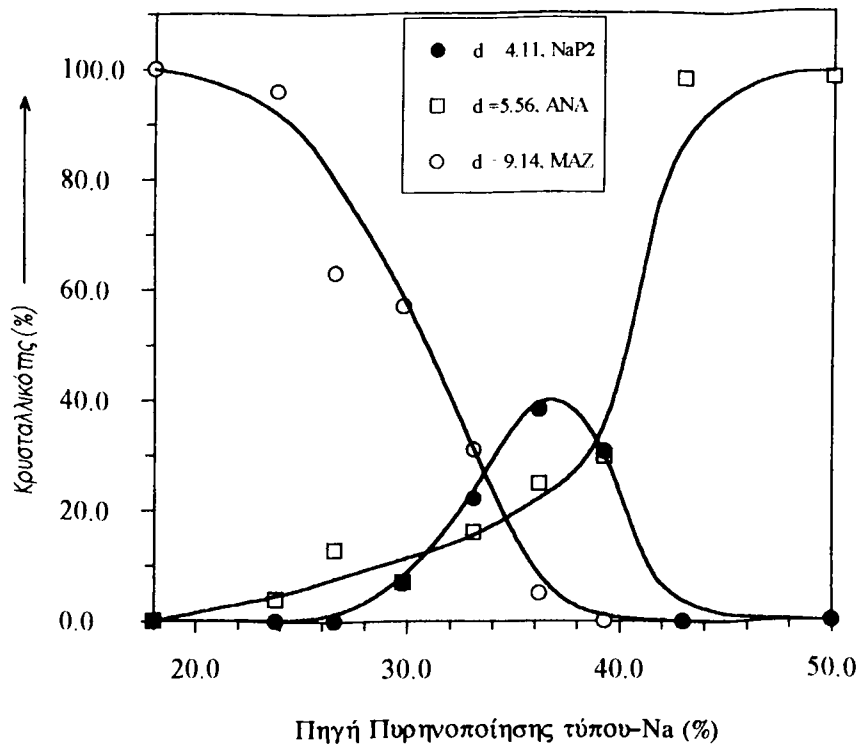
VI.3.6. Σύνθεση: αραίωση της πηγής πυρηνοποίησης

Έχει δειχθεί ότι αν το νερό αντικατασταθεί από την πηγή πυρηνοποίησης κατά την προετοιμασία του μίγματος σύνθεσης η ταχύτητα κρυστάλλωσης της ωμέγα φάσης είναι υψηλότερη και η φάση αναλσίμη μειώνεται. Για να ελέγξουμε περαιτέρω την επίδραση της πηγής πυρηνοποίησης εξετάσαμε ορισμένες συνθέσεις με χρήση μιγμάτων νερού και πηγής πυρηνοποίησης, δηλ. αραιωμένες πηγές πυρηνοποίησης.

Καθώς η πηγή πυρηνοποίησης αραιώνεται όλο και περισσότερο, η κρυσταλλικότητα της φάσης αναλσίμη αυξάνει σταδιακά σε βάρος της



Εικόνα VI.13. Επίδραση του λόγου μάζας της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na στο μίγμα σύνθεσης στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na, $15.0 \text{ Na}_2\text{O} - 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 15.0 \text{ SiO}_2 - 320.0 \text{ H}_2\text{O}$, 74.9 wt % σε H_2O , γηρανθείσα στους 35°C για > 40 ημέρες, (2) ορισμένο ποσό νερού προστέθηκε μαζί με την πηγή πυρηνοποίησης (αραιωμένη πηγή πυρηνοποίησης). Το απαιτούμενο νερό ήταν τέτοιο ώστε ο λόγος μάζας $\{0.749 (\text{πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na}) + (\text{νερό})\} / (\text{ENAP-γλυκεροπηκτική})$ να είναι 13.5 %, (3) το κλάσμα μάζας του νερού στην αραιωμένη πηγή πυρηνοποίησης είναι $\{0.749 (\text{πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na}) + (\text{νερό})\} / \{(\text{πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na}) + (\text{νερό})\}$, (4) κρυστάλλωση στους 120°C για 45 ημέρες.



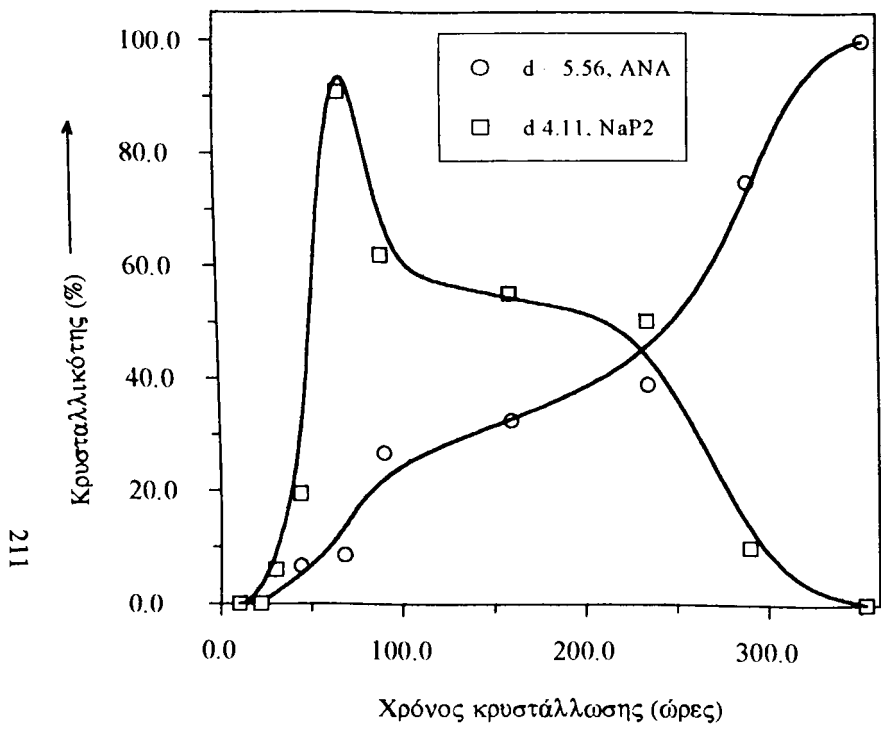
Εικόνα VI.14. Επίδραση του λόγου μάζας της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na προς την μάζα της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής στο σχηματισμό στερεών φάσεων. Σημείωση: (1) πηγή πυρηνοποίησης: 15.0 Na₂O - 1.0 Al₂O₃ - 15.0 SiO₂ - 320.0 H₂O, γηρανθείσα στους 35 °C για > 40 ημέρες, (2) συνθήκες κρυστάλλωσης: 120 °C, 10 ημέρες.

κρυσταλλικότητας της ωμέγα φάσεως, βλ. εικόνα VI.13. Επειδή οι αραιωμένες πηγές πυρηνοποίησης χρησιμοποιήθηκαν έτσι που ο λόγος μάζας του νερού προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή να είναι πάντα ο ίδιος, ο παράγοντας του περιεχόμενου νερού μπορεί να αποκλεισθεί. Συνεπώς τα αποτελέσματα της σύνθεσης δείχνουν ότι λιγότερο αραιωμένη πηγή πυρηνοποίησης ευνοεί το σχηματισμό ωμέγα φάσεως έναντι της φάσης αναλσίμη. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το προηγούμενο συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση της χρήσης πηγής πυρηνοποίησης. Επιπλέον δείχνει ότι η πηγή πυρηνοποίησης δεν είναι πολύ αποτελεσματική στο να κατευθύνει τον σχηματισμό φάσης προς την ωμέγα δομή.

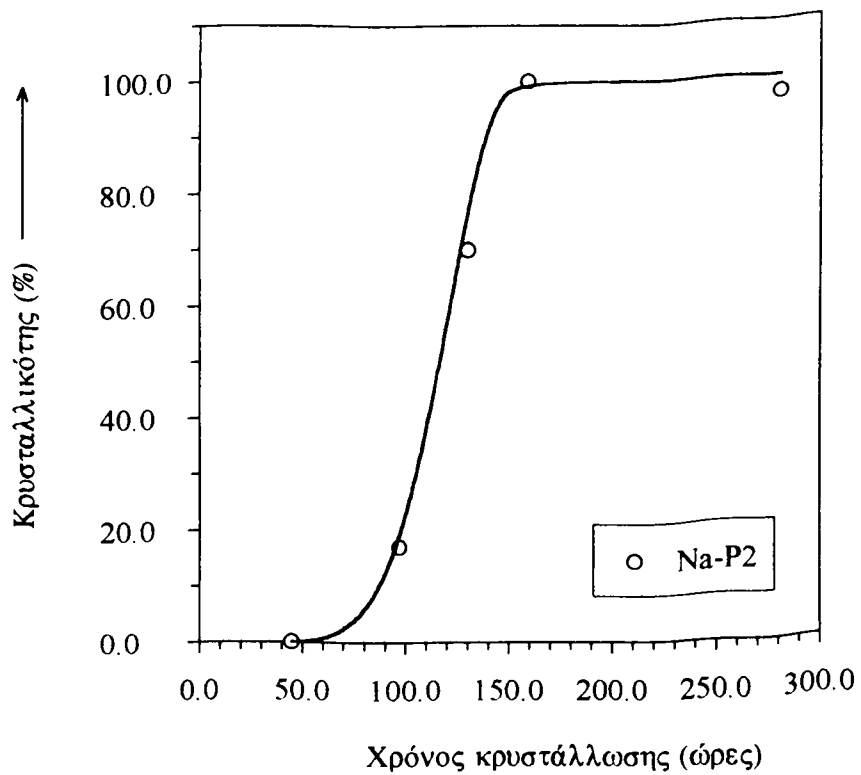
VI.3.7. Σύνθεση: Αύξηση δόσης σε πηγή πυρηνοποίησης κατά την παρασκευή του μίγματος σύνθεσης

Στις συνθέσεις που περιλαμβάνουν τη χρήση πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na, μέχρι τώρα, ο λόγος μάζας μεταξύ του νερού και της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής έχει ελεγχθεί προσεκτικά ώστε να βρίσκεται πάντα στην τιμή 13.5 %, η οποία ισοδυναμεί με λόγο μάζας 18.0 % στην περίπτωση της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na (σε περίπτωση αραιωμένης πηκτής πυρηνοποίησης ο λόγος μάζας μεταβάλλεται αντίστοιχα). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν και άλλοι υψηλότεροι λόγοι μάζας. Οι σχέσεις μεταξύ των σχηματιζόμενων κρυσταλλικών φάσεων και του λόγου μάζας στις αντίστοιχες συνθέσεις δείχνονται στην εικόνα VI.14.

Καθώς ο λόγος μάζας του υγρού της πηγής πυρηνοποίησης προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή αυξάνει (αρχίζοντας από 18.0 %), (i) μεταξύ 18.0 % και 25.0 % η κρυσταλλικότητα της ωμέγα φάσεως μειώνεται σταδιακά, (ii) από λόγο μάζας 25.0 % και πάνω, η κρυσταλλικότητα της ωμέγα φάσεως μειώνεται γρήγορα και φθάνει το μηδέν σε λόγο μάζας περίπου 45.0 %, (iii) από λόγους μάζας 38 % και άνω, η κρυσταλλικότητα της φάσης αναλσίμη αυξάνει σταδιακά και κατόπιν γρήγορα καθώς γίνεται η κυριαρχούσα φάση, (iv) η Na - P2 φαίνεται να είναι μια ενδιάμεση φάση που εμφανίζεται μεταξύ της αλλαγής φάσεως από ωμέγα σε αναλσίμη και (v) φθάνει τη μέγιστη κρυσταλλικότητα σε λόγο μάζας περίπου 37.0 %. Η αλλαγή φάσης από ωμέγα σε αναλσίμη δεν είναι αναμενόμενη και μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην αύξηση του λόγου μάζας νερού προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή στα μίγματα σύνθεσης, πράγμα που συζητήθηκε ανωτέρω. Εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας πηγής πυρηνοποίησης η συνολική μεταβολή στη χημική σύσταση του μίγματος σύνθεσης είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας. Η εμφάνιση του Na - P2 σαν ενδιάμεση φάση είναι ενδιαφέρουσα (η ταυτοποίησή της θα συζητηθεί παρακάτω). Αυτό παρέχει περαιτέρω αποδείξεις ότι η πηγή πυρηνοποίησης έχει κάποια δυναμική επιρροή στην διεργασία της κρυστάλλωσης για το παρόν σύστημα



Εικόνα VI.15. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 120 °C με δεδομένο λόγο μάζας (37.2 %) της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική. Σημείωση: πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na: 15.0 Na₂O - 1.0 Al₂O₃ - 15.0 SiO₂ - 320.0 H₂O, γηρανθείσα στους 35 °C για > 40 ημέρες



Εικόνα VI.16 Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 100 °C με δεδομένο λόγο μάζας (37.2 %) της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική. Σημείωση: πηκτική πυρηνοποίησης τύπου Na: 15.0 Na₂O - 1.0 Al₂O₃ - 15.0 SiO₂ - 320.0 H₂O, γηρανθείσα στους 35 °C για > 40 ημέρες

σύνθεσης. Επιπλέον, ο ζεόλιθος (Na - P2) εμφανίζεται συχνά σαν μια σταθερή φάση κατά τη σύνθεση ζεόλιθων τύπου A και FAU. Συνεπώς η καθαρή φάση του και ακόμη και άλλες μετασταθερές φάσεις μπορούν να ληφθούν με ρύθμιση των παραμέτρων σύνθεσης.

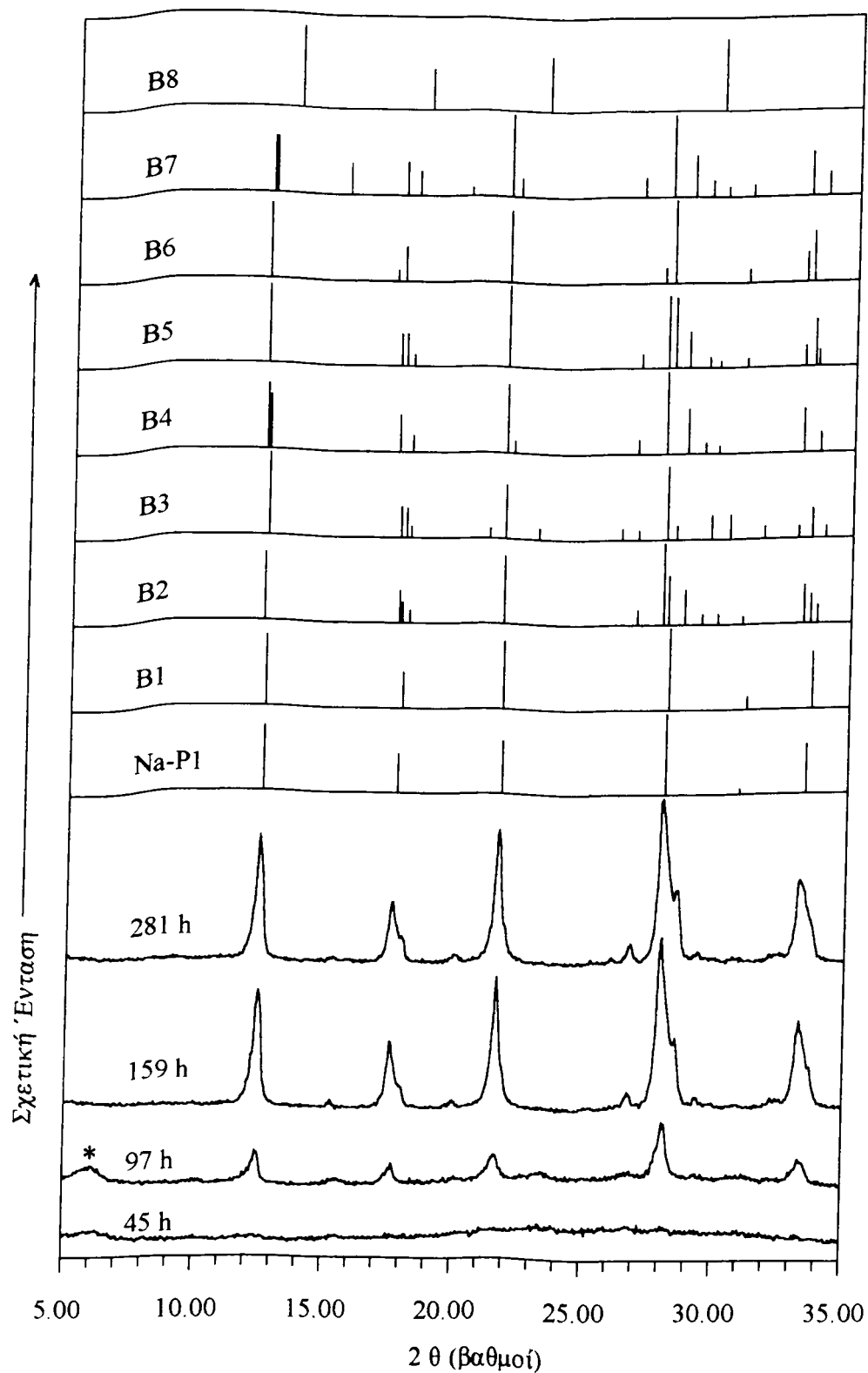
VI.3.8. Σύνθεση της φάσης Na - P2: με καθορισμένη δόση της πηγής πυρηνοποίησης

Σε μια προσπάθεια να απομονωθεί η φάση Na - P2 και να ελεγχθεί η δυνατότητα λήψης άλλων μετασταθερών φάσεων, καθορίσαμε το λόγο μάζας της πηγής πυρηνοποίησης προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή στο 37.2 % και παρακολουθήσαμε την πορεία κρυστάλλωσης σε διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.

Σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης 120 °C (εικόνα VI.15), και η φάση Na - P2 και η φάση αναλίσμη άρχισαν να εμφανίζονται στα προϊόντα μετά από 15 - 20 ώρες κρυστάλλωσης. Η κρυσταλλικότητα της Na - P2 αυξάνει πολύ γρήγορα και φθάνει τη μέγιστη τιμή της (μέχρι 90 %) περίπου εντός 70 ωρών κρυστάλλωσης. Από 70 έως 90 ώρες κρυστάλλωσης υπάρχει μια απότομη πτώση (μέχρι περίπου 60 %) στην κρυσταλλικότητα του Na - P2 και κατόπιν εμφανίζεται μια σχετικά σταθερή κρυσταλλικότητα για μέχρι 240 ώρες κρυστάλλωσης. Από περίπου 240 έως 350 ώρες κρυστάλλωσης, η κρυσταλλικότητα της Na - P2 μειώνεται από περίπου 55 % σε 0 % στο προϊόν. Από την άλλη πλευρά, η φάση αναλίσμη αυξάνεται συνεχώς και τελικά γίνεται η μόνη φάση που ανιχνεύεται στο προϊόν μετά από περίπου 350 ώρες κρυστάλλωσης. Είναι φανερό από την πορεία κρυστάλλωσης ότι ο αναλίσμης είναι περισσότερο σταθερή φάση από τον Na - P2. Ο δεύτερος είναι μια μετασταθερή φάση στο σύστημα της σύνθεσης.

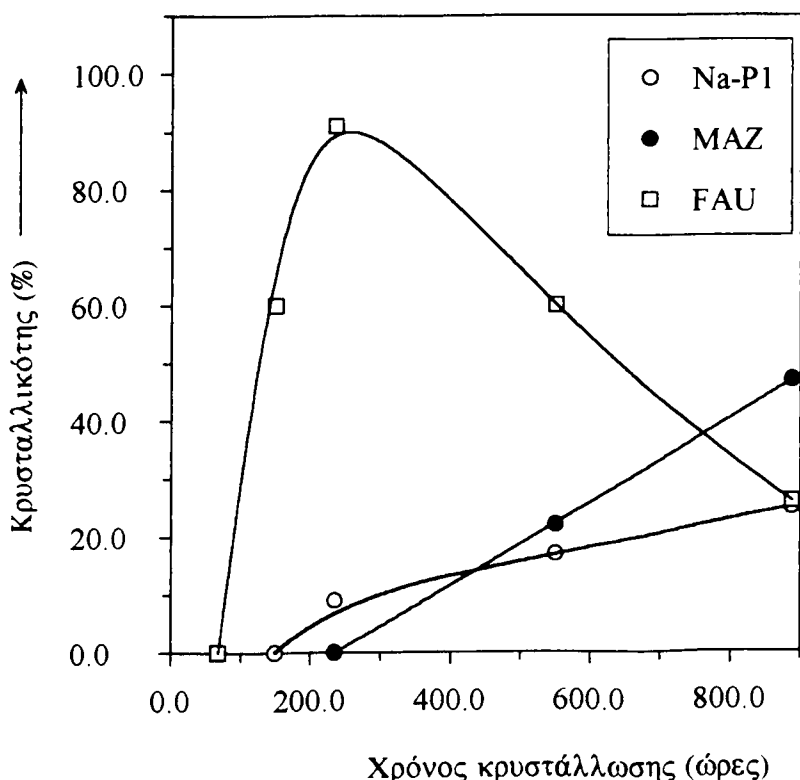
Σε θερμοκρασίες κρυστάλλωσης 100 °C (εικόνα VI.16) ο Na - P2 είναι η μόνη κρυσταλλική φάση που εμφανίζεται στο προϊόν εντός περίπου 280 ωρών κρυστάλλωσης. Το σχετικά σαφές ακτινογράφημα σκόνης XRD και η χαμηλή ένταση ακτινοβολίας διάχυσης (εικόνα VI.17) είναι ενδείξεις της μεγάλης κρυσταλλικότητας της φάσης. Το καλύτερα κρυσταλλωμένο δείγμα θεωρήθηκε ότι είχε κρυσταλλικότητα 100 % και βάσει αυτού, υπολογίστηκε κατόπιν η κρυσταλλικότητα του Na - P2 σε άλλα δείγματα (συμπεριλαμβανομένων και αυτών που αναφέρθηκαν προηγούμενα). Προφανώς στους 100 °C, η μετασταθερή φάση του Na - P2 είναι σχετικά 'σταθερή' και μπορεί να απομονωθεί σαν προϊόν καθαρής φάσεως.

Σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης 90 °C (εικόνα VI.18) βρέθηκαν τρεις κρυσταλλικές φάσεις (φαιουγιαζίτη, Na - P1 και ωμέγα) στο προϊόν σε διάστημα 900



Εικόνα VI.17. Ακτινογραφήματα σκόνης XRD των ζεόλιθων που κρυσταλλώθηκαν στους 100 °C με δεδομένο λόγο μάζας (37.2 %) της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή. Δίνονται επίσης τα ακτινογραφήματα σκόνης XRD ορισμένων ζεόλιθων αναφοράς.

ωρών κρυστάλλωσης. Η κρυσταλλικότητα του φαουγιαζίτη αυξάνεται πολύ γρήγορα περίπου 80 ώρες μετά την αρχή της κρυστάλλωσης. Σε περίπου 240 ώρες φθάνει μια μέγιστη τιμή (μέχρι 90 %) και κατόπιν μειώνεται σταδιακά. Εν τω μεταξύ τόσο η ωμέγα φάση όσο και η φάση Na - P1 αυξάνονται σταδιακά μετά από 200 ώρες κρυστάλλωσης. Προφανώς στους 90 °C ο φαουγιαζίτης είναι μια μετασταθερή φάση και μπορεί να μετατραπεί σε Na - P1 και / ή ωμέγα φάση. Υπό τις δεδομένες συνθήκες η διαφορά σταθερότητας μεταξύ των σταθερών φάσεων ωμέγα και Na - P1 δεν είναι προφανής. Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, οι Dwyer και Chu [263] έδειξαν ότι η συνήθης ακολουθία διαδοχής στον σχηματισμό των φάσεων: άμορφο → φαουγιαζίτης → 'P' μετατρέπονταν στην ακολουθία διαδοχής άμορφο → φαουγιαζίτης → ZSM - 4 παρουσία ιόντων TMA στο αρχικό μίγμα της σύνθεσης. Συγκριτικά φαίνεται ότι το νέο σύστημα σύνθεσης είναι λιγότερο αποτελεσματικό από ότι το σύστημα της TMA σύνθεσης στο σχηματισμό ωμέγα φάσεως (ή ZSM - 4).



Εικόνα VI.18. Καμπύλη κρυστάλλωσης στους 90 °C με δεδομένο λόγο μάζας (37.2 %) της πηγής πυρηνοποίησης τύπου Na προς την ΕΝΑΠΙ-γλυκεροπηκτική. Σημείωση: πηγή πυρηνοποίησης τύπου Na: 15.0 Na₂O - 1.0 Al₂O₃ - 15.0 SiO₂ - 320.0 H₂O, γηρανθείσα στους 35 °C για > 40 ημέρες

Η γενική τάση σχετικά με τη σχέση μεταξύ θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και σταθερότητας των σχηματιζόμενων φάσεων είναι προφανής και καλά αποδεδειγμένη. Υψηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ευνοεί το σχηματισμό σταθερής φάσης, ενώ χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ευνοεί το σχηματισμό μετασταθερής φάσης. Μια μετασταθερή κρυσταλλική φάση μπορεί να γίνει σχετικά 'σταθερή' σε χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και έτσι να μπορέσει να απομονωθεί. Η μεγάλη ευαισθησία των σχηματιζόμενων φάσεων στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης υπό τις δεδομένες συνθήκες διαφέρει. Θα μπορούσε να είναι δυνατή η απομόνωση καθαρής φάσης φαουγιαζίτη με περαιτέρω ρύθμιση των συνθηκών και της σύστασης του μίγματος σύνθεσης. Όμως, όσο το σύστημα σύνθεσης είναι ιδιαίτερα αλκαλικό δε μπορεί να εξασφαλισθεί η λήψη ζεολιθικού προϊόντος με υψηλό λόγο Si / Al. Για παράδειγμα, το δείγμα με περίπου 90 % φαουγιαζίτη που συντέθηκε στους 90 °C είχε λόγο Si / Al περίπου 2.3. Ο υψηλότερος λόγος Si / Al φαουγιαζίτη (σχεδόν) καθαρής φάσεως που συντέθηκε με τη συμβατική υδροθερμική μέθοδο έχει την τιμή 3.0.

Πίνακας VI.2.

Σχέση μεταξύ ζεόλιθων Linde B και των συνθετικών φάσεων των Barrer, Taylor και Roy [483 - 485]

Linde [483]	Barrer [484]	Taylor and Roy [485]
B1	Na-P1 (Κυβικό ενδοκεντρωμένο)	Na-Pc (Κυβικό ενδοκεντρωμένο)
B2, B3, B4, B5	Na-P2 (Τετραγωνικό ενδοκεντρωμένο)	Na-Pt (Τετραγωνικό ενδοκεντρωμένο)
B4, B7	-----	Na-Pt (Τετραγωνικό πρωταρχικό)
B8	-----	-----
-----	Na-P3 (ορθορομβικό)	-----

VI.3.9. Na - P1, Na - P2 και φάσεις της αυτής οικογένειας

Μια σειρά φάσεων - παραλλαγών του συνθετικού Linde B ονομάστηκαν αυθαίρετα 'B' και έχουν σαν δείκτες τα νούμερα 1 έως 8 [483]. Η ονομασία των ζεόλιθων σε αυτή τη σειρά βασίζεται σε διαφορές των σχετικών ακτινογραφημάτων σκόνης XRD (εικόνα VI.17). Αυτές οι διαφορές είναι διαφορετικού βαθμού και οι κύριες κορυφές σκέδασης ακτίνων X είναι κοινές για όλες τις φάσεις [483]. Οι ζεόλιθοι B κατά καιρούς έχουν πάρει ονομασίες όπως φάσεις που μοιάζουν με φιλιπσίτη, χαρμωτόμη, Na - P και γισμονδίνη. Οι ζεόλιθοι που έχουν παρόμοια

ακτινογραφήματα σκόνης XRD με αυτά των Β ζεόλιθων ονομάστηκαν Na - P1, Na - P2 από τον Bagger [484], Na - Pc και Na - Pt από τους Taylor και Roy [485]. Η σχέση μεταξύ τους φαίνεται στον πίνακα VI.2.

Οι δομές των Na - P1 και Na - P2 έχουν επιλυθεί και είναι αμφοτέρως τύπου GIS [55]. Το πλέγμα είναι ιδιαίτερα εύκαμπτο και μεταβολές λόγω αντικατάστασης συνοδεύονται από μεταβολές των σταθερών πλέγματος και της συμμετρίας. Οι Baerlocher και Meier [486] έδειξαν ότι πολλές φαινομενικά διαφορετικές P - φάσεις (ή Β φάσεις) οφείλονταν στις έντονες μεταβολές από αντικατάσταση και διδυμία στα πλέγματα αυτού του τύπου. Σύμφωνα με την επίσημη δημοσίευση IZA ο όρος ζεόλιθος P (αλλά όχι Β) είναι δόκιμος λόγω του 'Νόμου Προτεραιότητας' [55,108].

Οι Katonic και συνεργάτες [487] ανέφεραν ότι από μια πρόσφατα παρασκευασμένη αργιλιοπυριτική πηκτή ο Na - Pt (ή Na - P2) εμφανίστηκε σαν η πρώτη κρυσταλλική φάση που μετατράπηκε στον Na - Pc (ή Na - P1) για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης.

Και ο Na - P1 και ο Na - P2 έχουν μελετηθεί στην παρούσα εργασία. Η διάκριση μεταξύ του Na - P2 και του Na - P1 έγινε από την παρουσία των διπλών κύριων κορυφών στο ακτινογράφημα σκόνης ακτίνων Χ, βλ. εικόνα VI.17. Όπως και οι Katonic και συνεργάτες [487], βρήκαμε ότι αν ο P εμφανιστεί σαν πρώτη κρυσταλλική φάση (ή με άλλες κρυσταλλικές φάσεις ταυτόχρονα) είναι ο Na - P2 και όχι ο Na - P1, ενώ αν εμφανιστεί σαν σταθερή φάση (δηλ. μια μεταβληθείσα φάση μέσω μιας μετασταθερής φάσης) είναι ο Na - P1 και όχι ο Na - P2. Όπως φαίνεται στην εικόνα VI.16 όμως δεν υπάρχει απόδειξη για τη μεταβολή φάσεως από Na - P2 σε Na - P1 που να λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του εκτεταμένου χρόνου αντίδρασης μεταξύ 160 και 280 ωρών. Ο Na - P2 φαίνεται αρκετά σταθερός στο παρόν σύστημα σύνθεσης και υπό τις συνθήκες της σύνθεσης.

VI.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Δίνεται μια γρήγορη μέθοδος για την παραγωγή φάσεως καθαρού ωμέγα ζεόλιθου με ανάμειξη παλαιωμένης αργιλιοπυριτικής πηκτής (15.0 Na₂O - Al₂O₃ - 15.0 SiO₂ - 320 H₂O, ~40 ημέρες στους 35 °C) με ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή (10.0 Na₂O - Al₂O₃ - 13.9 SiO₂ - 100.0 γλυκερόλη).
2. Η μελέτη έδειξε ότι οι πυρήνες ή πρόδρομοι του ζεόλιθου τύπου φαουγιαζίτη σχηματίζονται μετά από 5 ημέρες γήρανσης εντός της πηγής πυρηνοποίησης στους 35 °C. Η φάση φαουγιαζίτη ανιχνεύτηκε με XRD μετά από 122 ημέρες γήρανσης.

3. Ο χρόνος γήρανσης της πηγής πυρηνοποίησης έχει προφανές αποτέλεσμα επί της ταχύτητας κρυστάλλωσης του μίγματος σύνθεσης στους 120 °C και επί των σχηματιζόμενων στερεών φάσεων επίσης. Το φαινόμενο αυτό συνίσταται σε διευκόλυνση του σχηματισμού ωμέγα φάσεως και μείωση του σχηματισμού φάσης αναλσίμη.
4. Προφανώς η χρήση πηγής πυρηνοποίησης για την επίτευξη της δομής φαουγιαζίτη δεν οδηγεί σε σχηματισμό ζεόλιθου τύπου φαουγιαζίτη ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (90 °C). Σε υψηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης 150 °C η ταχύτητα κρυστάλλωσης αυξάνεται αλλά ο αναλσίμης σαν δεύτερη φάση εμφανίζεται επίσης στα προϊόντα.
5. Καλά κρυσταλλωμένος Na - P2 μπορεί να απομονωθεί με έλεγχο της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και με χρήση μεγάλης ποσότητας πηκτής πυρηνοποίησης.
6. Η ακολουθία σταθερότητας που προέκυψε από τα πειράματα είναι: άμορφο → φαουγιαζίτης → ωμέγα / Na - P → αναλσίμης και βρέθηκε ότι χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ευνοεί το σχηματισμό και την απομόνωση της λιγότερο σταθερής φάσης.

Κεφάλαιο VII

Σύνθεση ζεόλιθων που βασίζεται σε ένα νέο σύστημα: επίδραση πηγής πυρήνωσης τύπου-K

VII.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχει αποτελέσει αντικείμενο συζήτησης το ότι η εισαγωγή μιας πηγής πυρήνωσης τύπου Na στο νέο σύστημα σύνθεσης μπορεί να προκαλέσει μερικές μεταβολές στις διεργασίες της κρυστάλλωσης. Τα διαλύματα των NaOH και KOH έχουν παρόμοιες ιδιότητες όσον αφορά στη αλκαλικότητα. Όμως, είναι γνωστό ότι στη σύνθεση των ζεόλιθων τα ιόντα Na^+ και K^+ μπορούν να έχουν πολύ διαφορετική επίδραση στις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις. Ως μέρος της αξιοποίησης του νέου συστήματος σύνθεσης, εισήγαμε μία πηγή πυρήνωσης τύπου-K στο νέο σύστημα σύνθεσης το οποίο έχει την ίδια σύσταση με την πηγή πυρήνωσης τύπου-Na με διαφορά την αντικατάσταση του Na^+ από K^+ .

VII.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

VII.2.1 Σύνθεση

Ελεύθερη νερού αργιλιοπυριτικών (ΕΝΑΠ) γλυκεροπηκτή [305]: παρασκευάστηκε κατά τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο V αυτής της διατριβής.

Πηγή πυρήνωσης τύπου-K (πολτός) ($15,0\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-15,0\text{SiO}_2-320\text{H}_2\text{O}$, 70,5% του H_2O): παρασκευάστηκε ως εξής: 22,31 g δισκίων KOH (Merck, θεωρούμενο 100%) και 3,828 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck, θεωρούμενο 100%) διαλύθηκαν σε 37,20 g αποσταγμένου νερού υπό ανάδευση. Το προκύπτον θερμό διάλυμα ψύχθηκε και αντισταθμίστηκε η απώλεια νερού. Σε άλλο ποτήρι ζέσης, 25,06 g ιζηματοειδούς διοξειδίου του πυριτίου (Merck, extra pure, 92,8% SiO_2) και 19,94 g δισκίων KOH (Merck, θεωρούμενο 100%) διαλύθηκαν σε 99,56 g αποσταγμένου νερού υπό ανάδευση. Το προκύπτον θερμό διάλυμα ψύχθηκε και αντισταθμίστηκε η απώλεια νερού. Στο πρώτο διάλυμα αργιλικού καλίου, προστέθηκαν αργά και υπό ανάδευση 137,5 g του παρασκευασμένου πυριτικού καλίου. Το μίγμα (διαυγές υγρό)

διατηρήθηκε υπό ανάδευση για μία ώρα. Το προκύπτον μίγμα μεταφέρθηκε μέσα σε μία φιάλη από πολυαιθυλένιο και σφραγίστηκε. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας $35 \pm 2^\circ\text{C}$ προς γήρανση (ο χρόνος γήρανσης μετράται από τη στιγμή ανάμιξης και πέρα). Η πηγή πυρήνωσης ομογενοποιήθηκε δι'ανακίνησης της φιάλης πριν τη χρήση της.

Μίγμα σύνθεσης με προσθήκη πηγής πυρήνωσης τύπου-K: παρασκευάστηκε με ανάμιξη 151,0 g ENΑΠ-γλυκεροπηκτής με 28,9 g πηγής πυρήνωσης προς λήψη ομογενούς μίγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Ο λόγος μαζών μεταξύ της πηγής πυρήνωσης τύπου-K και της ENΑΠ γλυκεροπηκτής είναι 19,2:100 και αυτή η αναλογία μαζών θεωρείται ως ο πρότυπος λόγος με βάση τις μάζες. Το μίγμα σύνθεσης με "πρότυπο" λόγο μαζών πηγής πυρήνωσης τύπου-K έχει μοριακή σύσταση: $7,98\text{Na}_2\text{O}-3,04\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-14,1\text{SiO}_2-79,8\text{γλυκερίνη}-64,8\text{H}_2\text{O}$. Ο λόγος μαζών μεταξύ του προστιθέμενου νερού που προέρχεται από την πηγή πυρήνωσης και αυτού από της ENΑΠ-γλυκεροπηκτή είναι 13,5:100. Μίγματα σύνθεσης με άλλους λόγους μαζών πηγών πυρήνωσης τύπου-K παρασκευάστηκαν κατά παρόμοιο τρόπο.

Πορεία κρυστάλλωσης: ήταν η ίδια με αυτήν που περιγράφεται στο Κεφάλαιο V αυτής της διατριβής.

VII.2.2. Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι

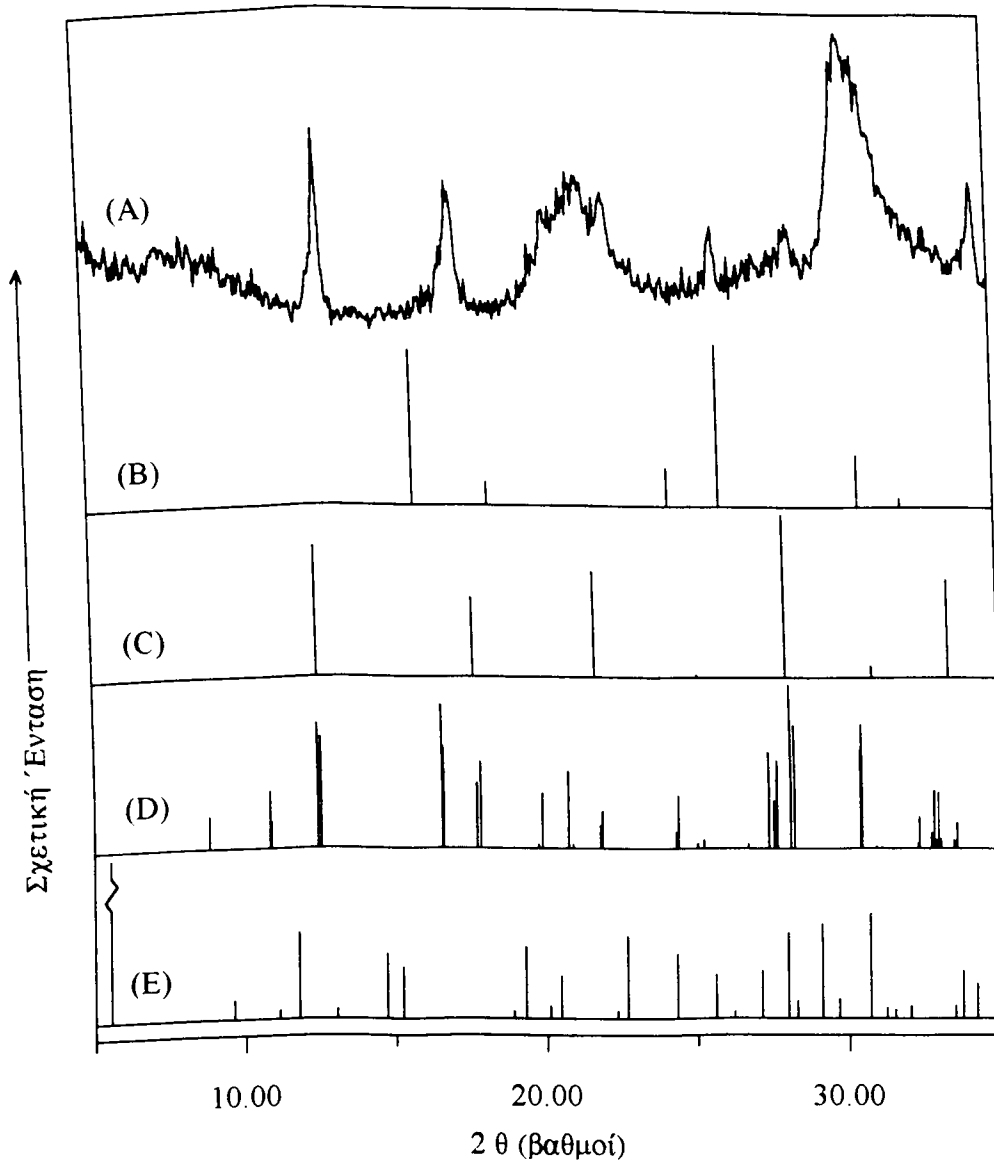
Οι φυσικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση των συντιθέμενων ζεόλιθων και οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο II.

VII.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

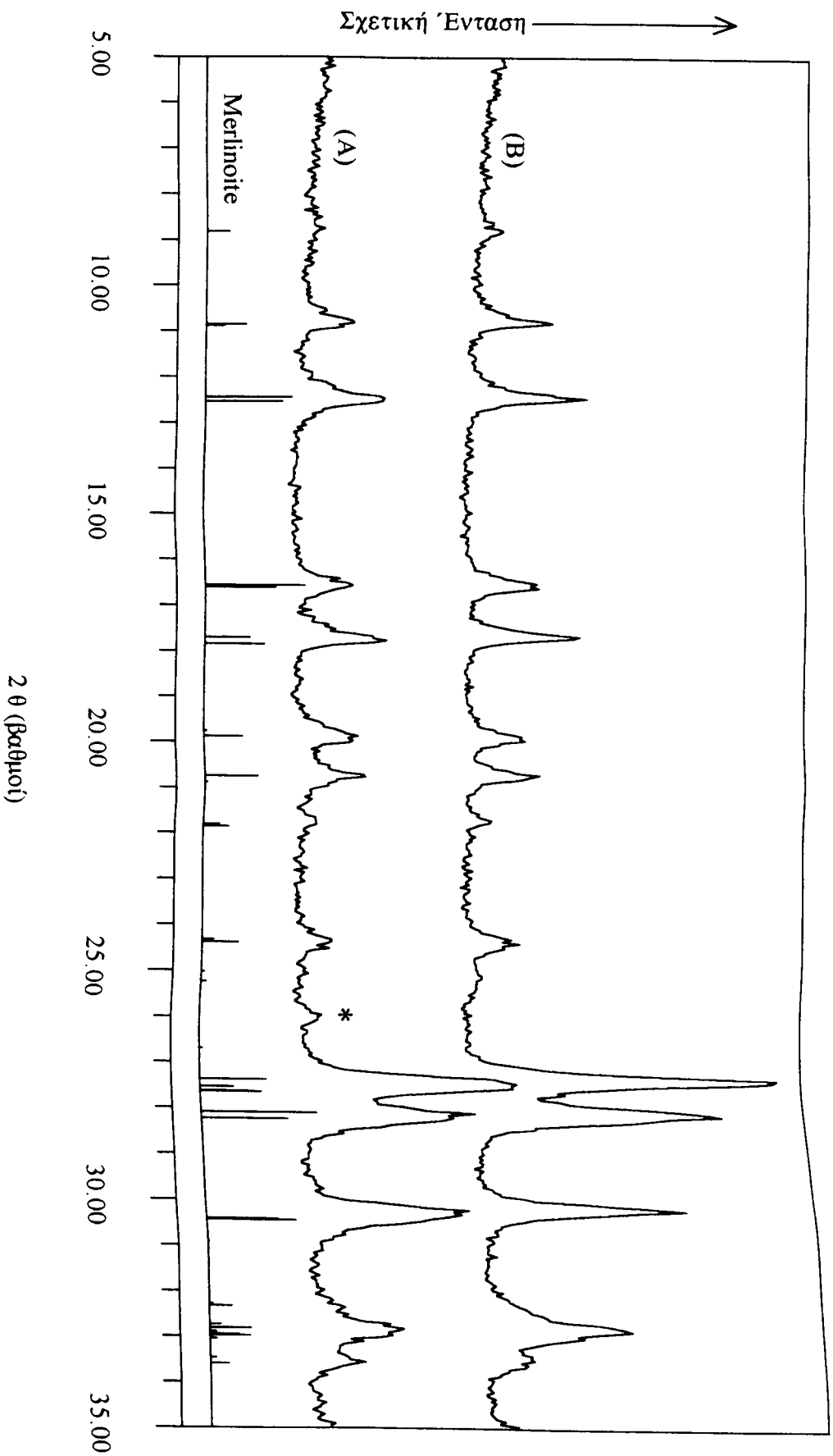
VII.3.1. Πηγή πυρήνωσης τύπου-K: παρασκευή και ιδιότητες

Η φρεσκοπαρασκευασμένη πηγή πυρήνωσης ($15,0\text{K}_2\text{O}-1,0\text{Al}_2\text{O}_3-15,0\text{SiO}_2-320,0\text{H}_2\text{O}$) έδινε την εικόνα ενός διαυγούς "τύπου διαλύματος" υγρού. Αυτή η εικόνα παρέμεινε αμετάβλητη για 4 ημέρες γήρανσης στους 35°C . Μετά από 5 ημέρες, έγινε ζελατινοειδής, με έλλειψη ρευστότητας αλλά διαυγής. Μετά από 40 ημέρες, έγινε λίγο θολή με κάποια ρευστότητα. Μετά από 75 ημέρες, έγινε ένα μίγμα με λευκά αιωρήματα και υψηλή ρευστότητα. Με περαιτέρω γήρανση, άρχισε η καταβύθιση και ένα διαυγές υγρό αναδύθηκε στο πάνω μέρος του μίγματος. Μετά από 122 μέρες γήρανσης στους 35°C , το ίζημα έδωσε το ακτινογράφημα σκόνης XRD που απεικονίζεται στην Εικόνα VII.1. Το ακτινογράφημα σκόνης XRD (Εικόνα VII.1)

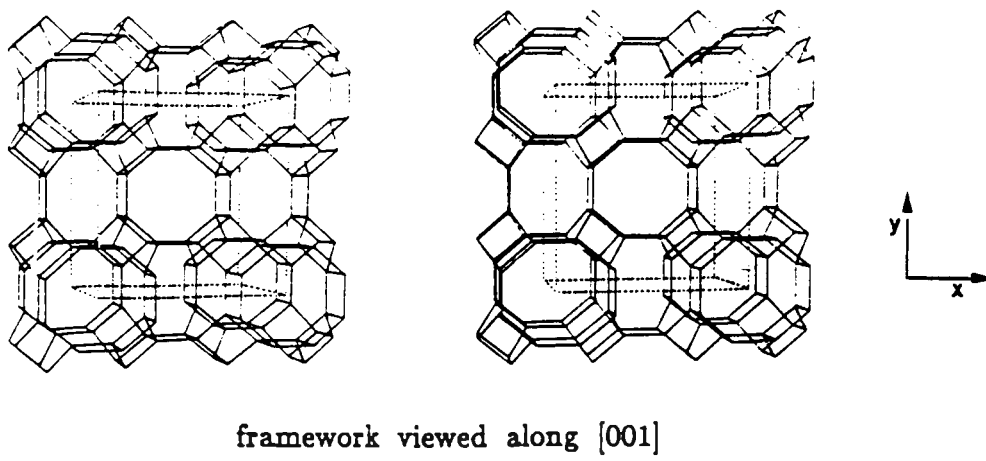
δείχνει ότι κρυσταλλική/ές φάση/εις αναπτύχθηκαν βαθμιαία στο σύστημα αυτό στη θερμοκρασία γήρανσης. Συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μία πηγή "σπόρων" για την έναρξη ή την προαγωγή μερικών διεργασιών κρυστάλλωσης προς ορισμένες ειδικές κατευθύνσεις.



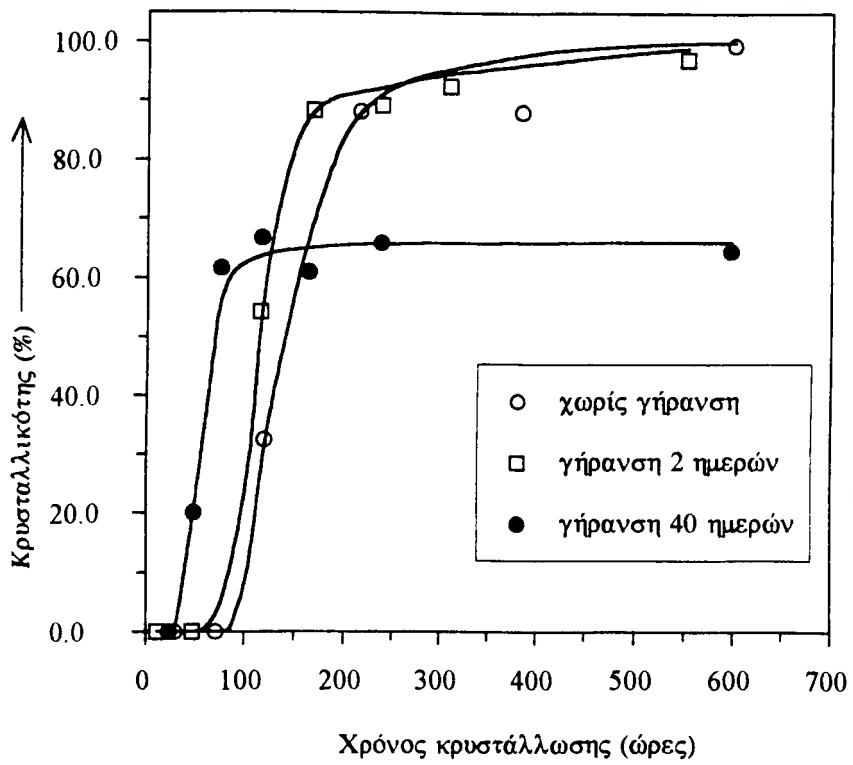
Εικόνα VII.1. Ακτινογράφημα σκόνης XRD (A) ιζήματος που δημιουργήθηκε στο διάλυμα συλλεχθέντος από τη πηγή πυρήνωσης τύπου-K μετά από 122 ημέρες γήρανσης στους 35°C, και αχνάρια περίθλασης ακτίνων-X ορισμένων βιβλιογραφικών δεδομένων, (B) αναλσίμη, (C) Na-P1, (D) μερλινοΐτη και (E) ζεόλιθου τύπου L.



Εικόνα VII.2. Ακτινογραφήματα σκόνης ΧRD (A) του νωπού μερλινοΐτη που κρυσταλλώνεται από $(15,0\text{K}_2\text{O}-1,0\text{Al}_2\text{O}_3-15,0\text{SiO}_2-320,0\text{H}_2\text{O})$ στους 100°C για 89 ώρες και (B) στους 120°C για 45 ώρες, και (C) βιβλιογραφικά δεδομένα για τον μερλινοΐτη [416]. Σημείωση: η πηγή πυρήνωσης παρασκευάστηκε με χρήση διαφορετικής πηγής διοξειδίου του πυριτίου (κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου, Ludox HS-40) από αυτήν που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος.



Εικόνα VII.3. Σκελετική δομή του μερλινοΐτη (τύπος MER) [55].



Εικόνα VII.4. Καμπύλες κρυστάλλωσης ζεόλιθου τύπου-L σε θερμοκρασία 120°C με χρήση πηγής πυρήνωσης τύπου-K.

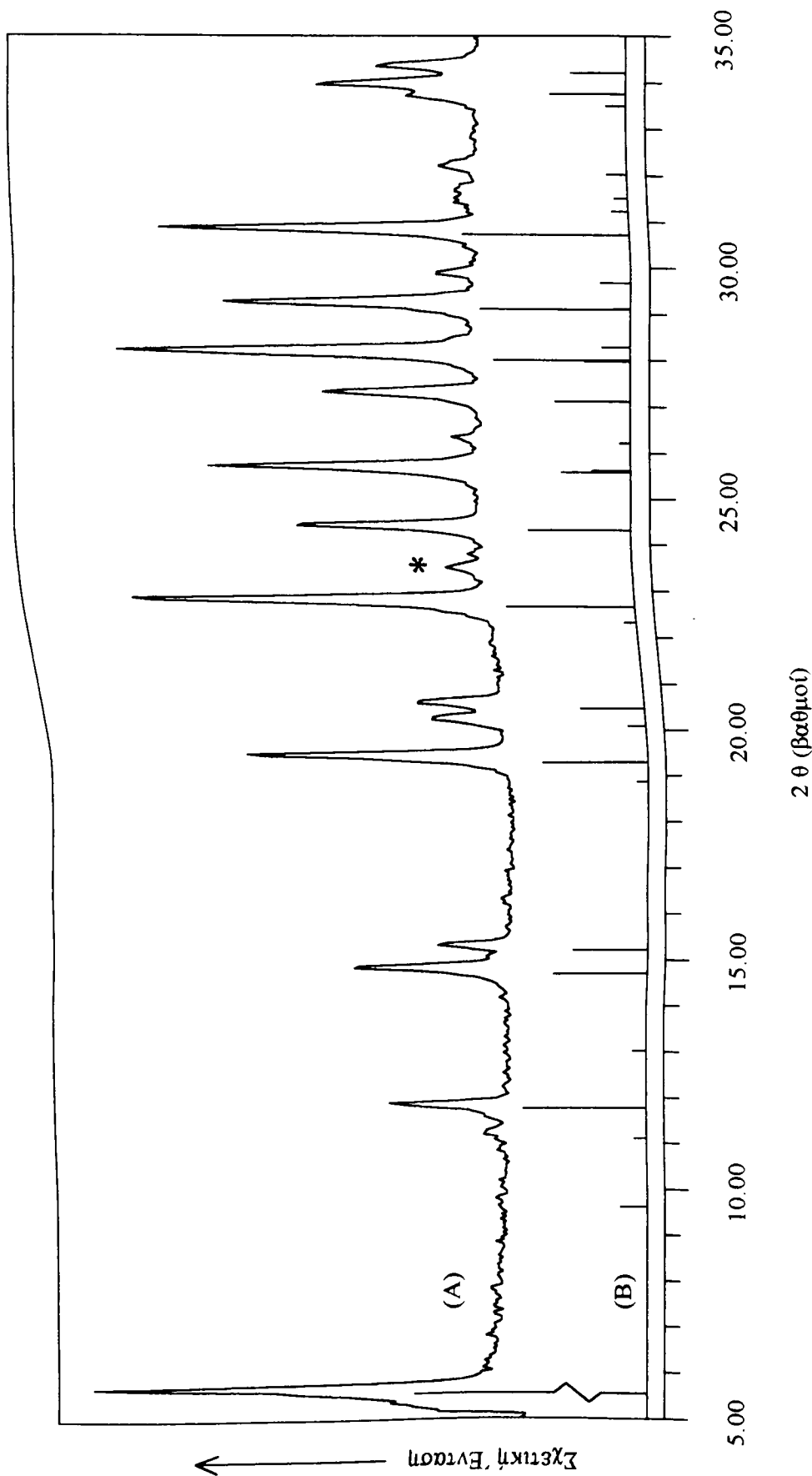
Μερικώς εξαιτίας της μικρής-ευκρίνειας ακτινογραφήματος σκόνης XRD, δεν κατορθώσαμε να προσδιορίσουμε τη φύση της/των κρυσταλλικής/ών φάσης/εων που φαίνονται στην Εικόνα VII.1 (Α). Προφανώς δεν έδωσε κάποιον από τους γνωστούς ζεόλιθους (μερικοί εκ των οποίων θα συζητηθούν αργότερα) όπως ο αναλσίμης, Na-P1, μερλινοϊτης και ο ζεόλιθος L (των οποίων τα πρότυπα XRD καταγραφήματα σκόνης δίνονται επίσης στην εικόνα χάριν σύγκρισης).

Όταν η φρεσκοπαρασκευασμένη πηγή (με χρήση ιζηματοειδούς SiO₂ αντί υδρικού) θερμάνθηκε σε υψηλή θερμοκρασία (100°C ή 120°C), ελήφθη ένας ζεόλιθος τύπου μερλινοϊτη. Το ακτινογράφημα σκόνης XRD φαίνεται στην Εικόνα VII.2. Σύμφωνα με τον Breck [103], αυτός ο ζεόλιθος θα μπορούσε να ληφθεί από τα συστήματα K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O εντός μίας περιοχής συστάσεων με κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης. Η δομή του σκελετού αυτού του ζεόλιθου δίνεται στην Εικόνα VII.3.

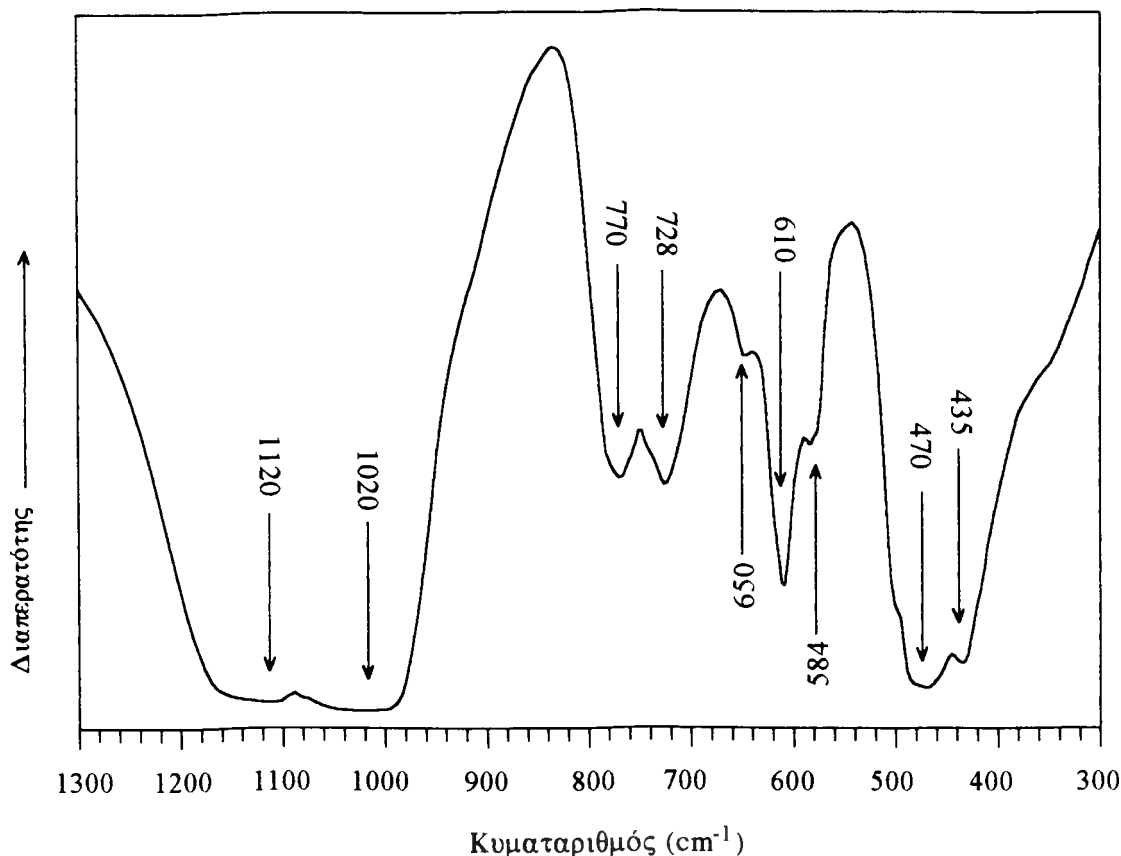
Σε σύγκριση με την πηγή πυρήνωσης τύπου-Na φαίνεται ότι η πηγή πυρήνωσης τύπου-K εξελίσσεται κατά ένα πολύ διαφορετικό τρόπο αν και έχει ακριβώς την ίδια σύσταση με μόνη διαφορά στα κατιόντα. Όμως, η διαπίστωση αυτή είναι σύμφωνη με τη γνωστή συμπεριφορά ότι: τα διαφορετικά κατιόντα μπορούν να κατευθύνουν τη σύνθεση προς διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις.

VII.3.2. Κρυστάλλωση του ζεόλιθου τύπου-L: επίδραση του χρόνου γήρανσης της πηγής πυρήνωσης

Η πηγή πυρήνωσης τύπου-K (15,0K₂O-1,0Al₂O₃-15,0SiO₂-320,0H₂O) περιέχει 70,5% νερό, στοιχειομετρικά. Προκειμένου να διατηρηθεί αμετάβλητος ο λόγος μαζών μεταξύ νερού και ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτικής (13,5:100 όπως στο "πρότυπο" σύστημα σύνθεσης) στην παρασκευή του μίγματος σύνθεσης, χρησιμοποιήσαμε έναν λόγο μαζών 19,2:100 μεταξύ της πηγής πυρήνωσης τύπου-K και της ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτικής (σημείωση: 19,2x70,5%=13,5). Οι καμπύλες κρυστάλλωσης στους 120°C που αντιστοιχούν στις χρήσεις της πηγής πυρήνωσης μετά από γήρανση 0, 2 και 40 ημερών φαίνονται στην Εικόνα VII.4. Ο ζεόλιθος τύπου-L βρέθηκε πως είναι η μόνη κρυσταλλική φάση κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. Δεν υπάρχει σχεδόν καμία διαφορά μεταξύ των καμπυλών δίχως γήρανση και αυτών με γήρανση 2 ημερών της πηγής πυρήνωσης. Με γήρανση 40 ημερών όμως, η περίοδος επαγωγής μικραίνει ελαφρά και η τελική κρυσταλλικότητα είναι σημαντικά χαμηλότερη. Φαίνεται ότι υπάρχει κάποια επίδραση της γήρανσης της πηγής πυρήνωσης στις διαδικασίες κρυστάλλωσης. Γενικά η γήρανση της πηγής πυρήνωσης έχει λιγότερο σημαντική επίδραση στη σύνθεση από αυτή της πηγής πυρήνωσης τύπου-Na.



Εικόνα VII.5. Ακτινογραφήματα σκόνης XRD (A) του νοπού ζεολίθου L και (B) δεδομένα της βιβλιογραφικής αναφοράς [416]. Σημείωση: (1) το μίγμα συνθέσης προετοιμάστηκε με ανάμιξη πηγής πυρήνωσης τύπου-K (δίχως γήρανση) και της ENAP γλυκεροπηκτής, (2) κρυστάλλωση στους 120°C, για 25 ημέρες.



Εικόνα VII.6. Φάσματα IR δείγματος νωπού ζεόλιθου L. Σημείωση: (1) το μίγμα σύνθεσης παρασκευάστηκε με ανάμιξη της πηγής πυρήνωσης τύπου-K (δίχως γήρανση) και της πρότυπης ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτής (2) κρυστάλλωση στους 120°C, για 25 ημέρες.

Πίνακας VII.1

Αποτελέσματα σύνθεσης με χρήση μη γηρανθείσας πηγής πυρήνωσης τύπου-K (πηγή διοξειδίου του πυριτίου: κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου, AS-40, Du Pont).

Σύνθεση	Θερμοκρασία ^(α)	Χρόνος ^(β)	% Απόδοση ^(γ)	Φάση XRD ^(δ)
OS-ACHK	120°C	30d	5,34	LTL(82%)+OFF(17%)
OS-LDRM	150°C	67h	6,57	LTL(61%)+OFF(38%)
OS-8	150°C	232h	6,32	LTL(56%)+OFF(43%)
OS-1	150°C	720h	5,86	LTL(78%)+OFF(21%)

(α) Θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

(β) Χρόνος κρυστάλλωσης.

(γ) Λόγος μαζών του στερεού προϊόντος προς το μίγμα σύνθεσης.

(δ) Κρυσταλλικότητα: LTL=ζεόλιθος L, OFF=οφρετίτης.

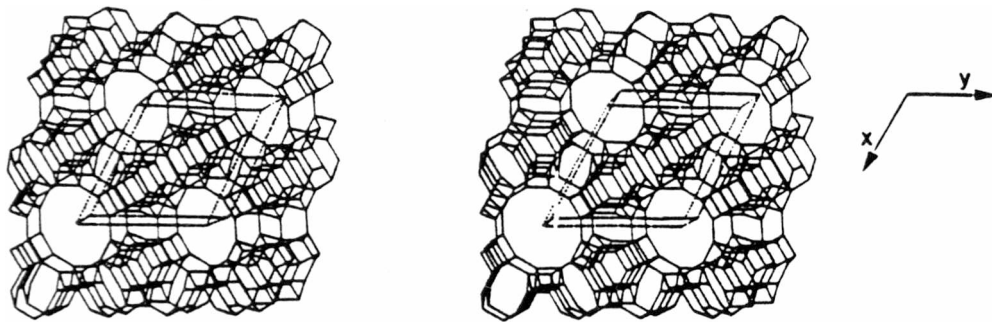
Όταν χρησιμοποιήθηκε η πηγή πυρήνωσης μετά από γήρανση >40 ημερών σε χαμηλότερη (90°C) ή υψηλότερη (150°C) θερμοκρασία κρυστάλλωσης από αυτή των 120°C, ο ζεόλιθος L παρέμεινε η μόνη κρυσταλλική φάση. Αλλά η υψηλότερη θερμοκρασία δίνει γρηγορότερη κρυστάλλωση. Αυτό δείχνει ότι ο ζεόλιθος L είναι μία σχετικά "σταθερή" φάση στο παρόν σύστημα σύνθεσης.

Το ακτινογράφημα σκόνης XRD ενός τέλεια κρυσταλλομένου νωπού δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα VII.5. Μόνο μία πολύ ασθενής κορυφή που υποδεικνύεται από έναν αστερίσκο στην Εικόνα VII.5 (A) δεν αναγνωρίστηκε, πράγμα που πιθανόν οφείλεται σε μία ή περισσότερες ξένες κρυσταλλικές φάσεις. Οι σχετικά οξείες κορυφές και η χαμηλή ένταση διάχυτης ακτινοβολίας υποδεικνύουν υψηλή κρυσταλλικότητα. Στην παραγματικότητα το δείγμα αυτό υποτέθηκε ότι είχε 100% κρυσταλλικότητα. Οι κρυσταλλικότητες των άλλων δειγμάτων υπολογίστηκαν με βάση το δείγμα αυτό. Τα φάσματα IR του νωπού ζεόλιθου τύπου L παρατίθενται στην Εικόνα VII.6. Τα χαρακτηριστικά του IR είναι τα ίδια με αυτά του ζεόλιθου τύπου L που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [413]. Οι ταινίες στα 435 και 470 cm^{-1} αποδίδονται στην κάμψη T-O, οι ταινίες στα 584 και 610 cm^{-1} στο διπλό δακτύλιο, οι ταινίες στα 650, 728 και 770 cm^{-1} σε συμμετρικές δονήσεις τάσης, οι ταινίες στα 1020 και 1120 cm^{-1} σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης.

Από την Εικόνα VII.4, φαίνεται ότι η χρήση μη γηρανθείσας πηγής πυρήνωσης είναι προτιμητέα για τη σύνθεση ζεόλιθων L. Σε μία χωριστή σύνθεση, το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου (AS-40, Du Pont) χρησιμοποιήθηκε ως πηγή διοξειδίου του πυριτίου αντί για ιζηματοειδές διοξείδιο του πυριτίου για την παρασκευή της πηγής πυρήνωσης τύπου-K. Τα αποτελέσματα της σύνθεσης παρατίθενται στον Πίνακα VII.1. Με έκπληξη διαπιστώθηκε ότι σημαντική ποσότητα από φάση οφρετίτη συνυπάρχει με τον ζεόλιθο L στα προϊόντα. Βεβαίως αυτό μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της πηγής διοξειδίου του πυριτίου. Το εμπορικά διαθέσιμο κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου (όπως το AS-40 από την Du Pont) περιέχει μικρές ποσότητες νατρίου. Η επίδραση των κατιόντων Na/K στα συστήματα σύνθεσης θα μελετηθεί λεπτομερειακά στο επόμενο κεφάλαιο.

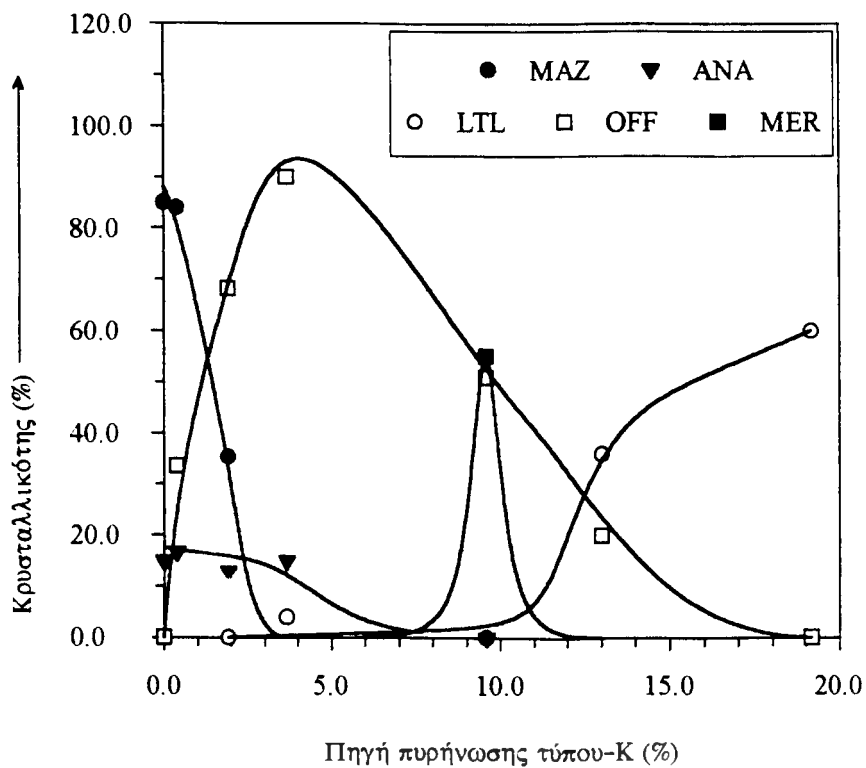
VII.3.3. Δομή και προηγούμενες μέθοδοι σύνθεσης

Όπως ο ζεόλιθος ωμέγα, ο ζεόλιθος τύπου L έχει ένα μονοδιάστατο μεγαλοπορώδες σύστημα καναλιών (12-μελής δακτύλιος, $\sim 7,1 \text{ \AA}$) προς την κατεύθυνση του άξονα c. Τα παράλληλα μεγαλοπορώδη κανάλια συνδέονται με μικρά παράθυρα οκταμελών δακτυλίων. Η σκελετική δομή φαίνεται στην Εικόνα VII.7. Μερικά χαρακτηριστικά της δομής παρατίθενται στον Πίνακα V.3. Αυτός ο ζεόλιθος είναι



framework viewed along [001]

Εικόνα VII.7. Σκελετική δομή του ζεόλιθου L (τύπος LTL) [55].



Εικόνα VII.8. Διάγραμμα των κρυσταλλικότητων των φάσεων που βρέθηκαν στα προϊόντα συναρτήσει του λόγου μαζών της πηγής πυρήνωσης τύπου-K προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του μίγματος σύνθεσης. Σημείωση: (1) ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτική: $10,0\text{Na}_2\text{O}-1,0\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}$. (2) πηγή πυρήνωσης τύπου-K: $15,0\text{K}_2\text{O}-1,0\text{Al}_2\text{O}_3-15,0\text{SiO}_2-320,0\text{H}_2\text{O}$, 70,5% νερό, γήρανση στους 35°C , 40 ημέρες. (3) ορισμένη ποσότητα νερού προστέθηκε επίσης μαζί με την πηγή πυρήνωσης τύπου-K για αραιώση της πηγής πυρήνωσης και χρήση της στην παρασκευή του μίγματος σύνθεσης. (4) κρυστάλλωση: 120°C , 45 ημέρες.

από τους πρώτους συνθετικούς ζεόλιθους που χρησιμοποιήθηκαν στην βιομηχανία [488].

Ο ζεόλιθος L μπορεί να συντεθεί υδροθερμικά από μία πηγή αργιλιωπιριτικού νατρίου + καλίου σε ένα πλήρως ανόργανο μίγμα. Κατά τη συνήθη σύνθεση, υπάρχει πάντα μία τάση για σχηματισμό ενός ανεπιθύμητου ζεόλιθου, ενός μικρόστομου είδους φιλλιψίτη. Αυτό μπορεί να προκύψει από ανεπαρκή προ-γήρανση του αντιδρώντος μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ή μπορεί να προκύψει από την ανάδευση, είτε μηχανική είτε από ρεύματα λόγω θερμικής διαφοράς. Επειδή η ήρεμη κρυστάλλωση είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό της παραγωγικής διαδικασίας και ειδικότερα όταν πρόκειται για ζεόλιθους εμπορικής κλίμακας, οι πραγματικά ήρεμες συνθήκες πρέπει να είναι διαρκείς πράγμα που είναι εξαιρετικά δύσκολο. Ο Whittam [489] ανέφερε ότι ο σχηματισμός των ανεπιθύμητων ζεόλιθων αναστέλλεται από τη προσθήκη στο μίγμα σύνθεσης ενός βασικού μορίου βαφής που περιέχει άζωτο. Οι ζεόλιθοι που συντέθηκαν κατ'αυτό το τρόπο ονομάστηκαν AG-5 και AG-6 σύμφωνα με τις συστάσεις τους και τα αχνάρια περίθλασης ακτίνων-X. Ο AG-5 είναι ένας μικρόστομος ζεόλιθος τύπου-L, ο οποίος έχει στόμιο περίπου 6,5Å. Επιπρόσθετα, η χρήση μερικών πρόσθετων μορίων βαφής μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός μεγαλόστομου ζεόλιθου L του AG-4 [490] ο οποίος έχει στόμια περίπου 11,0 Å. Μπορεί να διακριθεί άμεσα από τον ζεόλιθο L από την ικανότητά του να προσροφά έως 20% υπερφθοροτριβουτυλαμίνη (PFTB) σε $p/p_0=0,6$ μέσα σε 4 ώρες, ενώ ο ζεόλιθος L προσροφά <1% σε τέτοιες συνθήκες. Οι πηγές πυρήνωσης (τυπική σύσταση: $10,8K_2O-7,2Na_2O-1,0Al_2O_3-30,0SiO_2-540H_2O$) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της μεθόδου σύνθεσης του ζεόλιθου L [491-492].

VII.3.4. Κρυστάλλωση: χρήση της αραιωμένης πηγής πυρήνωσης τύπου-K

Έχει δειχθεί ότι η εισαγωγή μίας πηγής πυρήνωσης τύπου-K ($15,0K_2O-1,0Al_2O_3-15,0SiO_2-320,0H_2O$) στο νέο σύστημα σύνθεσης μπορεί να τροποποιήσει την σχηματιζόμενη φάση από ωμέγα σε ζεόλιθο L. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στους "σπόρους" μέσα στην πηγή πυρήνωσης, και/ή στην εισαγωγή ιόντων καλίου, και/ή στη μεταβολή στην ολική σύσταση του μίγματος σύνθεσης. Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση στην κρυστάλλωση, χρησιμοποιήθηκαν κάποιες αραιωμένες πηγές πυρήνωσης στη θέση της πηγής πυρήνωσης (διατηρώντας ίδιο το λόγο μαζών νερού προς ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτής, 13,5%).

Η Εικόνα VII.8 δείχνει ότι όταν μειώνεται ο λόγος μαζών (ή όταν αυξάνεται η αραιώση) της πηγής πυρήνωσης τύπου-K προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική, προκύπτουν διάφορες κρυσταλλικές φάσεις: (α) η κρυσταλλικότητα του ζεόλιθου

τύπου L μειώνεται βαθμιαία και εξαφανίζεται σε λόγο μαζών περίπου 10%, (β) μία φάση οφρετίτη αρχίζει να εμφανίζεται στο προϊόν και καθίσταται η κύρια κρυσταλλική φάση, (γ) η κρυσταλλικότητα του οφρετίτη φθάνει μία μέγιστη τιμή (περίπου 90%) σε περίπου 4% λόγο μαζών της πηγής πυρήνωσης και κατόπιν πέφτει γρήγορα, (δ) σε χαμηλό λόγο μαζών της πηγής πυρήνωσης (<3%) προκύπτει φάση ωμέγα και γρήγορα καθίσταται η κύρια κρυσταλλική φάση, (ε) επίσης σε χαμηλό λόγο μαζών της πηγής πυρήνωσης (<7%) λίγη φάση αναλσίμη εμφανίζεται στο προϊόν, (στ) εντός μίας πολύ στενής περιοχής λόγου μαζών της πηγής πυρήνωσης περίπου 10%, μπορεί επίσης να σχηματιστεί σημαντική ποσότητα φάσης μερλινοΐτη.

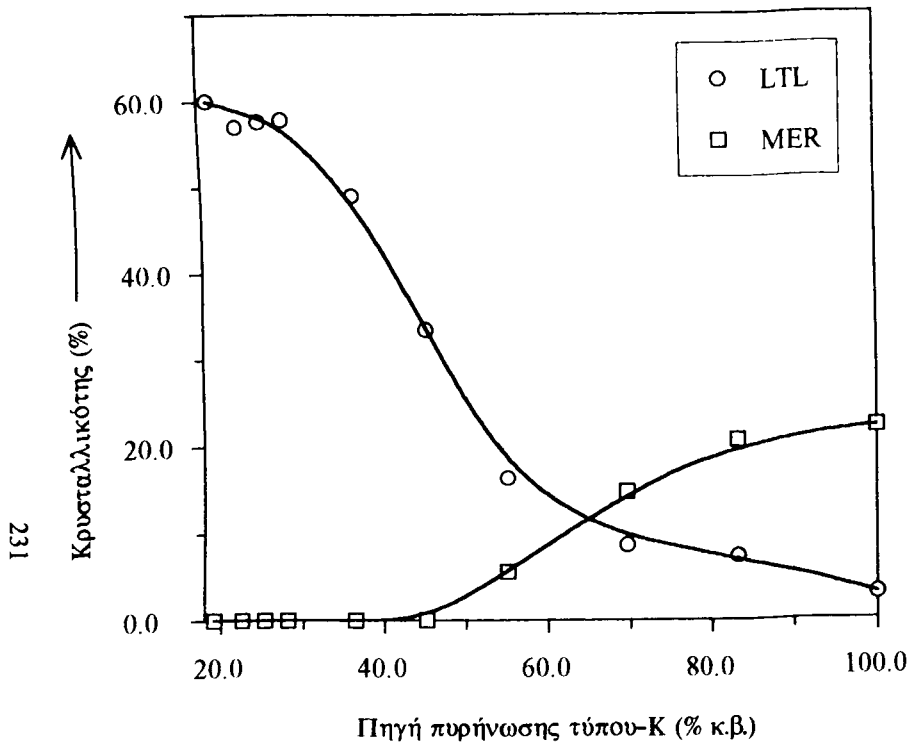
Όταν ο λόγος μαζών της πηγής πυρήνωσης προς την ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτική κυμαίνεται από μηδέν στο 19,2 (πράγμα που αντιστοιχεί σε αραίωση από το άπειρο στο μηδέν), η ισοδύναμη σύσταση των μιγμάτων σύνθεσης μεταβάλλεται από (Α) $10,0\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερόλη}-81,2\text{H}_2\text{O}$ σε (Β) $7,98\text{Na}_2\text{O}-3,04\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-14,1\text{SiO}_2-79,8\text{Γλυκερόλη}-64,8\text{H}_2\text{O}$. Οι συνολικές μεταβολές στη σύσταση όσον αφορά στο λόγο Si/Al, στην περιεκτικότητα σε νερό και στη βασικότητα είναι περιορισμένες, βλέπε Πίνακα VII.2. Όμως η διαφορά στην περιεκτικότητα του κατιόντος είναι μεγάλη. Η υψηλή ευαισθησία στη δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων που προήλθε από το βαθμό αραίωσης της πηγής πυρήνωσης καθιστά απίθανη την άποψη να υπάρχει μόνο ένα είδος "σπόρων" στην πηγή πυρήνωσης. Και αυτό διότι τότε θα προωθούσε το σχηματισμό μίας ειδικής φάσης μόνο. Είναι πιο πιθανό ότι οι μεταβολές στο είδος των προκυπτόντων κρυσταλλικών φάσεων να αποδίδονται στις μεταβολές της σύστασης των κατιόντων. Εάν αυτό ισχύει, φαίνεται ότι η μεταβολή στο κλάσμα κατιόντων του καλίου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μερικών κρυσταλλικών φάσεων. Μεταξύ αυτών, είναι ο οφρετίτης που είναι μία ενδιαφέρουσα κρυσταλλική φάση και θα συζητηθεί λεπτομερώς αργότερα.

Πίνακας VII.2

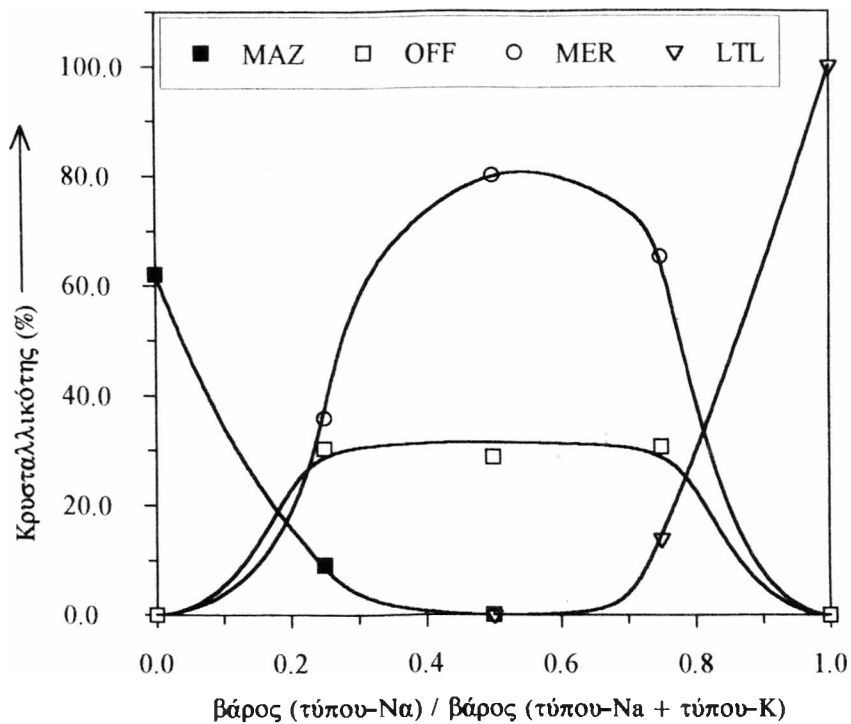
Μερικοί υπολογισμένοι μοριακοί λόγοι στα μίγματα σύνθεσης.

Μίγμα	Si/Al	$\text{M}_2\text{O}_{1/2}/(\text{Si}+\text{Al})^{(\alpha)}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Γλυκερίνη}$	$\text{K}/(\text{Na}+\text{K})$
A	6,95	1,26	0,812	0,00
B	7,05	1,37	0,812	0,28

(α) Το μέγεθος αυτό χρησιμοποιείται ως εκτίμηση της αλκαλικότητας □ όπου M είναι K, Na.



Εικόνα VII.9. Επίδραση του λόγου μαζών της πηγής πυρήνωσης τύπου-K προς την ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή στο μίγμα σύνθεσης στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων; Σημείωση: (1) ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή: $10.0\text{Na}_2\text{O}-1.0\text{Al}_2\text{O}_3-13.9\text{SiO}_2-100.0\text{Γλυκερίνη}$, (2) πηγή πυρήνωσης: $15.0\text{K}_2\text{O}-1.0\text{Al}_2\text{O}_3-15.0\text{SiO}_2-320.0\text{H}_2\text{O}$, γήρανση στους 35°C για >40 ημέρες, (3) κρυστάλλωση 120°C , 45 ημέρες.



Εικόνα VII.10. Διάγραμμα των κρυσταλλικότητων των φάσεων που βρέθηκαν στα προϊόντα συναρτήσει του κλάσματος μαζών των πηγών πυρήνωσης τύπου-Na. Σημείωση: (1) ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική 10,0Na₂O-1,0Al₂O₃-13,9SiO₂-100,0Γλυκερίνη. (2) πηγή πυρήνωσης τύπου-Na: 15,0Na₂O-1,0Al₂O₃-15,0SiO₂-320,0H₂O, γήρανση στους 35°C, >40 ημέρες. (3) πηγή πυρήνωσης τύπου-K: 15,0K₂O-1,0Al₂O₃-15,0SiO₂-320,0H₂O, γήρανση στους 35°C, >40 ημέρες. (4) η ολική ποσότητα της πηγής πυρήνωσης τύπου Na και K προσδιορίστηκε έτσι ώστε ο λόγος των μαζών, (0,749πηγή πυρήνωσης τύπου-Na+0,705πηγή πυρήνωσης τύπου-K)/(ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτική) να διατηρείται στην τιμή 13,5% στο τελικό μίγμα σύνθεσης. (5) συνθήκες κρυστάλλωσης: 120°C, 31 ημέρες.

VII.3.5. Κρυστάλλωση: χρήση μεγαλύτερων λόγων μαζών της πηγής πυρήνωσης τύπου-K

Όταν χρησιμοποιηθούν μεγαλύτεροι λόγοι μαζών της πηγής πυρήνωσης τύπου-K (>19,2%), τα αποτελέσματα της σύνθεσης φαίνονται στην Εικόνα VII.9. Καθώς ο λόγος μαζών αυξάνει, η κρυσταλλικότητα του ζεόλιθου L μειώνεται βαθμιαία και αρχίζει να εμφανίζεται φάση μερλινοΐτη σε λόγο μαζών περίπου 40%. Εξαιτίας της χρήσης του μεγάλου λόγου μαζών ως προς την πηγή πυρήνωσης, οι μεταβολές του μίγματος σύνθεσης ιδιαίτερα όσον αφορά την αλκαλικότητα, την περιεκτικότητα νερού και τη σύσταση κατιόντων είναι σημαντικές. Όλοι αυτοί οι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τις προκύπτουσες φάσεις. Ως αποτέλεσμα του μεγάλου λόγου μαζών της πηγής πυρήνωσης τύπου-K προς την ελεύθερη νερού πηγή, εισήχθη μεγάλη ποσότητα νερού στο σύστημα της σύνθεσης. Όμως, δεν βρέθηκε φάση αναλίσμη στο προϊόν. Προφανώς, η παρουσία των κατιόντων καλίου παρεμποδίζει το σχηματισμό αυτής της φάσης.

VII.3.6. Κρυστάλλωση: χρήση και των δύο πηγών πυρήνωσης τύπου-Na και τύπου-K

Όταν στο σύστημα σύνθεσης εισαχθούν μίγματα πηγών πυρήνωσης τύπου-Na ή -K τότε λαμβάνονται τα αποτελέσματα της Εικόνας VII.10. Καθώς το κλάσμα της πηγής πυρήνωσης τύπου-Na αυξάνει από μηδέν, η κρυσταλλικότητα του ζεόλιθου L μειώνεται βαθμιαία και η φάση εξαφανίζεται στο κλάσμα (τύπος-Na/(τύπος-Na+τύπος-K) περίπου ίσο με 0,4. Σε τιμή κλάσματος περίπου 0,7, αρχίζει να εμφανίζεται φάση ωμέγα και βαθμιαία καθίσταται η κυρίαρχη φάση σε υψηλότερες τιμές κλάσματος. Οι φάσεις οφρεΐτη και μερλινοΐτη είναι οι κυρίαρχες φάσεις σε τιμή κλάσματος περίπου 0,5. Σε πολύ χαμηλές ή πολύ ψηλές τιμές κλάσματος, δεν ευνοούνται αυτές οι δύο φάσεις. Το μίγμα σύνθεσης μπορεί να εκφραστεί ως $(11,0-x)Na_2O-xK_2O-Al_2O_3-14,1SiO_2-79,8Γλυκερίνη-64,8H_2O$. Επειδή η αναλογία κατιόντων είναι ο μόνος μεταβλητός παράγοντας σε αυτές τις συνθέσεις, θα πρέπει να ευθύνεται για τα διαφορετικά αποτελέσματα στις σχηματιζόμενες φάσεις. Αυτό το συμπέρασμα συμφωνεί με τα πρώτα αποτελέσματα.

VII.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Μπορεί να αναπτυχθεί XRD-κρυσταλλική φάση στην πηγή πυρήνωσης τύπου-K ($15,0K_2O-1,0Al_2O_3-15,0SiO_2-320,0H_2O$) μετά από μεγάλο χρόνο γήρανσης στους $35^{\circ}C$.

2. Υψηλής κρυσταλλικότητας ζεόλιθος μερλινοΐτης μπορεί να ληφθεί σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης 100 και 120°C από τη φρεσκοπαρασκευασμένη πηγή πυρήνωσης.
3. Η εισαγωγή της πηγής πυρήνωσης τύπου-K στο σύστημα σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ζεόλιθου τύπου L. Ο χρόνος γήρανσης της πηγής πυρήνωσης εντός ενός συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος (<2 ημέρες) έχει μικρή επίδραση στη διεργασία κρυστάλλωσης. Όμως, πολύ μεγάλη γήρανση της πηγής πυρήνωσης μπορεί να προκαλέσει μείωση της τελικής κρυσταλλικότητας του ζεόλιθου L στη σύνθεση.
4. Η χρήση αραιωμένης πηγής πυρήνωσης τύπου-K μπορεί να προκαλέσει κι άλλες εκτός από τον ζεόλιθο L κρυσταλλικές φάσεις στα προϊόντα, όπως είναι: ωμέγα, αναλσίμης, μερλινοΐτης και οφρετίτης.
5. Η σύσταση των κατιόντων στο μίγμα σύνθεσης είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις.
6. Η παρουσία του καλίου μπορεί να παρεμποδίσει την εμφάνιση της φάσης αναλσίμη ακόμη και σε μία σύνθεση με σχετικά υψηλό λόγο μαζών νερού (>13,5%).

Κεφάλαιο VIII

Σύνθεση οφρετίτη και σχετικών ζεόλιθων που βασίζεται σε ένα νέο σύστημα: επίδραση κατιόντων K/Na

VIII.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχει δειχθεί προηγουμένως ότι η εισαγωγή κατιόντων καλίου στο νέο σύστημα σύνθεσης μπορεί να αλλάξει το είδος των παραγόμενων κρυσταλλικών φάσεων από ωμέγα (και ανασίμη) σε οφρετίτη και/ή σε ζεόλιθο τύπου L. Στην παρούσα εργασία, θα αναφέρουμε την περαιτέρω διερεύνηση των συνθέσεων από συστήματα K/Na, συμπεριλαμβανομένης και της επίδρασης του λόγου K/(Na+K) σε συνδυασμό με την αλκαλικότητα, το λόγο Si/Al, την περιεκτικότητα του νερού, τις θερμοκρασίες αντίδρασης, την πηγή του διοξειδίου του πυριτίου κλπ. Μελετήθηκαν δε και μερικές ιδιότητες του συντεθέντος ζεόλιθου οφρετίτη.

VIII.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

VIII.2.1. Σύνθεση

Ελεύθερη νερού πηκτή αργιλιοπυριτική γλυκεροπηκτή (ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτή) [305]: παρασκευάστηκε όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο V αυτής της διατριβής.

Μίγμα σύνθεσης με προσθήκη διαλύματος KCl και διεργασία κρυστάλλωσης: όπως ακριβώς αναφέρονται στο Κεφάλαιο V αυτής της διατριβής.

VIII.2.2. Ιονανταλλαγή

Οι νωποί (ή πυρωθέντες) ζεόλιθοι ιονανταλλάχθηκαν στους 100°C για μία ώρα υπό ανάδευση με διάλυμα 1,0 M NH₄Cl (Merck), χρησιμοποιώντας λόγο μαζών υγρού προς στερεό ίσο με 50. Μετά από διήθηση και έκπλυση με αποσταγμένο νερό, ένα μέρος του κάθε δείγματος ιονανταλλάχθηκε ξανά ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Οι (μονής και διπλής) ιονανταλλαγής ζεόλιθοι ξηράνθηκαν για μία νύχτα στους 120°C πριν να διερευνηθούν περαιτέρω.

Οι νωποί (ή πεφρυγμένοι) ζεόλιθοι ιονανταλλάχθηκαν στους 25°C για 30 ώρες υπό περιοδική ανάδευση με ένα διάλυμα διχλωριούχου π-φαινυλενοδιαμμωνίου (Merck) 0,153%, 8,44 mM, χρησιμοποιώντας λόγο μαζών υγρού προς στερεό από 150

έως 170. Η χωρητικότητα ιονανταλλαγής μετρήθηκε με ανάλυση της μεταβολής της συγκέντρωσης των ιόντων π-φαινυλενοδιαμμωνίου στα διαλύματα πριν και μετά την ιονανταλλαγή. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων π-φαινυλενοδιαμμωνίου στα διαλύματα ιονανταλλαγής χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους (S.1000/PC, SECOMAM).

VIII.2.3. Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναλυτικές μέθοδοι

Οι φυσικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση των ζεόλιθων σύνθεσης και οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο II.

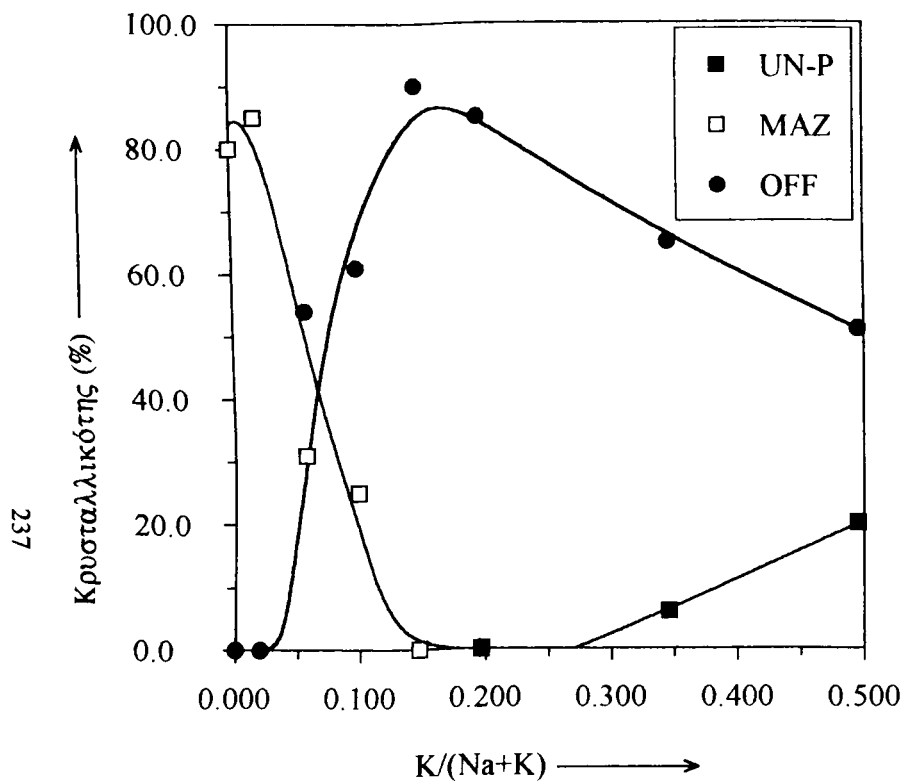
VIII.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

VIII.3.1. Προσθήκη διαλύματος KCl

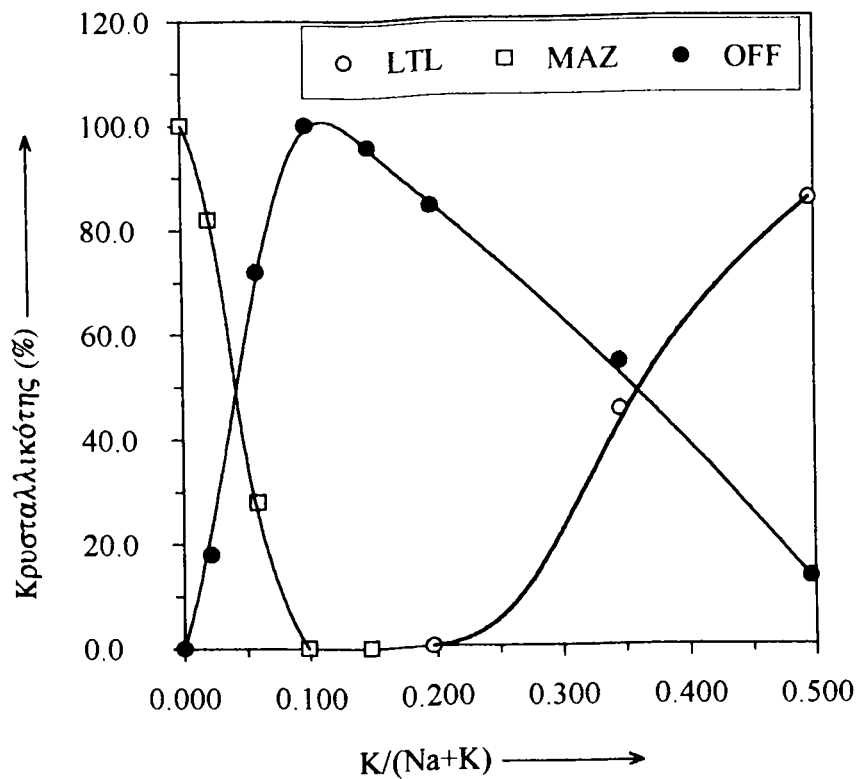
Διάφορες ποσότητες KCl προστέθηκαν στα συστήματα σύνθεσης σε μερικές καθορισμένες αλκαλικότητες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα VIII.1, VIII.2, VIII.3 και VIII.4.

Όπως έχει αναφερθεί προηγούμενα, έτσι και εδώ γίνεται η υπόθεση ότι η προσθήκη KCl στο σύστημα σύνθεσης δεν έχει επιπτώσεις στο μέγεθος άλλων παραγόντων όπως αλκαλικότητα κλπ εκτός από αυτήν της εισαγωγής κατιόντων καλίου. Όπως φαίνεται στις Εικόνες VIII.1-VIII.4, καθώς το KCl προστίθεται σε περιοχή χαμηλών επιπέδων, η κρυσταλλικότητα της φάσης ωμέγα (και της φάσης αναλίσμη στην περίπτωση υψηλής αλκαλικότητας) μειώνεται γρήγορα και ταυτόχρονα η κρυσταλλικότητα της φάσης οφρετίτη αυξάνει γρήγορα. Είναι φανερό ότι η παρουσία κατιόντων καλίου σε περιοχή χαμηλών επιπέδων ευνοεί ισχυρά το σχηματισμό της φάσης οφρετίτη έναντι των φάσεων ωμέγα και αναλίσμη. Σε όλα τα επίπεδα αλκαλικότητας, βρέθηκαν παρόμοιες καμπύλες μεταβολής της κρυσταλλικής φάσης με προσθήκη KCl σε χαμηλή ποσότητα. Σε χαμηλή αλκαλικότητα (6,47Na₂O), όταν ο λόγος K/(Na+K) φθάσει την τιμή 0,2 η προκύπτουσα κρυσταλλική φάση μετατρέπεται πλήρως από ωμέγα σε οφρετίτη ενώ σε μεσαία αλκαλικότητα (8,23Na₂O, 10,0Na₂O), ο λόγος K/(Na+K) γίνεται μικρότερος από 0,1 για πλήρη μετατροπή φάσης. Προφανώς η αύξηση της αλκαλικότητας ενισχύει ελαφρά την αποτελεσματικότητα των κατιόντων καλίου να δώσει την κρυσταλλική φάση που ευνοεί.

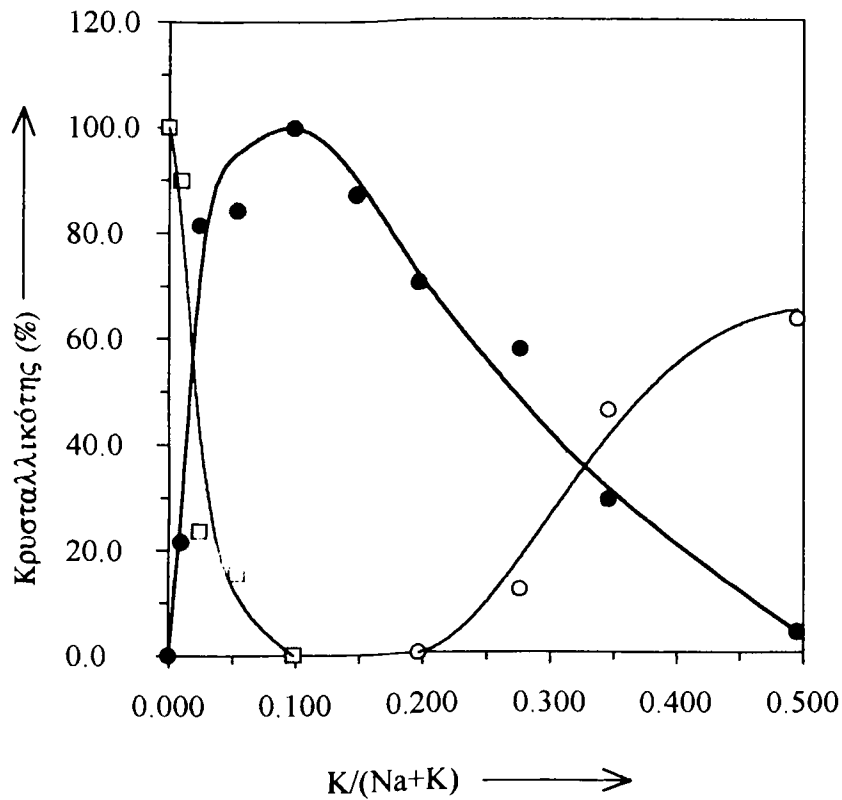
Καθώς ο λόγος K/(Na+K) συνεχώς αυξάνει, η κρυσταλλικότητα της φάσης οφρετίτη περνά από μία μέγιστη τιμή (σχεδόν 100%) και κατόπιν μειώνεται. Όσο πιο υψηλή είναι η αλκαλικότητα στο μίγμα σύνθεσης, τόσο πιο γρήγορα μειώνεται η κρυσταλλικότητα της φάσης οφρετίτη. Στο μεταξύ με την αύξηση του λόγου K/(Na+K) ευνοήθηκε η φάση ζεόλιθου L ή μία μη αναγνωρίσιμη φάση στην



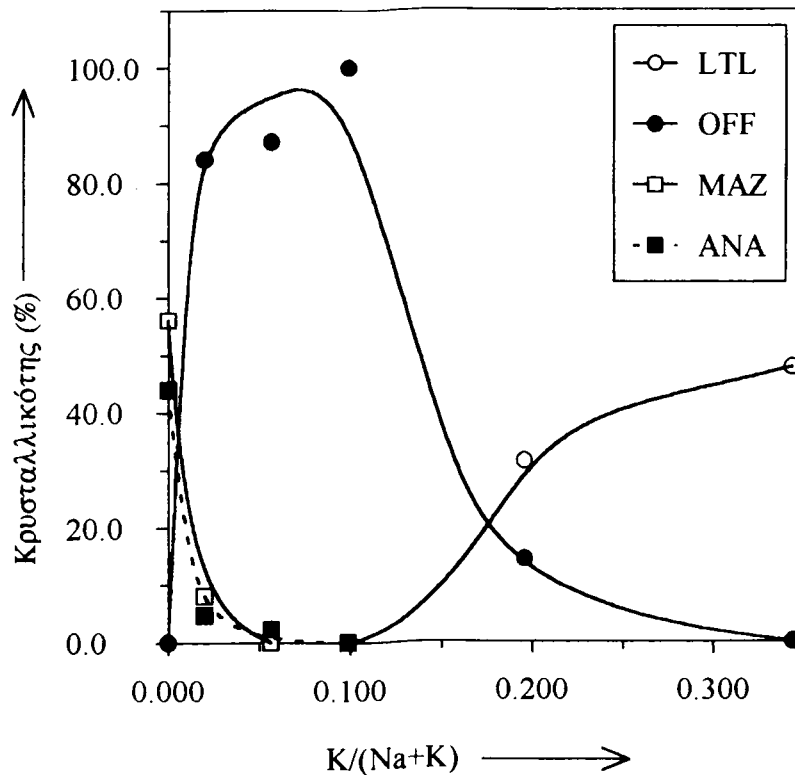
Εικόνα VIII.1. Επίδραση της προσθήκης KCl (στο σύστημα σύνθεσης) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $6,47\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-x\text{KCl}$, (2) κρυστάλλωση στους 120°C για 50 ημέρες, (3) OFF=οφρετίτης, MAZ=ωμέγα, UN-P=μία μη ταυτοποιημένη φάση.



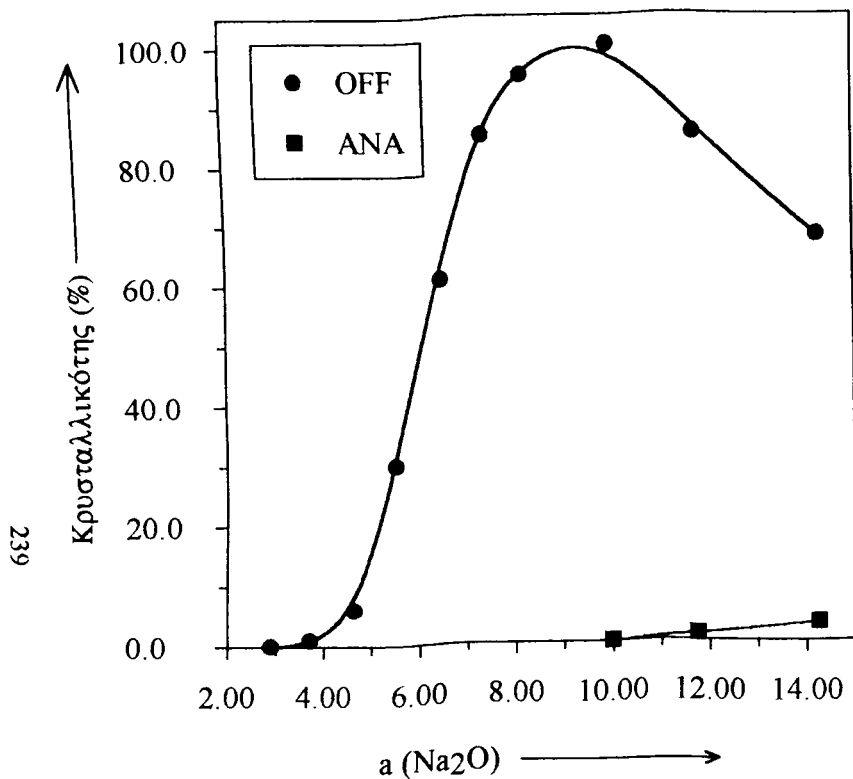
Εικόνα VIII.2. Επίδραση της προσθήκης KCl (στο σύστημα σύνθεσης) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $8,23\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-x\text{KCl}$, (2) κρυστάλλωση στους 120°C για 43 ημέρες, (3) LTL=ζεόλιθος L, OFF=οφρετίτης, MAZ=ωμέγα.



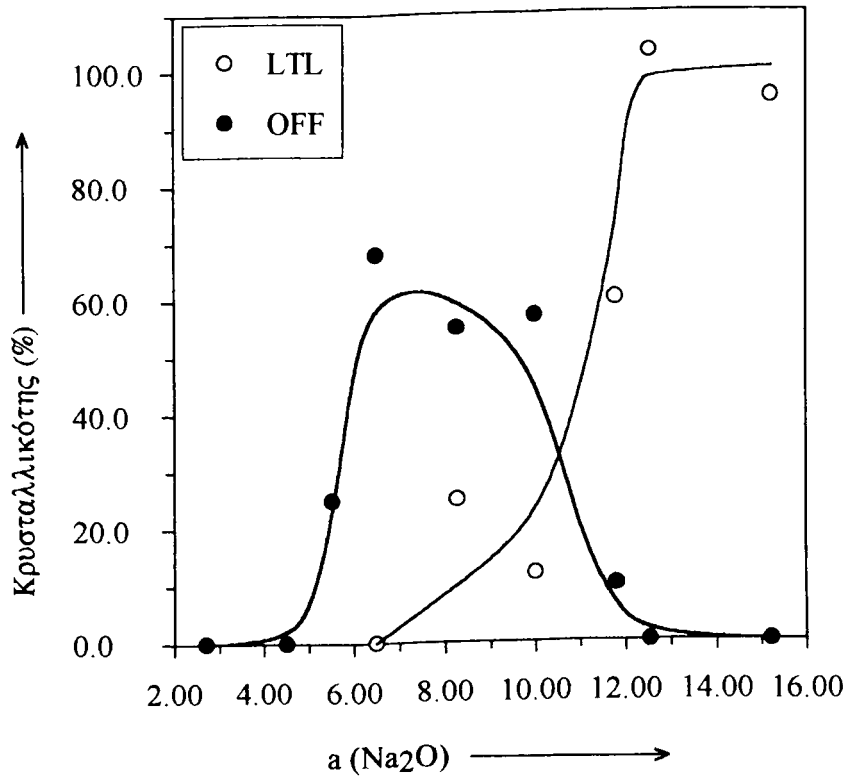
Εικόνα VIII.3. Επίδραση της προσθήκης KCl (στο σύστημα σύνθεσης) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $10,0\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-x\text{KCl}$, (2) κρυστάλλωση στους 120°C για 40 ημέρες, (3) LTL=ζεόλιθος L, OFF=οφρετίτης, MAZ=ωμέγα, (4) όταν το μίγμα σύνθεσης περιέχει μηδενική ή μικρή ποσότητα KCl, τότε λίγη φάση αναλίσμη βρίσκεται στα στερεά προϊόντα αλλά δεν δείχνεται στην εικόνα.



Εικόνα VIII.4. Επίδραση της προσθήκης KCl (στο σύστημα σύνθεσης) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $11,76\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-x\text{KCl}$, (2) κρυστάλλωση στους 120°C για 20 ημέρες, (3) LTL=ζεόλιθος L, OFF=οφρετίτης, MAZ=ωμέγα, (4) όταν το μίγμα σύνθεσης περιέχει μηδενική ή μικρή ποσότητα KCl, τότε λίγη φάση αναλύσιμη βρίσκεται στα στερεά προϊόντα αλλά δεν δείχνεται στην εικόνα.



Εικόνα VIII.5. Επίδραση της αλκαλικότητας του συστήματος σύνθεσης Na/K (με σχετικά χαμηλό λόγο $K/(Na+K)=0,100$) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $aNa_2O-1,00Al_2O_3-13,9SiO_2-100,0Γλυκερίνη-81,2H_2O-xKCl$, (2) κρυστάλλωση στους: $120^{\circ}C$ για 20 ημέρες σε συνθέσεις με $a>10$, για 23 ημέρες σε σύνθεση με $a=10$, για 43 ημέρες σε συνθέσεις με $8,0<a<10,0$, για 50 ημέρες σε συνθέσεις με $3,0<a<8,0$ και για 74 ημέρες σε σύνθεση με $a<3,0$, (3) ANA=αναλίσιμης, OFF=οφρετίτης.



Εικόνα VIII.6. Επίδραση της αλκαλικότητας του συστήματος σύνθεσης Na/K (με σχετικά υψηλό λόγο $K/(Na+K)=0,276$) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $aNa_2O-1,00Al_2O_3-13,9SiO_2-100,0Γλυκερίνη-81,2H_2O-xKCl$, (2) κρυστάλλωση σε $120^{\circ}C$, για 34 ημέρες σε συνθέσεις με $a>10$, για 23 ημέρες σε σύνθεση με $a=10$, για 44 ημέρες σε συνθέσεις με $6,0<a<10,0$, για 51 ημέρες σε συνθέσεις με $a<6,0$, (3) LTL=ζεόλιθος L, OFF=οφρετίτης.

περίπτωση χαμηλής αλκαλικότητας. Είναι φανερό ότι υπάρχει μία καθορισμένη περιοχή λόγου $K/(Na+K)$ εντός της οποίας μπορεί να σχηματιστεί οφρετίτης. Η περιοχή αυτή επηρεάζεται από το επίπεδο αλκαλικότητας στα μίγματα σύνθεσης. Ακόμη τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι σε υψηλούς λόγους $K/(Na+K)$ η αύξηση της αλκαλικότητας μπορεί να αλλάξει την προκύπτουσα φάση από μία μη αναγνωρίσιμη σε ζεόλιθο L. Αυτού του είδους η επίδραση έχει συζητηθεί στο Κεφάλαιο III.

VIII.3.2. Επίδραση της αλκαλικότητας

Διεξήχθησαν συνθέσεις από τα μίγματα $aNa_2O-1,00Al_2O_3-13,9SiO_2-100,0Γλυκερίνη-8L_2H_2O-xKCl$ με σταθερό λόγο $K/(Na+K)$ και μεταβαλλόμενη τιμή a . Σε χαμηλότερο μοριακό κλάσμα κατιόντων καλίου, $K/(Na+K)=0,100$, λαμβάνονται οι κρυσταλλικές φάσεις που φαίνονται στην Εικόνα VIII.5. Σε υψηλότερο μοριακό κλάσμα κατιόντων καλίου, $K/(Na+K)=0,276$, λαμβάνονται οι κρυσταλλικές φάσεις που φαίνονται στην Εικόνα VIII.6.

Σε χαμηλή αλκαλικότητα στο μίγμα σύνθεσης ($a<3,0$), καμμία κρυσταλλική φάση δεν μπορεί να σχηματιστεί κατά τη διάρκεια του χρόνου κρυστάλλωσης. Σε αυξανόμενη αλκαλικότητα στα μίγματα σύνθεσης ($a>3,0$), αρχίζουν να εμφανίζονται κρυσταλλικές φάσεις στα προϊόντα. εντός της περιοχής αλκαλικότητας ($3,0<a<7,0$), η αύξηση της αλκαλικότητας επιταχύνει σημαντικά την ταχύτητα κρυστάλλωσης. Σε υψηλότερη αλκαλικότητα στα μίγματα σύνθεσης ($a>7,0$), μπορούν να ληφθούν σχεδόν τέλεια κρυσταλλωμένα προϊόντα.

Οι καμπύλες κρυσταλλικότητας των φάσεων με την μεταβολή της αλκαλικότητας δείχνουν καθαρά ότι η αλκαλικότητα του μίγματος σύνθεσης όχι μόνο επηρεάζει την ταχύτητα κρυστάλλωσης αλλά επίσης καθορίζει τις δομές των εμφανιζόμενων κρυσταλλικών φάσεων. Αυτό είναι ένα πολύ καλά γνωστό φαινόμενο στη σύνθεση ζεόλιθων επειδή η αυξανόμενη αλκαλικότητα μπορεί να μεταβάλλει την κατανομή και την δραστηριότητα των αργιλιοπυριτικών σωματιδίων στο μίγμα σύνθεσης. Όμως, μερικοί παράγοντες που δεν σχετίζονται με την αλκαλικότητα μπορούν επίσης να συμβάλλουν στα αποτελέσματα της σύνθεσης στην περίπτωση αυτή. Για παράδειγμα, η μεταβολή της αλκαλικότητας αναπόφευκτα θα αλλάξει το περιεχόμενο κατιόντων (την ολική ποσότητα νατρίου και καλίου, αν και ο σχετικός μοριακός λόγος διατηρήται αμετάβλητος στην παρούσα εργασία). Συνεπώς, τα μοριακά κλάσματα μεταξύ των κατιόντων Na-K και των μορίων νερού-γλυκερίνης θα μεταβληθούν. Όπως έχει συζητηθεί σε προηγούμενη ενότητα, αυτές οι μεταβολές του μοριακού κλάσματος μπορούν να επηρεάσουν τις δομοτεκτονικές ιδιότητες των κατιόντων.

Σε σχετικά χαμηλό μοριακό λόγο $K/(Na+K)$ στο μίγμα σύνθεσης (Εικόνα VIII.5) διαπιστώθηκαν ότι: (i) στην συνολική περιοχή αλκαλικότητας που εξετάστηκε, ο οφρετίτης είναι η κύρια κρυσταλλική φάση, (ii) σε χαμηλή αλκαλικότητα, $a \approx 8,0$, βρέθηκε μερικές φορές στα προϊόντα, μικρή ποσότητα δευτερεύουσας φάσης ωμέγα και/ή φερριερίτη αλλά η εμφάνισή τους δεν ήταν επαναλήψιμη (δεν φαίνεται στην Εικόνα), (iii) πολύ μικρή ποσότητα αναλσίμη εμφανίζεται σε πολύ υψηλή αλκαλικότητα, $a \approx 11,0$. Σε σχετικά υψηλό μοριακό λόγο $K/(Na+K)$ στο μίγμα σύνθεσης (Εικόνα VIII.6), (i) δεν εμφανίζονται στα προϊόντα κρυσταλλικές φάσεις ωμέγα, φερριερίτη και αναλσίμη, (ii) ο οφρετίτης είναι η μόνη κρυσταλλική φάση σε χαμηλή αλκαλικότητα, (iii) ο ζεόλιθος τύπου L αρχίζει να παράγεται εις βάρος του οφρετίτη καθώς η αλκαλικότητα αυξάνει, και (iv) ο ζεόλιθος τύπου L καθίσταται η μόνη κρυσταλλική φάση σε υψηλή αλκαλικότητα. Οι διαφορετικές καμπύλες κρυσταλλικότητας που απεικονίζονται στις Εικόνες VIII.5 και VIII.6 μπορούν μόνο να αποδοθούν στις επιδράσεις της αναλογίας των κατιόντων στα συστήματα σύνθεσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι (i) ο οφρετίτης είναι η κύρια κρυσταλλική φάση στις συνθέσεις που εξετάστηκαν, (ii) η υψηλή περιεκτικότητας των κατιόντων καλίου παρεμποδίζει το σχηματισμό των φάσεων ωμέγα, φερριερίτη και αναλσίμη, και (iii) η υψηλή περιεκτικότητας των κατιόντων καλίου ευνοεί το σχηματισμό του ζεόλιθου τύπου L που γίνεται η κυρίαρχος φάση μόνο σε υψηλής αλκαλικότητας μίγματα σύνθεσης.

Πίνακας VIII.1

Συνθέσεις σε διάφορους λόγους Si/Al στα μίγματα σύνθεσης $6,00Na_2O-1,00Al_2O_3-sSiO_2-100,0Γλυκερίνη-81,2H_2O-1,20KCl$, $K/(Na+K)=0,091$ στους $120^\circ C$ για 42 ημέρες.

Σύνθεση	$s^{(a)}$	Si/Al ^(b)	OH ⁻ /T ^(c)	Απόδοση ^(d)	Φάσεις XRD
OG-D	2.63	1.32	2.16	3.41%	Σοδαλίτης (~50%)
OG-1	5.48	2.74	1.34	4.65%	Σοδαλίτης (5%)
OG-2	8.34	4.17	0.967	5.72%	Οφρετίτης (~100%)
OG-3	13.9	6.95	0.629	7.10%	Οφρετίτης (~45%)

(a) Παράμετρος μοριακού λόγου διοξειδίου του πυριτίου σε ένα μίγμα σύνθεσης.

(b) Μοριακός λόγος Si/Al σε ένα μίγμα σύνθεσης.

(c) Μία εκτίμηση της αλκαλικότητας σε ένα μίγμα σύνθεσης, $2(Na_2O-Al_2O_3)/(Si+Al)$.

(d) Λόγος μαζών μεταξύ του στερεού προϊόντος και του μίγματος σύνθεσης.

VIII.3.3. Επίδραση του λόγου Si/Al

Η επίδραση του λόγου Si/Al στα μίγματα σύνθεσης στην παραγωγή κρυσταλλικών φάσεων φαίνεται στον Πίνακα VIII.1. Φαίνεται ότι η φάση σοδαλίτη σχηματίστηκε από τα μίγματα με χαμηλούς λόγους Si/Al ενώ η φάση οφρετίτη

σχηματίστηκε από τα μίγματα με σχετικά υψηλούς λόγους Si/Al. Όπως συζητήθηκε στο Κεφάλαιο III, είναι σχετικά δύσκολο να "ρυθμίσουμε" τον παράγοντα της αλκαλικότητας των μιγμάτων σύνθεσης όταν μεταβάλλονται οι λόγοι Si/Al. Η αλκαλικότητα των μιγμάτων σύνθεσης υπολογίστηκε από τον λόγο OH^-/T . Στον Πίνακα VIII.1 η αλκαλικότητα εκφραζόμενη ως OH^-/T αυξάνεται σημαντικά με τη μείωση του λόγου Si/Al στα μίγματα σύνθεσης. Συνεπώς πρέπει να ληφθεί υπόψη όχι μόνο η επίδραση του λόγου Si/Al αλλά επίσης η επίδραση της αλκαλικότητας στην παραγωγή κρυσταλλικών φάσεων.

Η επίδραση της αλκαλικότητας στα συστήματα σύνθεσης με παρόμοια σύσταση Na-K έχει συζητηθεί νωρίτερα, βλέπε Εικόνα VIII.5. Φαίνεται ότι η εμφάνιση της φάσης σοδαλίτη δεν μπορεί να αποδοθεί στην μεταβολή της αλκαλικότητας αλλά μόνο στη μείωση των λόγων Si/Al. Σε μία παρόμοια διερεύνηση που αναφέρθηκε προηγουμένως (Τμήμα VIII.3.1) εξήχθη το ίδιο συμπέρασμα αλλά εκεί τα συστήματα σύνθεσης δεν περιέχουν ιόντα καλίου. Αυτό μπορεί να υποδεικνύει ότι στα μίγματα σύνθεσης με χαμηλούς λόγους Si/Al η εισαγωγή των κατιόντων καλίου ή η μεταβολή της αλκαλικότητας έχει μικρή ή καθόλου επίδραση στις παραγόμενες κρυσταλλικές φάσεις, λχ ευνοείται έντονα ο σχηματισμός της φάσης σοδαλίτη.

VIII.3.4. Σύνθεση απουσία χλωριούχων ιόντων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο σχηματισμός της φάσης οφρετίτη από το σύστημα σύνθεσης αποδόθηκε στην προσθήκη των ιόντων καλίου. Επειδή ως πηγή ιόντων καλίου χρησιμοποιήθηκε το χλωριούχο κάλιο, είναι χρήσιμο να εξακριβώσουμε εάν υπάρχει επίδραση των ιόντων χλωρίου στις προκύπτουσες κρυσταλλικές φάσεις.

Πίνακας VIII.2

Συνθέσεις ζεόλιθων τύπου OFF δίχως χλωριούχα ιόντα στα συστήματα.

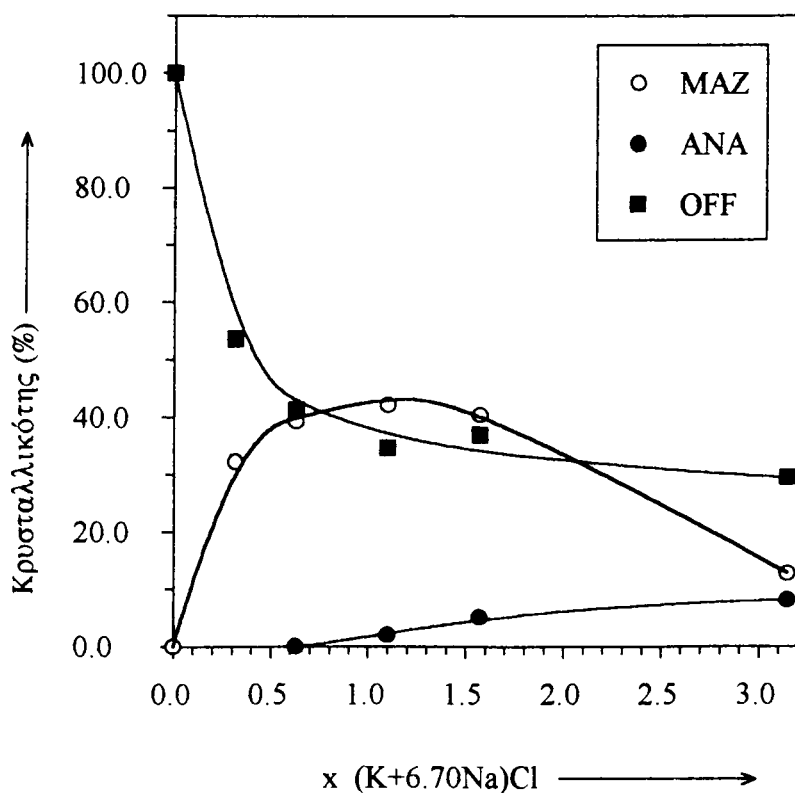
Δείγμα	Θερμοκρασία	Χρόνος	Απόδοση ⁽¹⁾	Φάση XRD
OH-a	120°C	21 ημέρες	7,34%	75% OFF
OH-4	120°C	40 ημέρες	7,16%	100% OFF

(1) λόγος μαζών στερεού προϊόντος και ελεύθερης νερού πηκτής.

Στις συνθέσεις που έγιναν, ορισμένη ποσότητα KOH (αντί προσθήκης KCl) χρησιμοποιήθηκε για να αντικαταστήσει ισοδύναμα γραμμομόρια NaOH έτσι ώστε ο λόγος K/Na ή K/(Na+K) και το μοριακό κλάσμα αλκαλικότητας ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) να

είναι τα ίδια με το αντίστοιχο δείγμα που περιέχει χλωριούχα. Ένα τυπικό μίγμα παρασκευάστηκε από: 74,00 g γλυκερίνης, 1,512 g αργιλικού νατρίου, 5,170 g NaOH, 7,240 g ιζηματοποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, 0,858 g KOH και 11,59 g νερού. Το μίγμα έχει σύσταση σε μοριακούς λόγους: $9,00\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{K}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})=0,100$.

Η φάση οφρετίτη ήταν η μόνη κρυσταλλική φάση των προϊόντων, βλέπε Πίνακα VIII.2. Περίπου 75% της φάσης του οφρετίτη βρέθηκε μετά από 21 ημέρες κρυστάλλωσης και ένα καλά κρυσταλλομένο προϊόν ελήφθη μετά από 40 ημέρες κρυστάλλωσης. Αυτό υποθέτει ότι το κινητικό μέρος της καμπύλης κρυστάλλωσης βρίσκεται περίπου στις 20 ημέρες. Φαίνεται ότι τα χλωριούχα ιόντα έχουν μικρή (ή καθόλου) επίδραση στην σχηματιζόμενη φάση, την ταχύτητα και την απόδοση της κρυστάλλωσης. Συνεπώς είναι λογικό να πιστέψουμε ότι πολλά άλλα άλατα του καλίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ιόντων καλίου με τη νέα μέθοδο παρασκευής ζεόλιθων οφρετίτη.



Σχήμα VIII.7. Επίδραση προσθήκης αλάτων στο σύστημα σύνθεσης στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων σύνθεσης μπορεί να εκφραστεί ως $1,07(\text{K}+6,70\text{Na})_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-x(\text{K}+6,70\text{Na})\text{Cl}$, $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})=0,130$, (2) κρυστάλλωση: 120°C , για 34 ημέρες για συνθέσεις με $a>10$, για 23 ημέρες για σύνθεση με $a=10,0$, για 44 ημέρες για συνθέσεις με $6,0<a<10,0$ και για 51 ημέρες για συνθέσεις με $a<6,0$, (3) MAZ=ωμέγα, ANA=αναλσίμης και OFF=οφρετίτης.

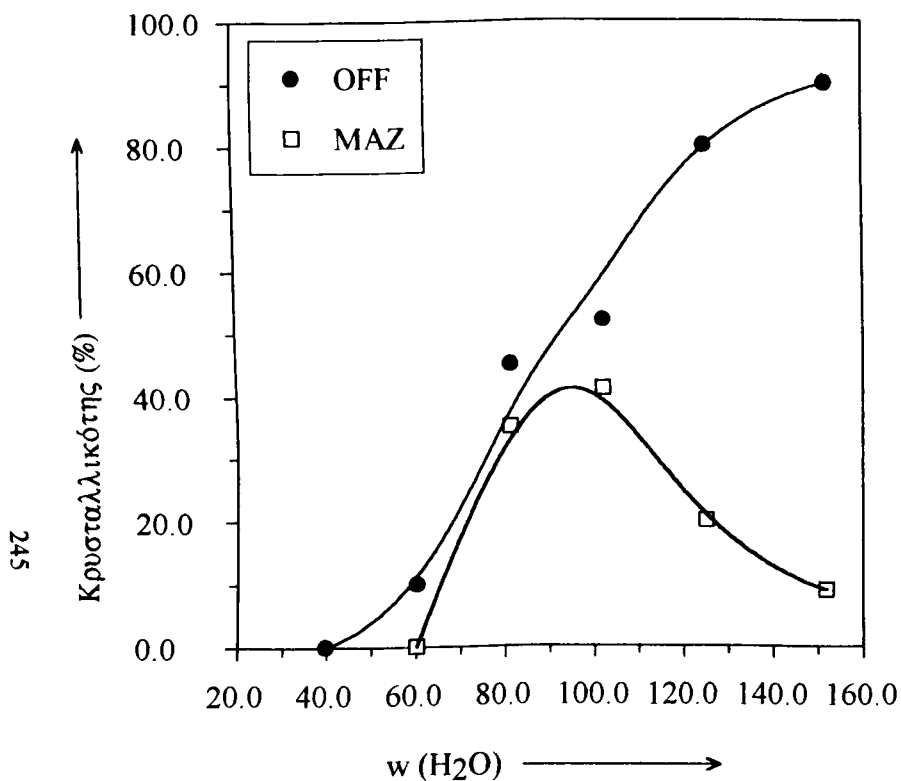
VIII.3.5. Επίδραση της περιεκτικότητας χλωριούχου άλατος

Διατηρώντας το λόγο $K/(Na+K)=0,130$, κάναμε μερικές συνθέσεις με προσθήκη διαφόρων ποσοτήτων αλάτων $NaCl/KCl$ στο μίγμα σύνθεσης. Οι επιδράσεις είναι φανερές (Εικόνα VIII.7). Με την αύξηση της προσθήκης, η κρυσταλλικότητα του οφρετίτη μειώνεται γρήγορα αρχικά και κατόπιν αργά. Η κρυσταλλικότητα του ωμέγα αυξάνεται βαθμιαία και κατόπιν μειώνεται ελαφρά. Περιορισμένη ποσότητα αναλσίμη εμφανίζεται σε υψηλά επίπεδα προσθήκης. Τα αποτελέσματα δείχνουν καθαρά ότι όχι μόνο ο λόγος $K/(Na+K)$ αλλά επίσης και το ολικό περιεχόμενο $Na+K$ μπορεί να επηρεάσει τις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις. Πάλι αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σημαντική μεταβολή του σχετικού μοριακού λόγου μεταξύ των κατιόντων ($Na+K$) και των μορίων των διαλυτών (νερό+γλυκερίνη) και συνεπώς στη μεταβολή των καθορισουσών την δομή ιδιοτήτων των κατιόντων.

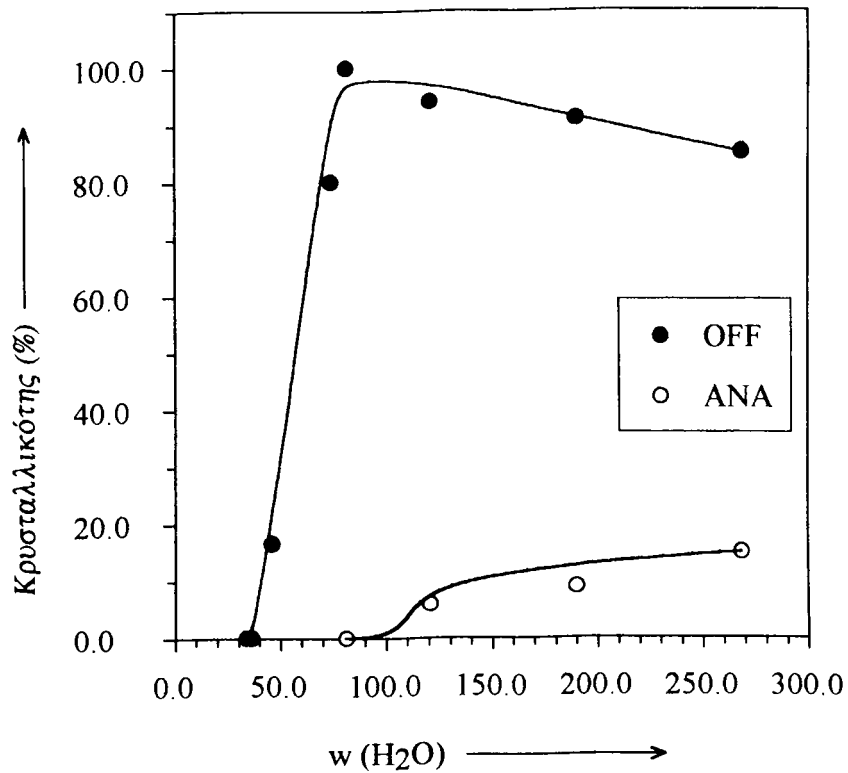
VIII.3.6. Επίδραση της περιεκτικότητας νερού

Η επίδραση της περιεκτικότητας του νερού στα μίγματα σύνθεσης με λόγο $K/(Na+K)=0,0868$ και σχετικά μικρή αλκαλικότητα ($a=6.47$) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων παρουσιάζεται στην Εικόνα VIII.8. Σε χαμηλή περιεκτικότητα νερού στα μίγματα σύνθεσης ($w<40$) καμμία κρυσταλλική φάση δεν στάθηκε δυνατόν να ληφθεί σε χρόνο αντίδρασης 49 ημερών. Σε αυξημένη περιεκτικότητα νερού (από $w=50$), εμφανίστηκαν και ο ωμέγα και ο οφρετίτης στα στερεά προϊόντα. Η κρυσταλλικότητα του ωμέγα αρχικά αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας νερού και φθάνει μία μέγιστη τιμή περίπου 40% και κατόπιν μειώνεται με την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας νερού. Η κρυσταλλικότητα του οφρετίτη συνεχώς αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας νερού στην περιοχή που εξετάστηκε ($w<160$). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ποσότητα του νερού σε ένα μίγμα σύνθεσης μπορεί να επηρεάσει όχι μόνο την ταχύτητα κρυστάλλωσης αλλά και τις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις.

Η επίδραση της περιεκτικότητας νερού στα μίγματα σύνθεσης με ένα παρόμοιο λόγο $K/(Na+K)=0,100$ αλλά με σχετικά υψηλή αλκαλικότητα ($a=10.0$) επί των σχηματιζόμενων κρυσταλλικών φάσεων φαίνεται στην Εικόνα VIII.9. Σε χαμηλή περιεκτικότητα νερού στα μίγματα σύνθεσης ($w<30$) δεν στάθηκε δυνατό να ληφθεί καμμία κρυσταλλική φάση εντός του χρόνου αντίδρασης 23 ημερών. Με αύξηση της περιεκτικότητας νερού (από $w=50$), εμφανίστηκαν στα στερεά προϊόντα οφρετίτης και αναλσίμης. Η κρυσταλλικότητα του οφρετίτη αρχικά αυξάνεται γρήγορα με την αύξηση της περιεκτικότητας νερού και φθάνει περίπου το 100% σε $w=90$ και κατόπιν μειώνεται ελαφρά σε $w>90$. Η φάση του αναλσίμη εμφανίζεται στα στερεά προϊόντα όταν η ποσότητα του νερού είναι υψηλή ($w>110$). Με περαιτέρω



Εικόνα VIII.8. Επίδραση της περιεκτικότητας νερού του συστήματος σύνθεσης - Na/K (με λόγο $K/(Na+K)=0,0868$ και σχετικά χαμηλή αλκαλικότητα ($a=6,47$)) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $6,47Na_2O-1,00Al_2O_3-13,9SiO_2-100,0$ Γλυκερίνη- $wH_2O-1,23KCl$, (2) κρυστάλλωση σε $120^{\circ}C$ για 49 ημέρες, (3) MAZ=ωμέγα, OFF=οφρετίτης.



Εικόνα VIII.9. Επίδραση της περιεκτικότητας νερού του συστήματος σύνθεσης - Na/K (με λόγο $K/(Na+K)=0,100$ και σχετικά υψηλή αλκαλικότητα ($a=10,0$)) στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σημείωση: (1) η σύσταση των μιγμάτων μπορεί να εκφραστεί ως εξής: $10,0Na_2O-1,00Al_2O_3-13,9SiO_2-100,0Γλυκερίνη-wH_2O-2,22KCl$, (2) κρυστάλλωση στους $120^{\circ}C$ για 23 ημέρες, (3) MAZ=ωμέγα, OFF=οφρετίτης.

αύξηση του νερού στα μίγματα σύνθεσης η κρυσταλλικότητα του αυξάνεται ελαφρά εις βάρος της κρυσταλλικότητας του οφρετίτη. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ξανά ότι η ποσότητα του νερού σε ένα μίγμα σύνθεσης μπορεί να επηρεάσει όχι μόνο την ταχύτητα κρυστάλλωσης αλλά επίσης τον τύπο της κρυσταλλικής φάσης.

Εξαιτίας των πολύ κοντινών τιμών των λόγων $K/(Na+K)$ που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων σύνθεσης, οι διαφορετικές καμπύλες κρυσταλλικότητας των εμφανισθέντων φάσεων με την μεταβολή της περιεκτικότητας του νερού που παρουσιάζονται στις Εικόνες VIII.8 και VIII.9 αποδίδονται στη διαφορά των αλκαλικοτήτων των μιγμάτων σύνθεσης. Αν και η ταχύτητα κρυστάλλωσης ενός μίγματος σύνθεσης με υψηλή αλκαλικότητα είναι υψηλή, απαιτείται ένας συγκεκριμένος βαθμός περιεκτικότητας νερού ($w \sim 40$) προκειμένου να εξασφαλισθεί μία λογική ταχύτητα κρυστάλλωσης. Συνεπώς και η περιεκτικότητα νερού και η αλκαλικότητα επηρεάζουν την ταχύτητα κρυστάλλωσης. Με ταυτόχρονη παρουσία ιόντων νατρίου και καλίου στα μίγματα σύνθεσης, με λόγο $K/(Na+K)$ στην περιοχή μεταξύ 0,085 και 0,10, (i) ο οφρετίτης είναι η κύρια κρυσταλλική φάση, ενώ η παρουσία του ωμέγα ζεόλιθου δεν είναι σίγουρη και όταν συνυπάρχει ο σχηματισμός του ωμέγα περιορίζεται με αύξηση της αλκαλικότητας ενώ διευκολύνεται ο σχηματισμός του αναλσίμη. Αυτά τα συμπεράσματα συμφωνούν με αυτά που εξήχθησαν προηγούμενα.

VIII.3.7. Επίδραση της πηγής διοξειδίου του πυριτίου

Έχει αποδειχθεί [102] ότι η πηγή διοξειδίου του πυριτίου έχει σημαντική επίδραση στις διεργασίες κρυστάλλωσης των ζεόλιθων ήτοι την ταχύτητα κρυστάλλωσης και ακόμη στην παραγωγή ορισμένων κρυσταλλικών φάσεων. Στις μέχρι τώρα περιγραφείσες συνθέσεις των ζεόλιθων τύπου οφρετίτη, ως πηγή διοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιήθηκε μόνο το ιζηματοειδές διοξείδιο του πυριτίου. Ακολουθώντας την ίδια ή παρόμοια συνθετική πορεία, προσπαθήσαμε να χρησιμοποιήσουμε άλλες πηγές διοξειδίου του πυριτίου για τη παρασκευή μιγμάτων σύνθεσης με σύσταση (10,0Na₂O-1,00Al₂O₃-13,9SiO₂-100,0Γλυκερίνη-81,2H₂O-2,22KCl, $K/(Na+K)=0,100$).

Όταν χρησιμοποιήθηκε ατμίζον διοξείδιο του πυριτίου και κολλοειδής σκόνη διοξειδίου του πυριτίου, η διαδικασία για την παρασκευή της ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτής παρέμεινε η ίδια. Όμως, επειδή το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου και η υδρύαλος περιέχουν σημαντική ποσότητα νερού, οι αντίστοιχες συνθετικές διαδικασίες τροποποιήθηκαν ελαφρά.

Στην περίπτωση του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, έγινε ανάμιξη του με συγκεκριμένη ποσότητα γλυκερίνης (περίπου 35% του συνολικού ποσού

γλυκερίνης που απαιτείται για τη σύνθεση). Το μίγμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση προς αποβολή του νερού. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αρχίζει η εξάτμιση του νερού και κατόπιν εξασθενεί. Το μίγμα διατηρήθηκε στους 150°C υπό ανάδευση για 20 λεπτά. Παρουσιάζει ενδιαφέρον η λήψη ενός μίγματος ομοιάζοντος προς ένα διαφανές διάλυμα και η απώλεια βάρους που οφείλεται στη θέρμανση ήταν ισοδύναμη προς το υπολογιζόμενο ποσό του νερού στο κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου. Η ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτική παρασκευάστηκε με τη συνήθη μεθοδολογία αλλά χρησιμοποιήθηκε μόνο το 65% της απαιτούμενης γλυκερίνης. Αυτά τα δύο ελεύθερα νερού "διαλύματα" γλυκερίνης αναμιχθηκαν για την παρασκευή ΕΝΑΠ-γλυκεροπηκτικής.

Πίνακας VIII.3.

Συνθέσεις ζεόλιθων τύπου οφρετίτη με χρήση διάφορων πηγών διοξειδίου του πυριτίου στους 120°C.

Δείγμα	Πηγή διοξειδίου του πυριτίου	Χρόνος	Απόδοση ⁽¹⁾	Φάση XRD
OI-b	Ατμίζον ⁽²⁾	21 ημέρες	7,19%	100% OFF
OI-5	Ατμίζον ⁽²⁾	40 ημέρες	7,02%	100% OFF
OI-c	Κολλοειδής σκόνη ⁽³⁾	25 ημέρες	7,42%	100% OFF
OI-6	Κολλοειδής σκόνη ⁽³⁾	40 ημέρες	7,22%	100% OFF
OI-7	Κολλοειδές διάλυμα ⁽⁴⁾	20 ημέρες	6,30%	5% OFF
OI-d	Κολλοειδές διάλυμα ⁽⁴⁾	32 ημέρες	6,10%	22% OFF
OI-D	Κολλοειδές διάλυμα ⁽⁴⁾	40 ημέρες	6,04%	100% OFF
OI-8	Υδρύαλος ⁽⁵⁾	20 ημέρες	-	100% OFF
OI-g	Υδρύαλος ⁽⁵⁾	39 ημέρες	7,30%	100% OFF

(1) λόγος μαζών μεταξύ στερεού προϊόντος και ελεύθερης νερού πηκτής.

(2) Merck

(3) BDH

(4) Ludox AS-40 (Du Pont)

(5) Merck

Στην περίπτωση της χρησιμοποίησης υδρύαλου, το ελεύθερο νερού γλυκερινούχο διάλυμα διοξειδίου του πυριτίου παρασκευάστηκε κατά τον ίδιο τρόπο (35% του συνολικού απαιτούμενου για τη σύνθεση ποσού γλυκερίνης). Το μίγμα υδρύαλου και γλυκερίνης ήταν αρχικά ένα διαφανές "διάλυμα". Όμως με θέρμανση και ανάδευση λαμβάνει χώρα σχηματισμός πηκτώματος όπως φαίνεται από το "πάγωμα" του μίγματος και γίνεται σαν ζελατίνη. Κατόπιν λαμβάνει χώρα εξάτμιση, σχηματίζεται λευκό ίζημα και το μίγμα γίνεται όλο και πιο "σκληρό". Το

μίγμα διατηρήθηκε στους 150°C υπό ανάδευση και βαθμιαία γίνεται ξανά ρευστό. Αυτό το μίγμα χρησιμοποιήθηκε αργότερα για τη παρασκευή της ΕΝΑΠ γλυκεροπηκτής.

Τα αποτελέσματα της σύνθεσης (Πίνακας VIII.3) δείχνουν ότι η μεταβολή της πηγής διοξειδίου του πυριτίου δεν επηρεάζει τον τύπο της παραγόμενης κρυσταλλικής φάσης στις συνθήκες της σύνθεσης. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η παρούσα μέθοδος σύνθεσης οφρετίτη παρουσιάζει το πλεονέκτημα της επαναληπτικότητας έναντι της πηγής διοξειδίου του πυριτίου. Συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία φθηνή πηγή διοξειδίου του πυριτίου (όπως η υδρύαλος) για την παραγωγή της σε ευρεία κλίμακα. Όταν χρησιμοποιηθεί αμιζον διοξείδιο του πυριτίου, κολλοειδής σκόνη ή υδρύαλος, μπορεί να επιτευχθεί πλήρης κρυστάλλωση εντός περίπου 20 ημερών. Οι ταχύτητες κρυστάλλωσης είναι περίπου οι ίδιες ή μπορεί να είναι μεγαλύτερες από αυτές στη συνήθη σύνθεση (πηγή: ιζηματοειδές διοξείδιο του πυριτίου). Όμως, εάν χρησιμοποιηθεί κολλοειδές διάλυμα διοξειδίου του πυριτίου, η ταχύτητα κρυστάλλωσης φαίνεται να είναι μικρότερη, απαιτώντας περίπου 40 ημέρες για την πλήρη κρυστάλλωση.

Οι Mostowicz και Sand [4] ανέφεραν την επίδραση της φύσης της πηγής του διοξειδίου του πυριτίου στην ταχύτητα κρυστάλλωσης του ZSM-5. Οι συγγραφείς συμπέραναν ότι η μικρότερη πολυμερική μορφή του διοξειδίου του πυριτίου ευνοεί μία γρηγορότερη κρυστάλλωση. Η σημαντικά βραδύτερη κρυστάλλωση του ζεόλιθου οφρετίτη κατά τη χρήση κολλοειδούς διαλύματος μπορεί να αποδοθεί στην προκατεργασία αφυδάτωσης του κολλοειδούς διαλύματος, κατά την οποία μπορεί να συμβεί αύξηση του βαθμού πολυμερισμού. Στην περίπτωση της υδρύαλου, η διαδικασία πολυμερισμού που οφείλεται σε παρόμοια προκατεργασία μπορεί να λάβει χώρα σε μικρότερη έκταση. Αυτό συμβαίνει διότι η ύπαρξη σημαντικής ποσότητας NaOH στην υδρύαλο μπορεί να καθυστερήσει τον πολυμερισμό του διοξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας VIII.4.

Περίοδος επαγωγής (t_n) και χρόνος κρυστάλλωσης που αντιστοιχούν στο 50% της πλήρους μετατροπής (t_c) σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Θερμοκρα-σία, T	$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	t_n (ώρες)	$\ln(1/t_n)$	t_c (ώρες)	$\ln\{1/(t_c-t_n)\}$
100,0°C, 373,2K	2,68	600	-6,40	980	-5,94
120°C, 393,2K	2,54	250	-5,52	465	-5,37
150,0°C, 423,2K	2,36	20	-3,00	53	-3,50

VIII.3.8. Επίδραση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης

Ένα μίγμα σύνθεσης $10,0\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-2,22\text{KCl}$, $K/(Na+K)=0,100$, υποβλήθηκε στην διεργασία κρυστάλλωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες (100°C , 120°C και 150°C) και καταγράφηκαν οι καμπύλες κρυστάλλωσης που φαίνονται στην Εικόνα VIII.10.

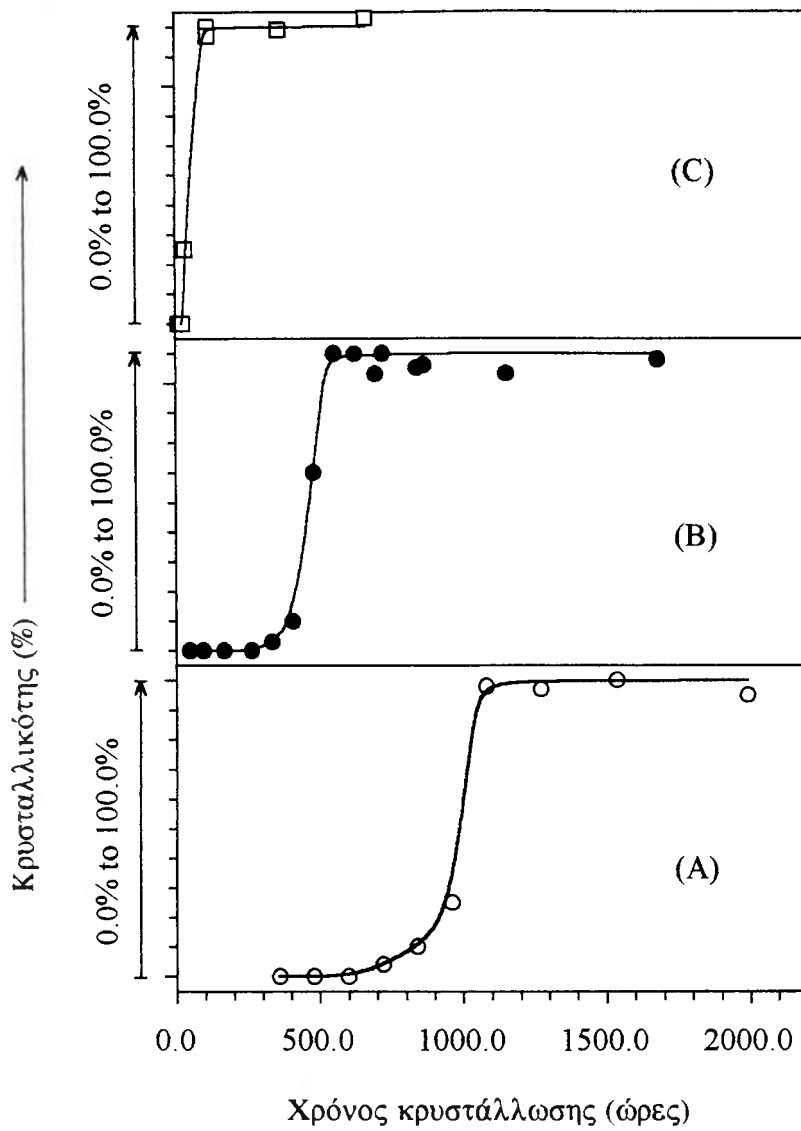
Φαίνεται ότι στην περιοχή θερμοκρασιών ($100^\circ\text{C} \cdot 150^\circ\text{C}$) σχηματίζεται οφρετίτης ως μοναδική κρυσταλλική φάση και παραμένει μοναδική κρυσταλλική φάση μετά από παρατεταμένο χρόνο κρυστάλλωσης. Αυτά τα χαρακτηριστικά δείχνουν την μεγάλη ευκαμψία και ανεκτικότητα της παρούσας μεθόδου στις συνθήκες σύνθεσης του οφρετίτη. Αποτελεί δε πλεονέκτημα για τον έλεγχο των συνθηκών της σύνθεσης, ιδιαίτερα στην παραγωγή ζεόλιθου υπό ευρεία κλίμακα.

Στην επιλεγείσα περιοχή θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, η αύξηση της θερμοκρασίας μικραίνει και την περίοδο επαγωγής και την ταχύτητα κρυστάλλωσης, βλέπε Σχήμα VIII.10. Συνήθως κατά το σχηματισμό ζεόλιθων, οι καμπύλες κρυστάλλωσης χαρακτηρίζονται από μία μακρά "περίοδο επαγωγής" ακολουθούμενη από μία αργή αρχικά κρυστάλλωση [308]. Η ταχύτητα γίνεται τότε μεγάλη μέχρι το περισσότερο από το άμορφο υλικό να μετατραπεί σε κρυσταλλική φάση. Η μεγάλη ταχύτητα μετατροπής της άμορφης πηκτής σε οφρετίτη, όταν αρχίσει η κρυστάλλωση, υποδεικνύει ότι το καθοριστικό για την ταχύτητα στάδιο της όλης διαδικασίας είναι η πυρήνωση. Παραδεχόμενοι ότι ο σχηματισμός πυρήνων ενός μεγέθους αρκετά σταθερού ώστε να μην επαναδιαλυθούν αλλά να αναπτυχθούν σε κρύσταλλο είναι μία ενεργοποιημένη διεργασία, και εφόσον η διεργασία πυρήνωσης καθορίζει την ταχύτητα κατά το στάδιο επαγωγής, σύμφωνα με την αναφορά [308], η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, E_p , μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\frac{d \ln(1/t_n)}{d(1/T)} = \frac{E_c}{R}$$

όπου t_n είναι η περίοδος επαγωγής -το σημείο εκείνο πάνω στην καμπύλη κρυστάλλωσης όπου η μετατροπή σε κρυσταλλική φάση μόλις αρχίζει, ενώ T είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και R είναι η σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

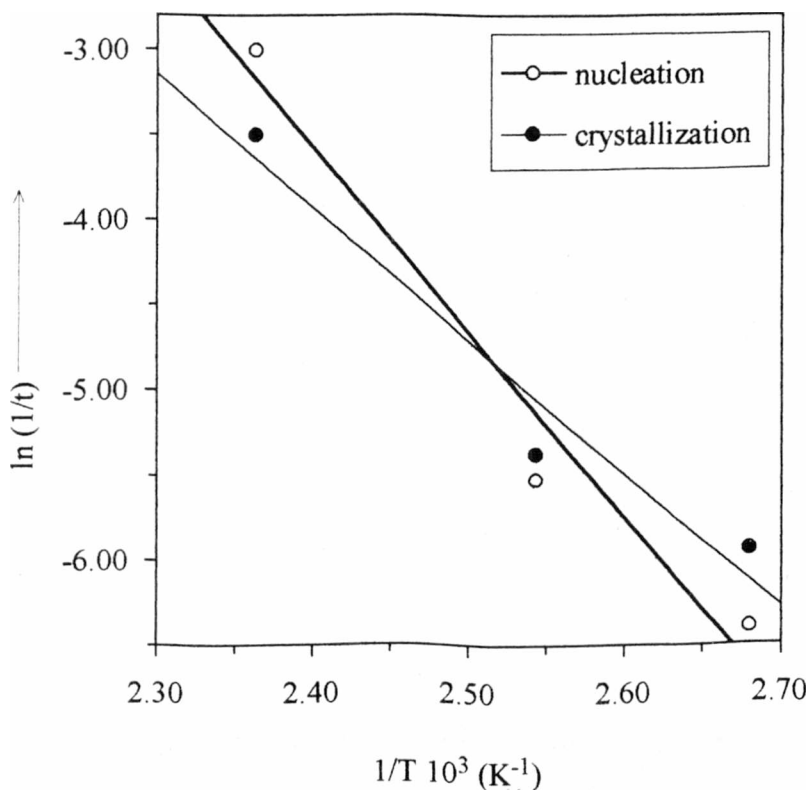
Μία παρόμοια ανάλυση έγινε για την ταχύτητα κρυστάλλωσης [308] προσδιορίζοντας μία φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την ανάπτυξη κρυστάλλων. Αυτό είναι σχεδόν σωστό όταν ο ρυθμός μετατροπής είναι ο μέγιστος. Συνεπώς, η ταχύτητα κρυστάλλωσης καθορίζεται ως η ταχύτητα μετατροπής του 50% της ολικής μετατροπής σε % μετατροπή ανά ώρα. Όμως, αυτή η προσέγγιση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα VIII.10



Εικόνα VIII.10. Καμπύλες κρυστάλλωσης οφρετίτη σε θερμοκρασία (A) 100°C, (B) 120°C και (C) 150°C για ένα μίγμα σύνθεσης: 10,0Na₂O-1,00Al₂O₃-13,9SiO₂-100,0Γλυκερίνη-81,2H₂O-2,22KCl, K/(Na+K)=0,100.

για δύο λόγους: (i) υπάρχει έλλειψη δεδομένων στην περιοχή γρήγορης κρυστάλλωσης των καμπυλών κρυστάλλωσης, λχ γύρω στο 50% της ολικής μετατροπής και (ii) η ταχύτητα κρυστάλλωσης στο 50% του ολικού επιπέδου μετατροπής είναι μάλλον υψηλή και δεν μπορεί να προσδιοριστεί με λογική ακρίβεια. Από την άλλη πλευρά, ο χρόνος κρυστάλλωσης που αντιστοιχεί στο 50% του ολικού επιπέδου μετατροπής (t_c) μπορεί να προσδιοριστεί με καλή ακρίβεια. Συνεπώς, χρησιμοποιούμε την ολοκληρωμένη μέση ταχύτητα κρυστάλλωσης έως 50% της ολικής μετατροπής ως μία περαιτέρω προσέγγιση της πραγματικής ταχύτητας κρυστάλλωσης. Έτσι, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την κρυστάλλωση, E_c μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\frac{d \ln[1/(t_c - t_n)]}{d(1/T)} = \frac{E_c}{R}$$



Σχήμα VIII.11. Εξάρτηση της περιόδου επαγωγής και της περιόδου ημικρυστάλλωσης από τη θερμοκρασία για τον οφρετίτη: (1) $t=t_n$ για την πυρήνωση, και $t=t_c-t_n$ για την κρυστάλλωση, (2) η γραμμική συμμεταβολή για τα δεδομένα επαγωγής δίνει μία κλίση $-10,9 \times 10^3 \text{ K}$ και ένα συντελεστή συσχέτισης 0,981, (3) η γραμμική συμμεταβολή για τα δεδομένα κρυστάλλωσης δίνει μία κλίση $-7,84 \times 10^3 \text{ K}$ και ένα συντελεστή συσχέτισης 0,976.

Οι τιμές της περιόδου επαγωγής (t_n) και του χρόνου κρυστάλλωσης που αντιστοιχούν στο 50% της συνολικής μετατροπής (t_c) σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρατίθενται στον Πίνακα VIII.4. Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, χρησιμοποιήσαμε τα δεδομένα του Πίνακα VIII.4 για να κατασκευάσουμε το διάγραμμα της Εικόνας VIII.11. Από τις τιμές των κλίσεων των ευθειών στην Εικόνα VIII.11, ελήφθησαν οι τιμές 91 kJ/mol και 65 kJ/mol για τα E_n και E_c αντίστοιχα. Και οι δύο ενέργειες ενεργοποίησης για την πυρήνωση και την ανάπτυξη κρυστάλλων είναι σχετικά υψηλές. Αυτό υποδηλώνει ότι τόσο το στάδιο πυρήνωσης κατά την περίοδο επαγωγής όσο και το στάδιο ανάπτυξης κρυστάλλων κατά την περίοδο της κρυστάλλωσης αποτελούν διεργασίες που ελέγχουν την ταχύτητα. Άλλες διεργασίες όπως η μεταφορά μάζας διαφόρων θρεπτικών σωματιδίων για το σχηματισμό πυρήνων και την ανάπτυξη των πυρήνων είναι απίθανο να καθορίζουν την ταχύτητα. Επιπρόσθετα τα αποτελέσματα συμφωνούν με το γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει πολύ και την περίοδο επαγωγής και το χρόνο κρυστάλλωσης που αντιστοιχούν στο 50% της ολικής μετατροπής. Εξαιτίας της προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε κατά τους υπολογισμούς, η ληφθείσα τιμή E_c υπόκειται σε μεγάλο σφάλμα.

Πίνακας VIII.5.

Σύνθεση ζεόλιθων οφρετίτη με χρήση του ανακτηθέντος υγρού από προηγούμενη σύνθεση.

Σύνθεση	Κρυστάλλωση		Απόδοση ⁽¹⁾ (%)	XRD
	Θερμοκρασία	Χρόνος		
OP-6	120 ⁰ C	35 ημέρες	6,27	~100% OFF
OP-7	150 ⁰ C	114 ώρες	6,48	~100% OFF

(1) Λόγος μαζών μεταξύ στερού προϊόντος και ελεύθερης νερού πηκτής (το μοριακό κλάσμα της ελεύθερης νερού πηκτής στο μίγμα σύνθεσης υποτέθηκε ότι είναι το ίδιο με αυτό του μίγματος συνήθους σύνθεσης).

VIII.3.9. Χρήση του ανακτηθέντος υγρού από προηγούμενη σύνθεση

Κατά τη σύνθεση των ζεόλιθων, κατά κανόνα, δεν μπορούν όλα τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου, του τριοξειδίου του αργιλίου και του δομοτέκτονα μορίου σε ένα μίγμα σύνθεσης να μεταφερθούν σε στερεό προϊόν. Συνήθως σημαντικά κλάσματα αυτών παραμένουν διαλυτά στο μητρικό υγρό, ανάλογα με τις αλκαλικότητες και τις σχετικές συγκεντρώσεις. Το μεγαλύτερο μέρος από τα ορυκτοποιούντα σωματίδια (όπως τα OH^- και F^-) θα παραμείνουν σε μεγαλύτερο βαθμό, στο μητρικό υγρό μετά από την κρυστάλλωση. Συνεπώς είναι

επιθυμητό να επαναχρησιμοποιηθούν τα μητρικά υγρά προκειμένου να μειωθεί το κόστος και να ανακυκλωθούν τα απόβλητα μεγάλων όγκων ισχυρά αλκαλικών διαλυμάτων. Λίγες μόνο δημοσιεύσεις πάνω σε αυτό το θέμα μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία.

Ο Elliott [494] αναφέρει ότι τα πυριτικά μπορούν να ανακτηθούν από το μητρικό υγρό σαν ιζηματοποιημένη υδροπηκτική πυριτικών/αργιλικών με προσθήκη ενός όξινου άλατος του αργιλίου όπως το θειικό αργίλιο. Η καταβυθισθείσα υδροπηκτική χρησιμοποιείται στη σύνθεση του ζεόλιθου ως πηγή διοξειδίου του πυριτίου και τριοξειδίου του αργιλίου. Κατ'αυτόν το τρόπο έγινε δυνατόν να γίνει παρασκευή ζεόλιθου Y από την ανακτημένη υδροπηκτική πυριτικών/αργιλικών. Έγινε μία προσπάθεια να ξαναχρησιμοποιηθεί το μητρικό υγρό για την παρασκευή ζεόλιθων οφρετίτη. Όμως, σε μερικές περιπτώσεις, συναντά κανείς δυσκολία να χρησιμοποιήσει το ανακτηθέν υγρό άμεσα. Για παράδειγμα, μικρή ποσότητα σπερματικών πυρήνων ενός μη επιθυμητού ζεόλιθου (ο οποίος είναι συνήθως πιο σταθερός από τον επιθυμητό ζεόλιθο) μπορεί να σχηματιστεί στο τέλος της κρυστάλλωσης, κατόπιν η επαναχρησιμοποίηση του μητρικού υγρού μπορεί να προωθήσει το σχηματισμό ανεπιθύμητων ζεόλιθων.

Η παρασκευή του μίγματος σύνθεσης βασίστηκε στις παρακάτω θεωρήσεις: (i) παρασκευή μίγματος σύνθεσης έχοντας την ίδια (ή όσο το δυνατό παρόμοια) σύσταση, (ii) χρήση των ίδιων αρχικών υλικών (εκτός από το μητρικό υγρό) με αυτά της συνήθους σύνθεσης. Σε ένα τυπικό μίγμα σύνθεσης, 0,737 g αργιλικού νατρίου, 0,724 g KCl και 2,01 g ιζηματοειδούς διοξειδίου του πυριτίου προστέθηκαν σε 51,0 g μητρικού υγρού το οποίο ελήφθη από ένα πλήρως κρυσταλλωμένο μίγμα (μόνο το πάνω διαυγές μέρος). Το τελικό μίγμα υπολογίζεται ότι έχει μία σύσταση: $10,0\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-2,22\text{KCl}$, $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})=0,100$. Τα αποτελέσματα της σύνθεσης παρουσιάζονται στον Πίνακα VIII.5.

Στις θερμοκρασίες 120°C και 150°C τα προϊόντα των συνθέσεων είναι αποκλειστικά η κρυσταλλική φάση οφρετίτη. Προφανώς η επαναχρησιμοποίηση του ανακτηθέντος υγρού επιτρέπεται στην περίπτωση αυτή. Αυτό αποτελεί ένα άλλο πλεονέκτημα της παρούσας συνθετικής μεθόδου.

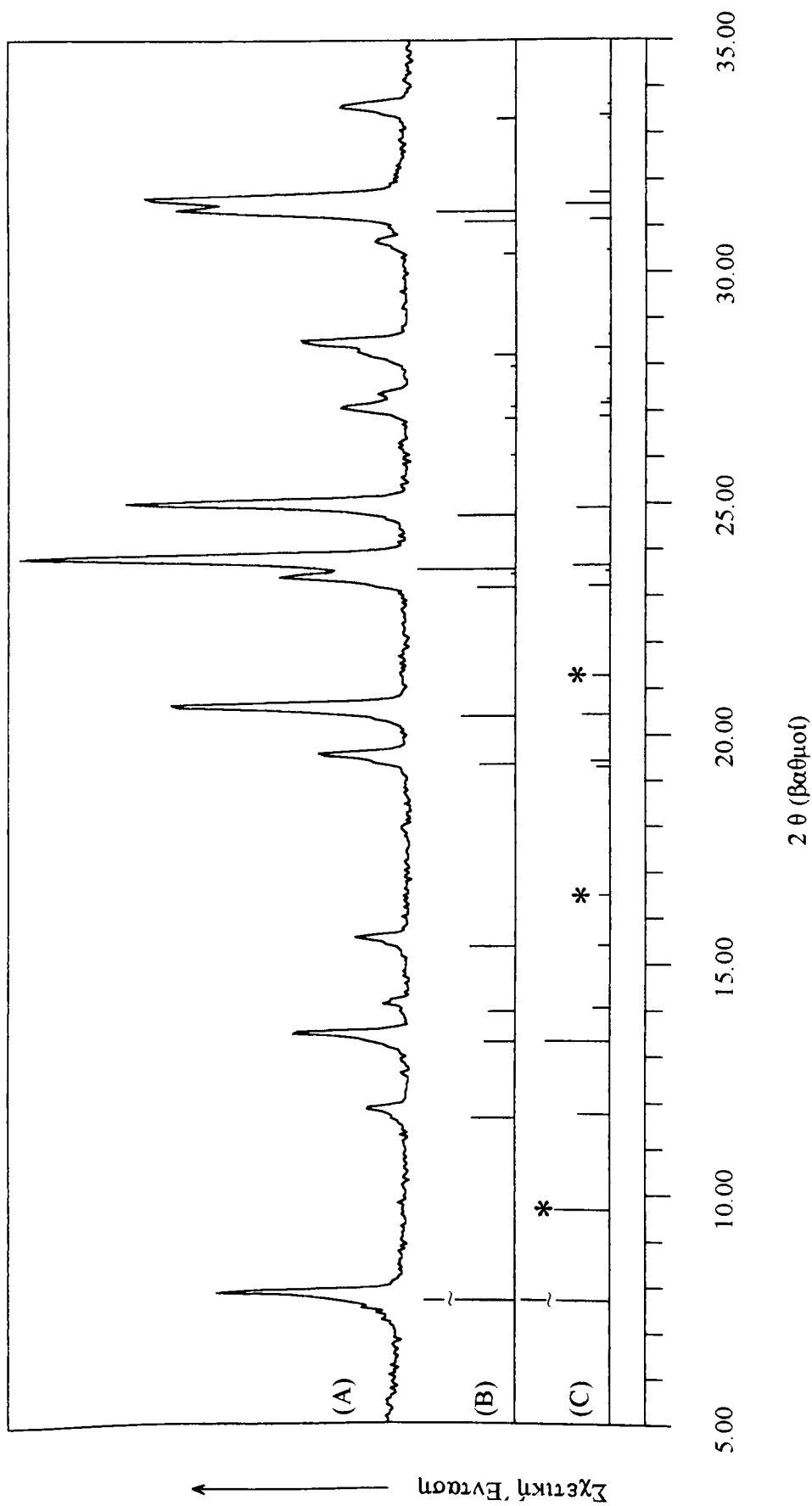
VIII.3.10. XRD, NMR, SEM και IR των συντιθεμένου ζεόλιθου οφρετίτη

Το ακτινογράφημα σκόνης XRD ενός τέλεια κρυσταλλωμένου νωπού οφρετίτη που λαμβάνεται μετά από 30 ημέρες κρυστάλλωσης στους 1200°C από ένα μίγμα $10,0\text{Na}_2\text{O}-1,00\text{Al}_2\text{O}_3-13,9\text{SiO}_2-100,0\text{Γλυκερίνη}-81,2\text{H}_2\text{O}-2,18\text{KCl}$ δίνεται στην Εικόνα VIII.12(A). Αυτό το ακτινογράφημα δείχνει μία κρυσταλλική φάση οφρετίτη που είναι μία γνωστή ζεολιθική δομή [55] της οποίας το προσομοιωμένο αχνάρι σκόνης XRD [416] φαίνεται στην Εικόνα VIII.12(B). Η χαμηλή ένταση ακτινοβολίας

διάχυσης και η απουσία κορυφών μη οφρετίτη δείχνουν ότι το προϊόν έχει υψηλή κρυσταλλικότητα χωρίς άλλη συνυπάρχουσα κρυσταλλική φάση. Όμως, υπάρχει μία σημαντική διαφορά στις σχετικές εντάσεις μερικών κορυφών μεταξύ των δύο αχναριών περίθλασης. Επίσης από το αχνάρι (Α) στο (Β) στην Εικόνα VIII.12 υπάρχει μία ελαφρά και αυξανόμενη μετατόπιση όλων των θέσεων των κορυφών προς μεγαλύτερες τιμές του 2θ . Στο αχνάρι σκόνης XRD του ζεολιθικού προϊόντος που συντέθηκε με την παρούσα μέθοδο, οι αποκαλούμενες περιττού-Ι ανακλάσεις δεν υπάρχουν ή είναι πολύ αδύναμες για να δακριθούν με βεβαιότητα. Αυτό το γεγονός δείχνει ότι οι κρύσταλλοι του προϊόντος είναι οφρετίτης με καθόλου ή ελάχιστα σφάλματα στοιβαξης από φύλλα εριονίτη. Η σχέση μεταξύ των ζεολιθικών δομών του οφρετίτη και του εριονίτη και τα ακτινογραφήματα XRD αυτών θα συζητηθούν περαιτέρω. Το δείγμα (του οποίου το ακτινογράφημα XRD δίνεται στην Εικόνα VIII.12) υποτέθηκε ότι αποτελείται από 100% οφρετίτη και χρησιμοποιήθηκε ως "πρότυπος οφρετίτης" για να υπολογιστεί η κρυσταλλικότητα της φάσης οφρετίτη σε άλλα δείγματα που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία.

Τα ακτινογραφήματα σκόνης XRD μερικών ζεόλιθων οφρετίτη μετά από πύρωση και/ή ιονανταλλαγή ιόντων αμμωνίου παρατίθενται στην Εικόνα VIII.13. Προφανώς, δεν υπάρχει καμμία σημαντική μεταβολή στα ακτινογραφήματα (θέσεις και σχετικές εντάσεις των κορυφών). Η ακεραιότητα της ζεολιθικής δομής παρέμεινε ανέγγιχτη μετά από αυτές τις κατεργασίες. Οι μικρομεταβολές μπορεί να αντανακλούν τις μεταβολές στην χημική σύσταση και τα χαρακτηριστικά συμμετρίας.

Τα φάσματα ^{29}Si MAS NMR του νωπού οφρετίτη φαίνονται στην Εικόνα VIII.14. Οι χημικές μετατοπίσεις των διαφορετικών θέσεων Si συμφωνούν με τις αναφερόμενες στην βιβλιογραφία τιμές, βλέπε Εικόνα VIII.14 και Πίνακα VIII.6. Αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία της δομής οφρετίτη. Όπως στην περίπτωση του ζεόλιθου ωμέγα, εξαιτίας της ύπαρξης δύο μη ισοδυνάμων θέσεων T, εμφανίζεται πρόβλημα αλληλεπικάλυψης των κορυφών των διαφορετικών θέσεων Si. Αυτό καθιστά δύσκολη την αντιστοίχιση των κορυφών. Όμως, τα φάσματα ^{29}Si MAS NMR του οφρετίτη έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία και οι αντιστοιχίσεις των κορυφών έχουν επίσης τεκμηριωθεί, βλέπε Πίνακα VIII.6. Η μετατόπιση που οφείλεται στην μη ισοδυναμία θέσεων στον οφρετίτη είναι 5,5 ppm και είναι σχεδόν η ίδια με την επίδραση της αντικατάστασης αργιλίου στην πρώτη τετραεδρική σφαίρα ένταξης του πυριτίου (περίπου 5 ppm). Συνεπώς στα φάσματα των δειγμάτων οφρετίτη με χαμηλούς λόγους Si/Al, οι δομικά διάκριτες θέσεις δίνουν κορυφές που συμπίπτουν με αποτέλεσμα την ύπαρξη τεχνητού εκφυλισμού. Εξαιτίας της ύπαρξης μη ισοδυνάμων θέσεων T, οι λόγοι Si/Al των δειγμάτων οφρετίτη δεν μπορούν εύκολα να υπολογιστούν από τα δεδομένα του NMR. Παρ'όλα αυτά, οι σχετικές



Εικόνα VIII.12. Ακτινογραφία σκόνης XRD του νωπού ζεόλιθου οφρετίτη (A) και τα προσομοιωμένα αχνάρια περίθλασης σκόνης XRD των οφρετίτη (B) και εριονίτη (C) (οι αστερίσκοι δείχνουν τις ανακλάσεις του εριονίτη αλλά δεν υπάρχουν στο αχνάρι του οφρετίτη στην περιοχή χαμηλού 2θ).



Εικόνα VIII.13. Ακτινογραφήματα σκόνης XRD των ζεόλιθων οφρετίτη: τύπος ναπού κρυσταλλωθείς στους 150°C για 113 ώρες από ένα μίγμα 10,0Na₂O-1,00Al₂O₃-13,9SiO₂-100,0Γλυκερίνη-81,2H₂O-2,18KCl (A), πύρωση του A-δείγματος για 5 ώρες στους 500°C (B), αμμωνιοανταλλαγμένο B-δείγμα (C), τύπος ναπού κρυσταλλωθείς στους 120°C για 36 ημέρες από το μίγμα με την ίδια σύσταση όπως το A-δείγμα (D), αμμωνιοανταλλαγμένο D-δείγμα (E), πυρωμένο D-δείγμα (F).

Πίνακας VIII.6.

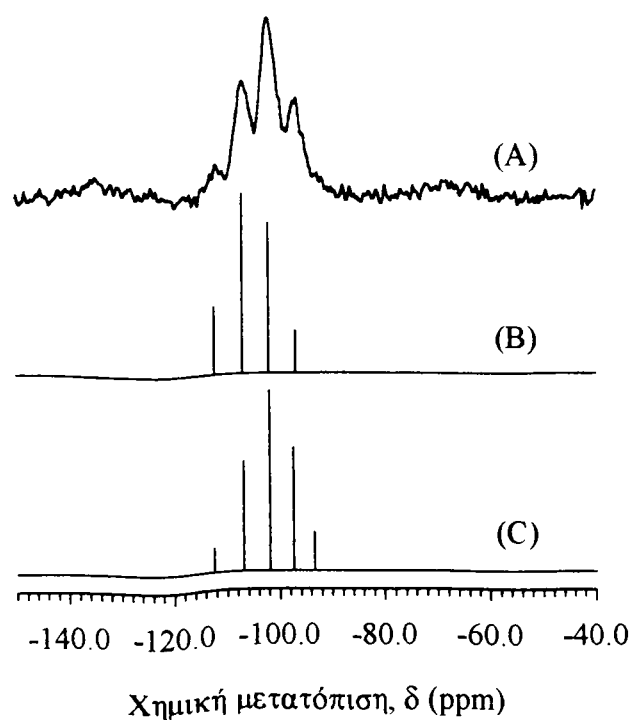
Πειραματικές χημικές μετατοπίσεις ^{29}Si (ppm), και σχετικές εντάσεις κορυφών, I, ζεολίθων οφρετίτη που αναφερόμενων στη βιβλιογραφία και συντιθέμενων στην εργασία αυτή.

Οφρετίτης αναφοράς [453] (Si/Al=5,1)	Οφρετίτης αναφορών [495-496] (Si/Al=2,8)		Παρούσα εργασία (Si/Al=3,7) ^c	
-8 (I) ^a	Απόδοση θέσεως ^b	-8 (I) ^a	Απόδοση θέσεως ^b	-8 (I) ^a
93,5 (8)	Si ₁ (3Al)			
96,9 (9,6)	Si ₁ (2Al)	97,5 (26)	Si ₁ (2Al)+Si ₂ (3Al)	96,6 (22,8)
102,0 (34,1)	Si ₁ (1Al)+Si ₂ (2Al)	101,9 (38)	Si ₁ (1Al)+Si ₂ (2Al)	102,0 (42,5)
107,0(40,9)	Si ₁ (0Al)+Si ₂ (1Al)	106,9 (23)	Si ₁ (0Al)+Si ₂ (1Al)	106,8 (27,2)
112,3 (15,5)	Si ₂ (0Al)	112,5 (5)	Si ₂ (0Al)	112,0 (7,5)

a. Η ένταση I κανονικοποιήθηκε.

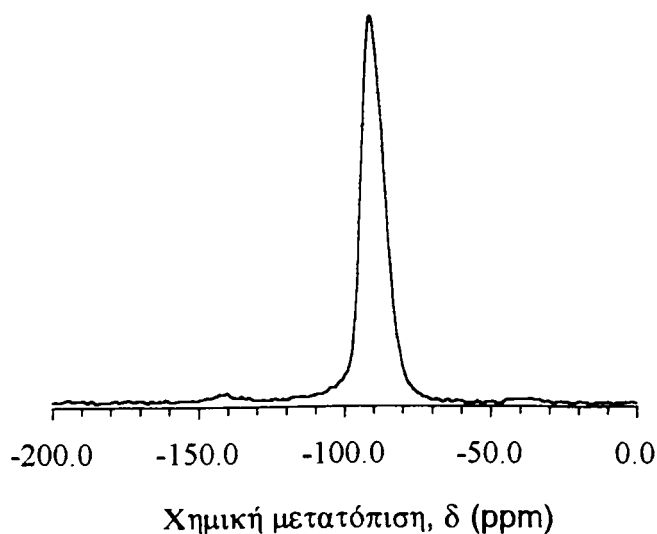
b. Τα Si₁(nAl) και Si₂(nAl) δείχνουν άτομα Si σε κρυσταλλογραφικά διάκριτες περιοχές T₁ και T₂.

c. Έχουν ληφθεί με χημική ανάλυση.



Εικόνα VIII.14. ^{29}Si MAS NMR φάσματα του νωπού ζεολίθου οφρετίτη.

εντάσεις των κορυφών που σχετίζονται με το λόγο Si/Al στον ζεόλιθο είναι λογικές στον νωπό οφρετίτη όταν συγκριθούν με αυτές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία, βλέπε Πίνακα VIII.6.



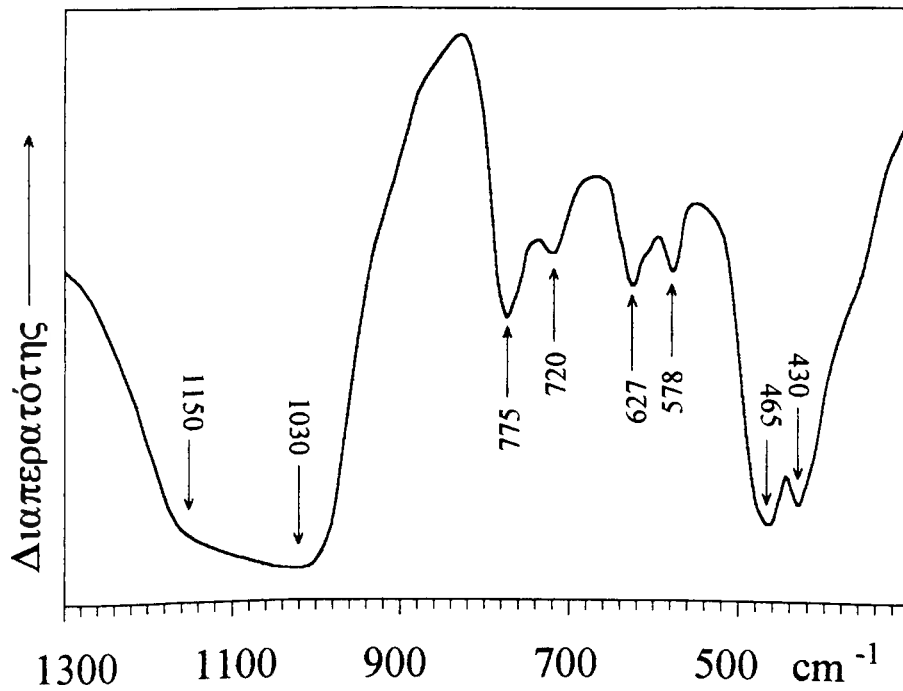
Εικόνα VIII.15. ^{27}Al MAS NMR φάσματα νωπού ζεόλιθου οφρετίτη.

Τα φάσματα ^{27}Al MAS NMR του νωπού οφρετίτη φαίνονται στην Εικόνα VIII.15. Κατά περίεργο τρόπο παρατηρείται μία μόνον κορυφή αν και υπάρχουν δύο μη ισοδύναμες θέσεις T σε λόγο 6/12 στη ζεολιθική δομή. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι (i) τα άτομα Al είναι εκλεκτικά στην εγκατάστασή των στις μη ισοδύναμες θέσεις T (δεν μπαίνουν στις θέσεις κατά τυχαίο τρόπο) (ii) το φαινόμενο της μετατόπισης που οφείλεται στη μη ισοδυναμία θέσεων είναι πολύ μικρό για να έχουμε δύο διαφορετικές κορυφές. Στο παρόν στάδιο της έρευνάς μας, δεν είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε ποια είναι η περίπτωση. Όμως προκειμένου να δώσουμε μία λογική εξήγηση για τα φάσματα, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση ή διαθέσιμες σχετικές πληροφορίες από την βιβλιογραφία.

Η φωτογραφία του SEM (που φαίνεται στην Εικόνα VIII.16) αποκαλύπτει ότι το προϊόν είναι ελεύθερο άμορφης πηκτής. Οι κρύσταλλοι έχουν εξαγωνική συμμετρία και μορφή ράβδου με οξείες και καλά αναπτυγμένες ακμές και γωνίες. Η μορφολογία των κρυστάλλων συμφωνεί με τις γνωστές δομές του οφρετίτη [55] και εριονίτη [55]. Το μέγεθος των κρυστάλλων δεν είναι σταθερό αλλά κυμαίνεται μέσα σε μία περιοχή από 5 μm έως 15 μm κατά μήκος των ράβδων και από περίπου 1 μm έως 5 μm κατά μήκος της διαμέτρου των ράβδων. Εξαιτίας των ραβδόμορφων κρυστάλλων είναι πιθανόν να δημιουργείται το πρόβλημα του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών της σκόνης κατά την τοποθέτησή της στην



Εικόνα VIII.16. SEM του νωπού ζεόλιθου οφρετίτη.



Εικόνα VIII.17. IR φάσμα του νωπού ζεόλιθου οφρετίτη.

δειγματοδόχο για την λήψη των δεδομένων σκόνης XRD. Σε αυτό μπορεί να οφείλεται η μεταβολή των σχετικών εντάσεων μερικών κορυφών XRD.

Οι οφρετίτης και εριονίτης αναμένονται να έχουν σχεδόν όμοια φάσματα δόνησης πλέγματος στο IR αν όχι τα ίδια. Η μέθοδος του IR, εξαιτίας των χαρακτηριστικών της δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ των δομών του οφρετίτη και του εριονίτη. Τα φάσματα IR του νωπού προϊόντος σε μία περιοχή $1300-300\text{ cm}^{-1}$ δίνονται στην Εικόνα VIII.17. Αυτό δείχνει τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των σκελετών του οφρετίτη και/ή του εριονίτη, όπως οι ζεόλιθοι τύπου T. [413]. Οι ταινίες στα 430 και 465 cm^{-1} αποδίδονται σε κάμψη T-O, οι ταινίες στα 578 και 627 cm^{-1} στο διπλό δακτύλιο, οι ταινίες στα 720 και 775 cm^{-1} σε συμμετρικές δονήσεις τάσης και οι ταινίες στα 1030 και 1150 cm^{-1} σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης. Τα φάσματα δόνησης πλέγματος στο IR της Εικόνας VIII.17 συμφωνούν με την παρουσία της φάσης οφρετίτη και/ή εριονίτη στο προϊόν.

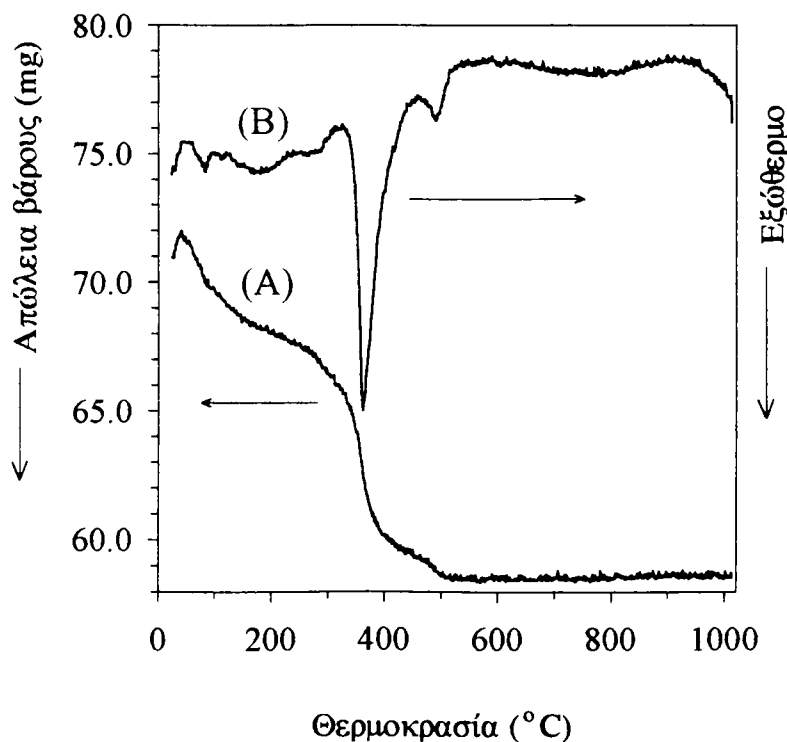
VIII.3.11. Χημική σύσταση

Ο νωπός οφρετίτης έχει την εξής σύσταση κατά βάρος: 56,9% SiO_2 , 13,0% Al_2O_3 , 4,3% Na_2O , 7,7% K_2O , 18,5% σωματίδια που γεμίζουν τους πόρους (νερό και οργανικά συστατικά). Ο λόγος Si/Al είναι περίπου 3,7. Ο λόγος (K+Na)/Al είναι περίπου 1,2, σημαντικά μεγαλύτερος από την μονάδα, πράγμα που υποδεικνύει ότι κάποιο (K+Na)OH και/ή (Na,K)Cl μπορεί να εγκλείστηκαν στους κρυστάλλους ζεόλιθου κατά την κρυστάλλωση. Η μετατόπιση των θέσεων των κορυφών στο αχνάρι της σκόνης XRD μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας που οφείλεται στον υψηλότερο λόγο Si/Al (3,7). Οι λόγοι Si/Al στον οφρετίτη [416] και στον εριονίτη [416] που τα XRD ακτινογραφήματα σκόνης τους χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα σύγκρισης είναι 2,5 και 2,8 αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, σε μικρότερη έκταση, οι διαφορές στα μη σκελετικά σωματίδια (κατιόντα, σωματίδια που γεμίζουν τους πόρους) μπορούν να έχουν κάποια επίδραση στα αχνάρια σκόνης XRD κυρίως στις εντάσεις των κορυφών. Το προϊόν του οφρετίτη που παρασκευάστηκε σε επαναληφθείσα σύνθεση μεγαλύτερης κλίμακας παραγωγής έχει παρόμοια χημική σύσταση (βλέπε Πίνακα VIII.10). Οι μικρές διαφορές βρίσκονται εντός του σφάλματος της αναλυτικής μεθόδου.

VIII.3.12. Θερμική Ανάλυση

Τα δεδομένα TG και DTA του ζεολιθικού προϊόντος παρατίθενται στην Εικόνα VIII.18. Από μέχρι τους 40 στους 320°C , υπάρχει μία βαθμιαία απώλεια βάρους, που φθάνει περίπου το 8,4%. Όμως, δεν υπάρχει σημαντική αλλαγή θερμότητας σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών. Η απώλεια βάρους μπορεί να οφείλεται στην εξάτμιση είτε του νερού είτε της γλυκερίνης ή και των δύο. Επειδή η θερμοκρασία βρασμού της γλυκερίνης είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτήν του

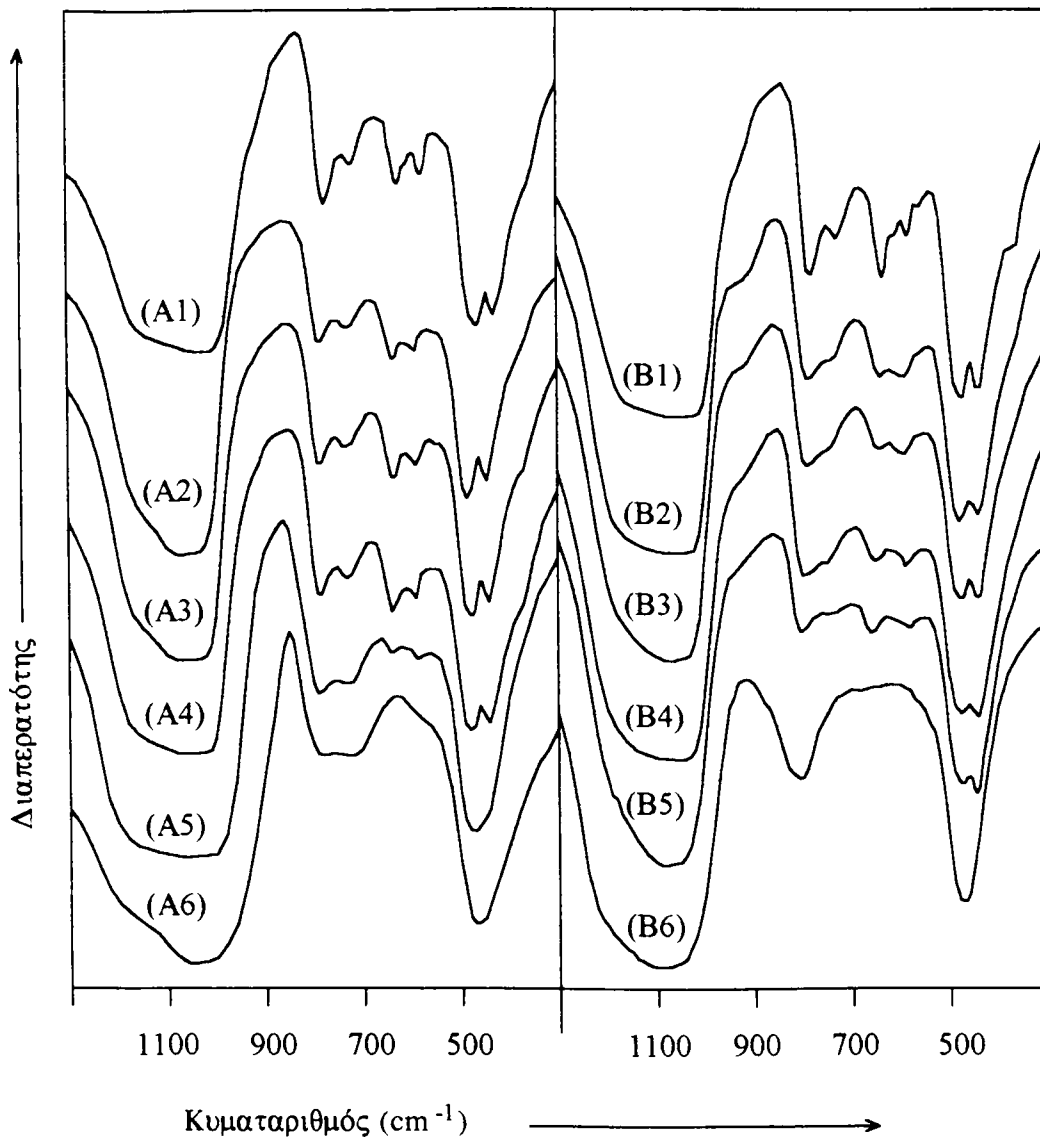
νερού και το μεγαλύτερο μέρος της απώλειας βάρους λαμβάνει χώρα γύρω στους 100°C, η απώλεια βάρους, αν όχι όλη, θα πρέπει να αποδοθεί στην απώλεια νερού. Από τους 325 στους 460°C, υπάρχει μία γρήγορη απώλεια βάρους που επικεντρώνεται στους 360°C, περίπου 8,8%. Αυτό το στάδιο απώλειας βάρους συνδέεται με μία ισχυρή εξώθερμη διεργασία. Η απώλεια βάρους στο στάδιο αυτό αποδίδεται στη διάσπαση με καύση των οργανικών σωματιδίων που προέρχονται από τα μόρια γλυκερίνης. Από τους 460 στους 540°C, υπάρχει μία μικρή απώλεια βάρους, περίπου 1,2% που επικεντρώνεται στους 490°C. Αυτό το στάδιο απώλειας βάρους συνδέεται επίσης με μία εξώθερμη διαδικασία που οφείλεται σε διάσπαση με καύση οργανικών σωματιδίων.



Εικόνα VIII.18. (A) TG και (B) DTA του νωπού ζεόλιθου οφρετίτη.

Τα δύο διάκριτα στάδια διάσπασης με καύση οργανικών σωματιδίων μπορεί να υποδεικνύουν ότι τα οργανικά σωματίδια τοποθετούνται σε μη ισοδύναμες θέσεις στον ζεολιθικό σκελετό, πιθανόν σε κάποια θέση κατά μήκος των κυρίως καναλιών και άλλες εντός των κλωβών κανκρινίτη (ή ε) κλωβός. Τα οργανικά σωματίδια εντός μικρών κλωβών κανκρινίτη είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένα και συνεπώς προφυλλάσσονται από την οξείδωση σε χαμηλή θερμοκρασία. Μία άλλη πιθανή εξήγηση για τα δύο διάκριτα εξώθερμα στάδια είναι ότι τα οργανικά σωματίδια

αρχικά διασπώνται με καύση και σχηματίζεται ένα είδος κωκ που παραμένει στα κανάλια και το οποίο κατόπιν καίγεται σε υψηλότερη θερμοκρασία.



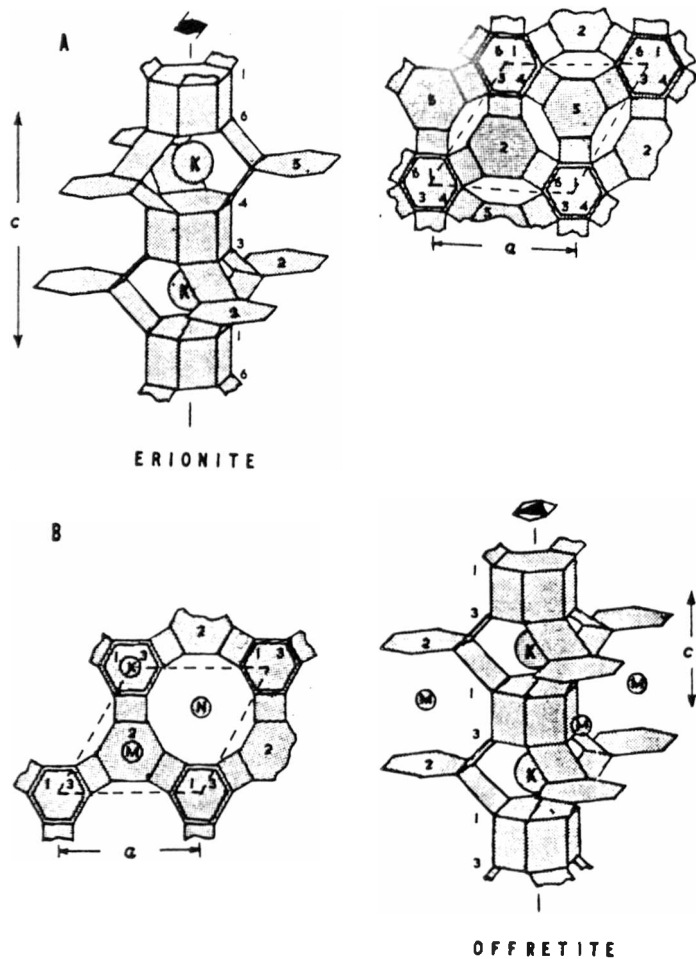
Εικόνα VIII.19. Θερμική σταθερότητα του νωπού ζεόλιθου οφρετίτη και των ιονανταλλαγμένων δειγμάτων τύπου H: φάσματα IR των (A1) νωπού οφρετίτη, (A2) του δείγματος μετά από πύρωση για μία ώρα στους 500°C, (A3) μετά από πύρωση στους 600°C, (A4) μετά από πύρωση στους 700°C, (A5) μετά από πύρωση στους 800°C, και (A6) μετά από πύρωση στους 900°C, (B1) το δείγμα που έχει ιονανταλλαχθεί με ιόντα αμμωνίου, (B2) το δείγμα μετά από πύρωση για μία ώρα στους 500°C, (B3) μετά από πύρωση στους 600°C, (B4) μετά από πύρωση στους 700°C, (B5) μετά από πύρωση στους 800°C, (B6) μετά από πύρωση στους 900°C. Σημειώνεται ότι περίπου 75% των κατιόντων ήταν ιόντα αμμωνίου που ιονανταλλάχθηκαν σε δύο στάδια, βλέπε λεπτομερή δεδομένα του δείγματος C στον Πίνακα VIII.10.

Στην περιοχή δόνησης σκελετού, η εξέλιξη των φασμάτων IR του νωπού ζεόλιθου οφρετίτη (δείγμα A) και του ιονανταλλαγμένου ζεόλιθου με ιόντα αμμωνίου (δείγμα B) με πύρωση σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στην Εικόνα VIII.19. Έως τους 700°C, τα φάσματα IR του δείγματος A δείχνουν τις ίδιες χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης, πράγμα που υποδεικνύει ότι η σκελετική δομή, ή τουλάχιστον το μεγαλύτερο μέρος αυτής, παραμένει μέχρι αυτή την θερμοκρασία. Μετά από θερμική κατεργασία στους 800°C, οι χαρακτηριστικές ταινίες IR μετά βίας αναγνωρίζονται, πράγμα που υποδεικνύει ότι η ζεολιθική δομή, ή τουλάχιστον το μεγαλύτερο μέρος αυτής καταστρέφεται προς μία άμορφη φάση. Μετά τη θερμική κατεργασία στους 900°C, παρατηρείται πλήρη κατάρρευση της ζεολιθικής δομής πράγμα που αποδεικνύεται από την εξαφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών στα φάσματα IR. Φαίνεται ότι ο μετασχηματισμός του νωπού ζεόλιθου σε άμορφο υλικό λαμβάνει χώρα στους 800°C περίπου πύρωσης σε ανοικτό σύστημα.

Στο δείγμα B, περίπου 75% των κατιόντων αλκαλίων έχουν αντικατασταθεί από ιόντα αμμωνίου. Μετά από κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία, τα κατιόντα αμμωνίου μετατρέπονται σε ιόντα πρωτονίου, έτσι ο ζεόλιθος γίνεται τύπου H με όξινες ιδιότητες. Έως τους 800°C πύρωσης τα χαρακτηριστικά της ζεολιθικής δομής μπορούν ακόμη να διακριθούν στα φάσματα IR του δείγματος B. Μετά από θερμική κατεργασία στους 900°C όμως, οι χαρακτηριστικές ταινίες στο IR χάνονται εντελώς υποδεικνύοντας την κατάρρευση της ζεολιθικής δομής. Προφανώς το δείγμα B είναι θερμικά πιο σταθερό από το δείγμα A. Αυτό φαίνεται να έρχεται σε αντίφαση με το συνήθως φαινόμενο ότι ο ζεόλιθος τύπου H είναι γενικά λιγότερο θερμικά σταθερός από την γενική του μορφή ζεόλιθου. Όπως δείχνει η χημική ανάλυση, υπάρχουν σημαντικά κατιόντα εκτός από αλκάλια ($M/Al \cdot 1,0$, $M=Na, K$) στον νωπό οφρετίτη. Είναι πιθανό ότι αυτά τα άλλα κατιόντα να εγκλείονται με την μορφή υδροξειδίων στους πόρους των ζεόλιθων κατά τη κρυστάλλωση. Εάν είναι έτσι, τότε γίνεται κατανοητή η χαμηλότερη σταθερότητα του νωπού οφρετίτη, διότι η παρουσία αλκαλικής πηγής μπορεί να ενεργοποιήσει αποτελεσματικά ή να αποσταθεροποιήσει σοβαρά τις ζεολιθικές δομές σε μεγάλη θερμοκρασία.

VIII.3.13. Οφρετίτης και ο συγγενικός εριονίτης: δομές και προηγούμενα αναφερθείσες συνθέσεις

Ο οφρετίτης περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1890 από τον Gonnard ως ένας νέος ζεόλιθος στο Mount Simionse, Λίγης, Γαλλία [497]. Τον ονόμασε προς τιμήν του καθηγητή Offret της Λυών. Με εξαίρεση το ότι πιθανόν απαντάται σε βασάλτη από τη νήσο Palau, Carolina Islands, ΗΠΑ δεν έχει αναφερθεί ότι βρίσκεται κάπου αλλού. Ο εριονίτης αναγνωρίστηκε ως ένα νέο ορυκτό από το Oregon των ΗΠΑ το



Εικόνα VIII.20. Προβολές των σκελετών των (Α) εριονίτη και (Β) οφρετίτη. Σημειώνονται τα σχετικά ύψη των δακτυλίων των έξι τετραέδρων. Μερικές θέσεις κατιόντων σημειώνονται ως K, M και N [498].

Πίνακας VIII.7

Συντελεστές στένωσης διαφόρων ζεολίθων στους 315°C [502].

ZSM-5	8,3
Οφρετίτης TMA	3,7
REY	0,4

1898 από τον Eakie [497]. Τον ονόμασε από την ελληνική λέξη μαλλί εξαιτίας της ινώδους μορφής του. Πολλά άλλα κοιτάσματα εριονίτη βρέθηκαν αργότερα συμπεριλαμβανομένων κάποιων ερημικών περιοχών της νότιας Καλιφόρνια, της κεντρικής Νεβάδα των ΗΠΑ, μερικών περιοχών της Ρωσίας και της Ιαπωνίας. Οι δομές του οφρετίτη και του εριονίτη σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό αλλά είναι διαφορετικές. Σε κάποια περίοδο μάλιστα ταυτίζονταν. Οι Bennett και Gard [142] ήταν οι πρώτοι που πρότειναν μία δομική βάση για την διάκριση του εριονίτη από τον οφρετίτη. Οι μελέτες περίθλασης ηλεκτρονίου και ακτίνων X μονοκρυστάλλων έδειξαν ότι η μοναδιαία κυψελίδα του οφρετίτη είναι εξαγωνική, με $a_0=13,31$, $c_0=7,59$ Å, με τη διάσταση c_0 να είναι η μισή αυτής του εριονίτη. Οι δύο δομές (2-4) διαφέρουν στο τρόπο που οι κλωβοί κανκρινίτη -οι βασικές δομικές μονάδες- στοιβάζονται μεταξύ των εξαγωνικών πρισμάτων (διπλοί εξαμελείς δακτύλιοι), βλέπε Εικόνα VIII.20. Η σκελετική δομή του οφρετίτη συνίσταται από τη διαδοχή AABAAB των εξαμελών δακτυλίων), συγκρινόμενη προς την AABAAC του εριονίτη.

Η διαφορά της τάξης στοιβαξης μεταξύ των δύο δομών οδηγεί για τον οφρετίτη σε κανάλια δωδεκαμελών δακτυλίων οξυγόνου ανοικτά προς την κατεύθυνση c είναι ανοικτά, επειδή οι κλωβοί κανκρινίτη έχουν την ίδια ευθυγράμμιση σε όλη τη δομή ενώ τα κανάλια δωδεκαμελών δακτυλίων οξυγόνου στον εριονίτη φράσσονται κάθε 15 Å προς την κατεύθυνση c ως αποτέλεσμα περιστροφής 60° των διαδοχικών στρωμάτων κλωβών κανκρινίτη. Έτσι, ο εριονίτης έχει μόνο ανοίγματα οκταμελών δακτυλίων οξυγόνου (3,6x5,2 Å) στην κατεύθυνση του άξονα a ενώ ο οφρετίτης έχει τα ίδια ανοίγματα οκταμελών δακτυλίων οξυγόνου και επιπλέον ανοίγματα δωδεκαμελών δακτυλίων οξυγόνου (6,4 Å).

Εξαιτίας της δομικής διαφοράς, στο καταγράφημα σκόνης διάθλασης ακτίνων X οι περιττές γραμμές "I" είναι παρούσες στον εριονίτη, όπως αυτές που σημειώνονται, από τους αστερίσκους, βλέπε Εικόνα VIII.12. (C) αλλά απύσες στον οφρετίτη, βλέπε Εικόνα VIII.12. (B). Αυτοί οι δύο ζεόλιθοι μπορούν να διακριθούν με ανάλυση μονοκρυστάλλων με ακτίνες X ή με περίθλαση ηλεκτρονίων. Λαμβάνοντας υπόψιν τη στενή σχέση μεταξύ των δομών αυτών των δύο ζεόλιθων, αναμένει κανείς να υπάρχουν σφάλματα στοιβαξης ή συμφυούς ανάπτυξης και τότε προκύπτει μία ολόκληρη οικογένεια δομών. Πράγματι, έχουν ανιχνευτεί τυχαία σφάλματα στοιβαξης στην οικογένεια των εριονίτη/οφρετίτη τόσο στους φυσικούς όσο και στους συνθετικούς ζεόλιθους με χρήση μικροσκοπίας διαπερατότητας ηλεκτρονίου και τεχνικής αντιπαραβολής γραμμών [499-500]. Για παράδειγμα δείγματα από επτά τοποθεσίες ταυτοποιήθηκαν ως κανονικός εριονίτης, αλλά το δείγμα από το Mount Simionse βρέθηκε να είναι ο μόνος φυσικός οφρετίτης. Τα υπόλοιπα είναι μίγματα των δύο σε μοριακή κλίμακα. Επειδή τα μεγάλα κανάλια των 12-μελών δακτυλίων

που διασυνδέονται διαμέσου καναλιών οκταμελών δακτυλίων μπορούν να φραχθούν από κάποια σφάλματα στοίβαξης, (εάν υπάρχει μια μικρή περιοχή σφαλμάτων εριονίτη) τότε η μία ή και οι δύο άκρες μερικών 12-μελών δακτυλίων των καναλιών κατά μήκος της κατεύθυνσης c μπορούν να φραχθούν. Από αυτή την άποψη είχε υποτεθεί [147] ότι λίγα σφάλματα εριονίτη στον οφρετίτη μπορούν να έχουν έντονη δομική επίδραση στο μέγεθος του διαθέσιμου πόρου. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία λίγων σφαλμάτων οφρετίτη στον εριονίτη δεν έχει κάποια ιδιαίτερη σημασία. Αν και οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων X σκόνης πιστευόταν ότι είναι ακατάλληλες για την ανάλυση του βαθμού συμφυούς ανάπτυξης γενικά, μερικές πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι είναι ακόμη χρήσιμο να δίνονται οι σχετικές πληροφορίες για τη συμφυή ανάπτυξη, ιδιαίτερα όταν συνδυάζονται με μετρήσεις ρόφησης και δοκιμές καταλυτικής αντίδρασης.

Το μέγεθος των πόρων του οφρετίτη βρίσκεται μεταξύ αυτού του μεγάλου πόρου ζεόλιθου, όπως του φαουγιαζίτη (~7,4 Å) και αυτού του μέσου πόρου ζεόλιθου, όπως ο ZSM-5 (5,5 Å). Δημοσιευμένα δεδομένα (Πίνακας VIII.7) έδειξαν ότι ο δείκτης στένωσης του οφρετίτη-TMA είναι ψηλότερος από αυτόν του μεγάλου πόρου ζεόλιθου Y, αλλά χαμηλότερος από αυτόν του ZSM-5. Αυτά τα δεδομένα ως επίσης και τα δεδομένα ρόφησης [501] συμφωνούν με τα δομικά χαρακτηριστικά του οφρετίτη.

Πίνακας VIII.8.

Αποτέλεσμα καταλυτικής δοκιμής [503].

Ζεόλιθος	Μετατροπή wt% ^a	
	n-εξάνιο	2-μεθυλοπεντάνιο
Εριονίτης	76,3	26
Οφρετίτης	62,3	52,3

a Μοριακός λόγος: υδρογόνο/υδρογονάνθρακας=15/1 atm, 4 LHSV, 3700C, Τροφοδοσία: 1:1:2=n-εξάνιο:2-μεθυλοπεντάνιο:βενζόλιο.

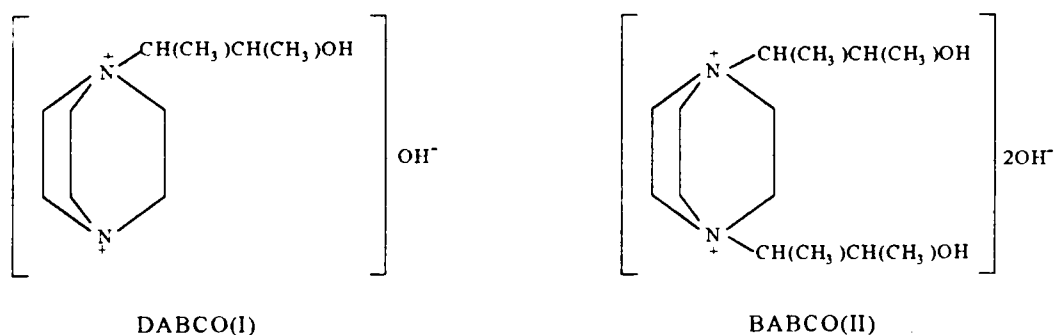
Ο εριονίτης προσροφά εύκολα κανονικούς υδρογονάνθρακες οι οποίοι έχουν μία ελάχιστη κινητική διάμετρο 4,3 Å αλλά αποκλείει ισομερή διακλάδωσης ή κυκλικά ισομερή, όπως το κυκλοεξάνιο [501] και το βενζόλιο [504]. Τα αποτελέσματα προσρόφησης καθώς επίσης και τα καταλυτικά δεδομένα για τον εριονίτη (Πίνακας VIII.8) έδειξαν τη χαρακτηριστική συμπεριφορά των ζεόλιθων μικρών πόρων.

Ο ζεόλιθος τύπου οφρετίτη-εριονίτη είναι χρήσιμος ως καταλύτης για τη μετατροπή της μεθανόλης σε ολεφίνες C2-C5 [147, 505-507] και για διάφορες διαδικασίες πυρόλυσης. Είναι ενδιαφέρον ότι τα σφάλματα στοίβαξης έχουν εμφανή επίδραση στην ρόφηση και στην καταλυτική συμπεριφορά των ζεόλιθων οφρετίτη/εριονίτη. Ο Chen [503] παρατήρησε ότι μόνο ένα μικρό % ποσοστό εριονίτη στον οφρετίτη φράσσει αποτελεσματικά τα μεγάλα ανοίγματα 12-μελών δακτυλίων των καναλιών προς την κατεύθυνση c, μετατρέποντάς τον σε ένα εκλεκτικό σχήματος καταλύτη. Αυτό συμβαίνει γιατί το φράξιμο παρουσιάζει το αποτέλεσμα του κλεισίματος της εξόδου προς την κατεύθυνση c αφήνοντας μόνο το άνοιγμα του οκταμελούς δακτυλίου οξυγόνου διαθέσιμο στα ξένα μόρια. Η έννοια του τυχαίου φραξίματος των καναλιών 12-μελών δακτυλίων χρησιμοποιήθηκε για την εξήγηση της εκλεκτικότητας του συνθετικού TMA-οφρετίτη προς προϊόντα πυρόλυσης ευθείας αλυσίδας στις καταλυτικές αντιδράσεις αποκήρωσης [508], ως επίσης και τις υψηλές αποδόσεις γραμμικών μορίων σε αντιδράσεις ολιγομερισμού προπυλενίου [510]. Επιπλέον ο Ocellì και οι συνεργάτες του [147-148] ανέφεραν ότι όταν ο δείκτης στένωσης (CI) ανέβει πάνω από οκτώ με εισαγωγή περιοχών εριονίτη στους κρυστάλλους οφρετίτη, τότε ο οφρετίτης μπορεί να μετατρέψει τη μεθανόλη προς αιθυλένιο με υψηλή εκλεκτικότητα (50%). Επειδή οι κρύσταλλοι οφρετίτη με χαρακτήρα εριονίτη μειώνουν απότομα την χημειορόφηση της πυριδίνης, υποστηρίχθηκε ότι η χημειορόφηση της πυριδίνης μπορεί να χρησιμεύσει ως διαγνωστικό εργαλείο για να προβλέψουμε γρήγορα την ύπαρξη σφαλμάτων στοίβαξης στους κρυστάλλους οφρετίτη [148].

Το φυσικά απαντώμενο ζεολιθικό υλικό συχνά δεν είναι ομοιόμορφο σε ποιότητα, ποικίλοντας στην περιεκτικότητα ακαθαρσιών κλπ από κοίτασμα σε κοίτασμα. Τα συνθετικά ζεολιθικά υλικά συνήθως δεν έχουν τα προβλήματα αυτά αλλά το κόστος αυτών είναι φυσικά υψηλότερο. Ο αποκαλούμενος TMA-οφρετίτης/εριονίτης συντέθηκε από μία ποικιλία υδροπηκτών που περιέχουν TMA και κατιόντα αλκαλίων [34,147,501,505,511-512]. Εξαιτίας της σύμπτωσης της αναγκαίας σύστασης του συστήματος σύνθεσης και συνθηκών κρυστάλλωσης, λαμβάνεται συνήθως ένα μίγμα των δύο ζεόλιθων (όπως Linde T [511]) αντί για σχετικά καθαρό οφρετίτη ή εριονίτη. Ο Ueda και οι συνεργάτες του [513] ανέφεραν ότι ο TMA-οφρετίτης σχηματίζεται από το μίγμα αντίδρασης που έχει χαμηλό λόγο Si/Al, και ο εριονίτης κρυσταλλώνεται σε υψηλό λόγο Si/Al, ενώ ένα μίγμα των δύο σχηματίστηκε σε ενδιάμεσο λόγο. Οι Wang και Xu [514] ανέφεραν ότι στη σύνθεση ζεόλιθου τύπου T (ένα μίγμα οφρετίτη και εριονίτη) η υψηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ευνοεί το προϊόν με το χαμηλότερο περιεχόμενο εριονίτη. Επιπρόσθετα βρήκαν ότι η επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία του συντιθέμενου ζεόλιθου τύπου T μπορεί να οδηγήσει σε ένα δείγμα με λίγο εριονίτη πράγμα που

υποδεικνύει ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες ο εριονίτης μπορεί να μετατραπεί σε οφρετίτη.

Η πρώτη επιτυχής σύνθεση ενός ανοικτού 12μελούς-δακτύλιου ζεόλιθου, TMA-οφρετίτη (ή Ζεολίθου Ο), αναφέρθηκε από τον Whyte και τους συνεργάτες του [501]. Και εκεί οι τεχνικές σάρωσης ακτίνων Χ έδειξαν ότι το δείγμα περιείχε πολύ ασθενείς και στενές γραμμές περιττού "1". Αλλά το 7,8 % κ.β. του κυκλολεξανίου ροφήθηκε υποδεικνύοντας ότι αυτό το ίχνος "εριονίτη" δεν έφραξε τα δωδεκαμελή κανάλια στα μεγάλα μόρια υδρογονανθράκων. Η χρήση άλλων οργανικών που περιέχουν άζωτο περιλαμβάνει κατιόντα χολίνης (CC) για τον ZSM-34 (οφρετίτης με χαμηλό περιεχόμενο εριονίτη) [147, 505], κατιόντα 1,4-διαζαδικυκλο(2,2,2)οκτανίου (DABCO) (βλέπε στερεοχημική δομή του μορίου) για ένα μίγμα οφρετίτη και εριονίτη [147], και βενζυλοτριμεθυλαμμώνιο (BTMA) για έναν τύπο παρόμοιο με εριονίτη [147, 515-516]. Ο Ocelli και οι συνεργάτες του [147] ανέφεραν ότι με χρήση διαφορετικών δομοτέκτων μορίων στη σύνθεση μπορεί να ληφθεί οφρετίτης με ποικίλο περιεχόμενο εριονίτη.



Το 1978 ο Sand [504] ανέφερε ότι ένας συνθετικός οφρετίτης ελεύθερος σφαλμάτων στοιβαξης θα μπορούσε να ληφθεί από ολότελα ανόργανα μίγματα. Το 1986 οι Wang και Xu [514] ανέφεραν ότι θα μπορούσε να ληφθεί ζεόλιθος T δίχως τη χρήση οργανικών δομοτέκτων μορίων. Όμως, διαδικασίες αυστηρής ακρίβειας στη μέθοδο παρασκευής επιβάλλονται. Αν και μόνο κατιόντα από τις ομάδες I και II (K, Ca και Mg στον οφρετίτη, Na, K, Ca...στον εριονίτη) απαντώνται στον φυσικό εριονίτη και στον φυσικό οφρετίτη [103], προφανώς η σύνθεση του οφρετίτη/εριονίτη μπορεί να γίνει σχετικά άμεσα μόνο όταν κατάλληλα δομοτέκτονα μόρια που περιέχουν άζωτο είναι παρόντα. Από την άλλη πλευρά, είναι πάντα επιθυμητό να αποφεύγεται η χρήση δομοτέκτων μορίων που περιέχουν άζωτο εξαιτίας του υψηλού κόστους αυτών. Επιπρόσθετα, απαιτείται συνήθως υψηλή θερμοκρασία για την απομάκρυνσή τους από τους νωπούς ζεόλιθους και αυτό μπορεί να προκαλέσει κάποια ζημιά των σκελετικών δομών. Η ίδια πρόκληση, δηλαδή η αποφυγή χρήσης

Πίνακας VIII.9

Σταθμικές χωρητικότητες ρόφησης (% κ.β.) μερικών δειγμάτων ζεολίθων σε P/P₀=0,3 και στους 25⁰C.

Δείγμα ^a	Χωρητικότητα ρόφησης (wt%)		
	n-εξάνιο	πυριδίνη	νερό
Πυρωμένο δείγμα A	9,4	1,2	16,9
Πυρωμένο δείγμα E	9,8	1,5	16,1
NaY (Aldrich)	17,6	25,0	25,4

a Ο μητρικός ζεόλιθος (δείγμα A, νωπός) παρασκευάστηκε με επαναλαμβανόμενη σύνθεση όπως περιγράφεται αλλά σε μεγαλύτερη ποσότητα (15 g προϊόντος), η πύρωση διεξήχθη στους 500⁰C για 5 ώρες, το δείγμα E ήταν το δείγμα A στο οποίο είχε γίνει ιονανταλλαγή ιόντων αμμωνίου, βλέπε επίσης Πίνακα VIII.10.

Πίνακας VIII.10.

Χημική ανάλυση δειγμάτων ζεολίθου.

Δείγμα ζεολίθου ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Si/Al	K/Na	(Na+K)/Al
	(%)	(%)	(%)	(%)			
A: νωπός	57,6	13,2	4,2	7,7	3,70	1,2	1,16
B: πυρωμένο, 1-ιονανταλλαγμένο	-	-	0,6	2,9	-	3,2	-
C: πυρωμένο, 2-ιονανταλλαγμένο	63,6	14,7	0,4	2,6	3,67	4,3	0,23
D: 1-ιονανταλλαγμένο	-	-	0,2	3,4	-	11	-
E: 2-ιονανταλλαγμένο	59,6	13,8	<0,1	3,1	3,67	>40	0,25

a Ο μητρικός ζεόλιθος (δείγμα A, νωπός) παρασκευάστηκε με επαναλαμβανόμενη σύνθεση όπως περιγράφεται αλλά σε μεγαλύτερη ποσότητα (15 g προϊόντος), η πύρωση διεξήχθη στους 500⁰C για 5 ώρες.

των δομοτέκτονων μορίων που περιέχουν άζωτο χωρίς να αποβεί σε βάρος της επαναληπτικότητας, παρατηρείται και στη σύνθεση άλλων ζεόλιθων όπως ο ZSM-5 [45].

VIII.3.14. Μετρήσεις ρόφησης

Όσον αφορά τα ανοίγματα των πόρων, ο εριονίτης έχει μόνο ανοίγματα 8-μελών δακτυλίων οξυγόνου προς την κατεύθυνση του άξονα *a* ενώ ο οφρετίτης έχει τα αυτά ανοίγματα 8-μελών δακτυλίων οξυγόνου αλλά και επιπλέον ανοίγματα 12-μελών δακτυλίων οξυγόνου προς την κατεύθυνση *c*. Έχει αναφερθεί ότι μία σχετικά μικρή συγκέντρωση σφαλμάτων στοίβαξης μπορεί να φράξει αποτελεσματικά τα ανοίγματα 12-μελών δακτυλίων οξυγόνου στον οφρετίτη [147, 508]. Η ρόφηση της πυριδίνης (ή του βενζολίου ή του κυκλοεξανίου) και των μορίων κ-εξανίου έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξέταση των δομικών χαρακτηριστικών των ζεόλιθων τύπου OFF/ERI [148, 501, 504]. Τα δομικά χαρακτηριστικά του οφρετίτη που συντέθηκε με την παρούσα μέθοδο διερευνήθηκαν με μετρήσεις ρόφησης. Τα δεδομένα των μετρήσεων ρόφησης παρατίθενται στον Πίνακα VIII.9.

Η πολύ χαμηλότερη χωρητικότητα ρόφησης για την πυριδίνη συγκρινόμενη με αυτή του κ-εξανίου αποτελεί μία ένδειξη ότι τα περισσότερα από τα ανοίγματα μεγάλων πόρων είναι φραγμένα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η συμφυής ανάπτυξη οφρετίτη και εριονίτη είναι ένα πολύ κοινό φαινόμενο στη σύνθεση αυτών των δύο ζεόλιθων και συνεπώς η παρουσία φύλλων εριονίτη στον συντιθέμενο οφρετίτη θεωρείται ως η πιο πιθανή αιτία για τα φραξίματα των ανοιγμάτων μεγάλων πόρων. Τόσο το σχετικά μεγάλο μέγεθος και το σχήμα ράβδου των κρυστάλλων καθιστούν ακόμα πιο πιθανό το ότι ακόμη και ένα μικρό ποσό φύλλων εριονίτη μπορεί αποτελεσματικά να φράξει τους μεγάλους πόρους. Αυτό μπορεί να συμβαίνει εδώ, εφόσον έχει ήδη ειπωθεί ότι δεν υπάρχει ανιχνεύσιμο ποσό συμφυούς ανάπτυξης εριονίτη στο προϊόν. Για το λόγο αυτό, αναφέρουμε το προϊόν που συντέθηκε με την παρούσα μέθοδο ως ένα ζεόλιθο τύπου OFF/ERI. Επειδή οι μεγάλοι πόροι είναι σχεδόν πλήρως φραγμένοι στον ζεόλιθο OFF/ERI που συντέθηκε με την παρούσα μέθοδο, αυτό το υλικό μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμο ως έντονα εκλεκτικό σαν καταλύτης σχήματος.

VIII.3.15. Ιονανταλλαγή

Τα δεδομένα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που τα ιόντα τους έχουν ανταλλαχθεί με ιόντα αμμωνίου παρατίθενται στον Πίνακα VIII.10. Κατά τη δεύτερη ιονανταλλαγή μόνο ένας μικρός αριθμός κατιόντων αλκαλίων (Na^+ και K^+) αντικαθίστανται, αν και μετά από δύο ιονανταλλαγές ένας μεγάλος αριθμός κατιόντων αλκαλίων παραμένουν εντός των κρυστάλλων, και αντιπροσωπεύουν το 20-25% των στοιχειομετρικών αρχικά υπάρχοντων κατιόντων αλκαλίων. Μία

παρόμοια συμπεριφορά ιονανταλλαγής για τον ζεόλιθο TMA-OFF/ERI έχει αναφερθεί [103]. Φαίνεται ότι μερικά κατιόντα αλκαλίων κλειδώνονται μέσα στον μικρό κλωβό κανκρινίτη και δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν κατά τη διάρκεια της ιονανταλλαγής.

Η πύρωση μετά τη σύνθεση φαίνεται να έχει μικρή ή καθόλου επίδραση στην έκταση της ιονανταλλαγής και η παρατήρηση αυτή παρέχει την ένδειξη ότι τα σωματίδια γλυκερίνης δεν προκαλούν φράξιμο και πιθανόν να εκπλένονται μαζί με τα κατιόντα κατά την ιονανταλλαγή. Από τα δεδομένα ιονανταλλαγής του νωπού ζεόλιθου φαίνεται ότι τα ιόντα καλίου προτιμούν να καταλαμβάνουν τις θέσεις εντός των κλωβών κανκρινίτη. Η ίδια προτίμηση των ιόντων καλίου σε (K, Ca)-εριοσίτη αναφέρθηκε και από τον Breck [103]. Αυτό αποτελεί ένδειξη της ικανότητας των ιόντων καλίου να κατευθύνουν τη σύνθεση του ζεόλιθου. Τουλάχιστον σε ένα σημείο είναι εμφανές ότι τα κατιόντα καλίου είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό των κλωβών κανκρινίτη οι οποίοι είναι παρόντες στον οφρετίτη/εριοσίτη ενώ δεν είναι στον ζεόλιθο ωμέγα. Αυτό μπορεί να εξηγήσει γιατί η προσθήκη κατιόντων καλίου μπορεί να αλλάξει την σχηματιζόμενη φάση από ωμέγα σε οφρετίτη/εριοσίτη.

Πίνακας VIII.11.

Χωρητικότητες ιονανταλλαγής μερικών δειγμάτων ζεόλιθου από ιόντα π-φαινυλενοδιαμμωνίου σε διάλυμα 8,44 mM (pH=2,3) στους 25°C.

Δείγμα ζεόλιθου	pH (ισορροπία)	C (mM, ισορροπία)	Χωρητικότητα (mmole/g)
Δείγμα A	3,1	8,40	<0,1
Δείγμα E	2,9	8,34	<0,1
Πυρωμένο A	3,4	8,33	<0,1
Πυρωμένο ZSM-5 ^b	2,5	6,71	0,3
Ζεόλιθος NaY ^a	3,8	1,67	1,0

a NaY (Si/Al=26, Aldrich).

b ZSM-5 (Si/Al=27) συντιθέμενος ακολουθώντας την μέθοδο πατέντας [39].

Όμως, τα δεδομένα των πυρωθέντων δειγμάτων δείχνουν ότι η πύρωση μπορεί να προκαλέσει ιονανταλλαγή (ή μετανάστευση) μεταξύ των κατιόντων μέσα και έξω από τον κλωβό κανκρινίτη για να διευκολυνθεί μία κατανομή ισορροπίας μεταξύ ιόντων καλίου και ιόντων νατρίου. Είναι μία αντίδραση στεράς κατάστασης στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Αυτό το ενδιαφέρον φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί

ως εξής: κατά την πύρωση τα εφυδατωμένα κατιόντα απαλλάσσονται από τη σφαίρα ενυδάτωσης και μετά μπορούν να βγούν έξω ή να μπουν μέσα στους μικρούς κλωβούς ελεύθερα. Ένας παρόμοιος τύπος αντίδρασης κατά την πύρωση του RE, NaY έχει αναφερθεί από τους Maher και McDaniel [517].

Τα δεδομένα ιονανταλλαγής των ιόντων π-φαινυλενοδιαμμωνίου παρατίθενται στον Πίνακα VIII.11 Το μεγαλύτερο άνοιγμα πόρου του οφρετίτη είναι περίπου 6,3 Å μία τιμή που είναι μεταξύ αυτών του φαουγιαζίτη και του ZSM-5. Η πολύ μικρότερη χωρητικότητα ιονανταλλαγής σε σχέση με αυτή των φαουγιαζίτη και ZSM-5 συμφωνεί με το συμπέρασμα που εξάγεται από τις μετρήσεις ρόφησης. Όμως τόσο τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ρόφησης όσο και οι ιδιότητες ιονανταλλαγής δεν αποτελούν άμεσες αποδείξεις για την παρουσία φύλλων εριονίτη. Συνεπώς η πιθανότητα ότι τα φραξίματα των ανοιγμάτων μεγάλων πόρων μπορεί να προκαλούνται από άλλα δομικά σφάλματα, δεν μπορεί να αποκλεισθεί εντελώς.

VIII.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

1. Περιγράφεται μία μέθοδος σύνθεσης ζεόλιθου οφρετίτη με μεγάλη κρυσταλλικότητα. Το προϊόν δεν έχει άμορφη πηκτή (που δεν κρυσταλλώθηκε). Οι μικροί μονοκρύσταλλοι έχουν σχήμα εξαγωνικών ράβδων μεγέθους 2 μm x 10 μm.
2. Ο αφυδατωμένος (και πυρωμένος) ζεόλιθος μπορεί να ροφήσει περίπου 9,5% κ.β. κ-εξανίου και 16,5% κ.β. νερό, αλλά πολύ λίγη πυριδίνη. Περίπου 75% των κατιόντων μπορούν να ιονανταλλαχθούν με ιόντα αμμωνίου σε δύο στάδια. Τα κατιόντα καλίου προτιμούν να παραμένουν στον ιονανταλλαγμένο ζεόλιθο με υψηλή προτίμηση. Όμως, ο ζεόλιθος δεν μπορεί να ανταλλάξει τα κατιόντα του με τα κατιόντα π-φαινυλενοδιαμμωνίου.
3. Κυρίως από τα δεδομένα XRD σκόνης και λιγότερο από τις μετρήσεις ρόφησης και ιονανταλλαγής, αποδεικνύεται ότι υπάρχει πολύ μικρή ποσότητα εριονίτη στο προϊόν οφρετίτη (συμφυής ανάπτυξη).
4. Ο τυπικός λόγος Si/Al του συντιθέμενου ζεόλιθου είναι 3,7. Τα οργανικά σωματίδια εγκλείονται μέσα στο ζεόλιθο κατά την κρυστάλλωση και μπορούν να απομακρυνθούν με καύση σε υψηλή θερμοκρασία (περίπου 500°C).
5. Η αύξηση του αριθμού των κατιόντων καλίου στο σύστημα σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή φάσης από ωμέγα σε οφρετίτη και L. Καθαρή φάση οφρετίτη μπορεί να ληφθεί μόνο σε μία περιοχή λόγου K/(Na+K). Τα αποτελέσματα της σύνθεσης υποστηρίζουν έντονα ότι υπάρχει μία δομοτεκτονική δράση των κατιόντων αλκαλίων που κατευθύνει τη δομή.

Διαφορετικά κατιόντα μπορούν να έχουν πολύ διαφορετική επίδραση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων. Η περιεκτικότητα νερού και γλυκερίνης μπορεί να επηρεάσει τις δομοτεκτονικές ιδιότητες των κατιόντων.

6. Ο οφρετίτης δεν μπορεί να συντεθεί από μίγματα σύνθεσης με πολύ μικρή αλκαλικότητα. Ο τύπος L και ο αναλσίμης μπορούν να σχηματιστούν όταν η αλκαλικότητα στο μίγμα σύνθεσης είναι πολύ υψηλή.
7. Ένας χαμηλός λόγος Si/Al στην αρχική πηκτή ευνοεί το σχηματισμό κρυσταλλικής φάσης σοδαλίτη ενώ ένας υψηλός λόγος Si/Al ευνοεί το σχηματισμό φερριερίτη.
8. Ανάλογα με το μέγεθος του λόγου $K/(Na+K)$, η μεταβολή στην περιεκτικότητα του νερού στην πηκτή της αρχικής σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό φάσης ωμέγα ή αναλσίμη ως δεύτερη κρυσταλλική φάση.
9. Τα ιόντα χλωρίου δεν έχουν σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα της σύνθεσης. Το διοξείδιο του πυριτίου από διάφορες πηγές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση οφρετίτη με την παρούσα μέθοδο. Το υγρό υπόλειμμα από προηγούμενη σύνθεση μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Όμως, η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων αλάτων (Na, KCl) είναι επιζήμια για τη σύνθεση του ζεόλιθου οφρετίτη.
10. Καθαρή φάση οφρετίτη μπορεί να συντεθεί σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης από 90 έως 150°C. Η υψηλότερη θερμοκρασία μπορεί να μειώσει σημαντικά το χρόνο ολοκλήρωσης της κρυστάλλωσης.
11. Η συνθετική μέθοδος που εφαρμόστηκε έχει μερικά πλεονεκτήματα (υψηλή επαναληπτικότητα, μεγάλη ανεκτικότητα στις παραμέτρους της σύνθεσης, φθηνά αρχικά υλικά και επαναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων) έναντι των συμβατικών και έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε κλίμακα βιομηχανικής παραγωγής.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Επτά ζεόλιθοι (φασουγιαζίτης, Na-Pl, χαβαζίτης, μορντενίτης, σοδαλίτης, αναλσίμης και κανκρινίτης) μπορούν να συντεθούν με υδροθερμική μεθοδολογία από ένα μίγμα σύνθεσης $a\text{Na}_2\text{O} - b\text{Al}_2\text{O}_3 - (10,0-2b)\text{SiO}_2 - 300\text{H}_2\text{O}$. Έξι από τους επτά ζεόλιθους (εκτός από τον χαβαζίτη) μπορούν να συντεθούν με υψηλή κρυσταλλικότητα, συμπεριλαμβάνοντας τον σημαντικό τύπο ζεόλιθου φασουγιαζίτη. Οι υψηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης οδηγούν στον σχηματισμό πυκνών δομών. Ο χρόνος κρυστάλλωσης είναι σημαντικός παράγοντας ιδιαίτερα όταν το προϊόν που λαμβάνεται επιθυμούμε να έχει πορώδη μετασταθή δομή. Η μικρόχρονη γήρανση έχει περιορισμένη επίδραση στα αποτελέσματα της σύνθεσης στην μελέτη αυτή. Η αλκαλικότητα και ο λόγος Si/Al του μίγματος της σύνθεσης έχουν σημαντικές επιδράσεις όσον αφορά την κρυσταλλική φάση που θα προκύψει από την σύνθεση. Προκειμένου να λάβουμε προϊόν καθαρής φάσης και οι δύο παράγοντες πρέπει να ρυθμίζονται εντός μίας περιοχής τιμών.

2) Άσχετα με την κρυσταλλική δομή που προκύπτει, η γήρανση, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και ο χρόνος κρυστάλλωσης έχουν μικρή επίδραση στην απόδοση της σύνθεσης σε στερεό προϊόν, στην ανάκτηση του οξειδίου του πυριτίου, στην ανάκτηση του οξειδίου του αργιλίου και στην σύσταση του στερεού σκελετού (συμπεριλαμβανομένου του λόγου Si/Al). Η υψηλή αλκαλικότητα του αρχικού μίγματος της σύνθεσης οδηγεί σε χαμηλότερες ανακτήσεις σε οξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του αργιλίου. Παρόλα αυτά, η επίδραση της αλκαλικότητας στην ανάκτηση του οξειδίου του πυριτίου είναι πολύ σημαντική ενώ στην ανάκτηση του οξειδίου του αργιλίου είναι μικρή. Έτσι η υψηλή αλκαλικότητα οδηγεί σε προϊόν με χαμηλότερο λόγο Si/Al. Ένας υψηλός λόγος Si/Al σε σταθερή αλκαλικότητα στο αρχικό μίγμα της σύνθεσης οδηγεί σε χαμηλότερη ανάκτηση σε οξείδιο του πυριτίου και σε λίγο υψηλότερη ή αμετάβλητη απόδοση σε οξείδιο του αργιλίου. Έτσι η αύξηση του λόγου στο αρχικό μίγμα της σύνθεσης συνήθως έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου Si/Al στο στερεό προϊόν αλλά σε μικρότερη έκταση της αναμενόμενης. Η επιβράδυνση της αύξησης του λόγου Si/Al στα στερεά προϊόντα με την αύξηση του λόγου Si/Al στο μίγμα σύνθεσης γίνεται λιγότερο αισθητή όσο αυξάνει η αλκαλικότητα.

3) Ο ZSM-5 ζεόλιθος με διάφορους λόγους Si/Al (10----> ∞) μπορεί να συντεθεί απ' ευθείας παρουσία κατιόντων TPA. Η κρυστάλλωση μίγματος πλουσιότερου σε οξείδιο του πυριτίου είναι ταχύτερη. Ο λόγος Si/Al ενός ζεόλιθου απ' ευθείας μετά την σύνθεσή του είναι σχεδόν ο ίδιος με εκείνον του αρχικού μίγματος σύνθεσης. Η αύξηση του λόγου Si/Al σε ζεόλιθους απ' ευθείας μετά την σύνθεσή τους συνδέεται με αύξηση της ποσότητας των οργανικών σωματιδίων και ελάττωση της ποσότητας του νερού που στεγάζεται στους πόρους. Θεωρείται ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του λόγου Si/Al του σκελετού στην σύσταση του μη-σκελετικού μέρους στο νωπό ζεόλιθο.

4) Περιγράφεται ένα νέο σύστημα σύνθεσης ζεόλιθων, το οποίο βασίζεται σε ελεύθερο νερού πηκτική και με μικρή αλλά ελεγχόμενη προσθήκη νερού, σε τελικό μίγμα σύνθεσης με σχετική μοριακή σύσταση $10,0\text{Na}_2\text{O} - 1,00\text{Al}_2\text{O}_3 - 13,9\text{SiO}_2 - 100,0\text{Glycerol} - 81,2\text{H}_2\text{O}$.

5) Αύξηση της περιεκτικότητας του νερού στα μίγματα σύνθεσης (πάνω από το καθορισθέν επίπεδο) έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό της φάσης του αναλσίμη ενώ μείωση της περιεκτικότητας του νερού οδηγεί σε ατελώς κρυσταλλωμένα προϊόντα. Η υψηλότερη αλκαλικότητα (από την καθορισθείσα) έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό της φάσης του αναλσίμη και των φάσεων του σοδαλίτη. Η χαμηλότερη αλκαλικότητα εμποδίζει τον σχηματισμό του αναλσίμη και μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό του ωμέγα μόνον. Δεν μπορεί να σχηματιστεί κρυσταλλική φάση όταν η αλκαλικότητα υπερβεί μία οριακή τιμή. Χαμηλότερος λόγος Si/Al στα μίγματα της σύνθεσης έχει σαν αποτέλεσμα την σύνθεση του σοδαλίτη. Υψηλότερος λόγος οδηγεί στον σχηματισμό του φερριερίτη αντί του ωμέγα. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε γλυκερόλη του μίγματος σύνθεσης έχει μία επίδραση αραιώσης στα αποτελέσματα της κρυστάλλωσης, ισοδύναμη με μία μείωση της αλκαλικότητας. Όταν η σύσταση του μίγματος σύνθεσης και οι συνθήκες κρυστάλλωσης ελέγχονται προσεκτικά, μπορεί να συντεθεί ωμέγα ζεόλιθος με υψηλή κρυσταλλικότητα χωρίς χρήση κατιόντων TMA που απαιτούνται στην συνήθη μέθοδο σύνθεσης για την παρασκευή.

6) Περιγράφεται μία ταχύτερη και πιο επαναλήψιμη μέθοδος για την σύνθεση του ωμέγα ζεόλιθου. Αυτή βασίζεται σε μία ελεύθερο νερού αργιλιοπυριτική γλυκεροπηκτική της σχετικής μοριακής σύστασης ($10,0\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 13,9\text{SiO}_2 - 100,0\text{Glycerol}$) και προσθήκη μίας ποσότητας πηγής πυρήνωσης που έχει την σχετική μοριακή σύσταση ($15,0\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 15,0\text{SiO}_2 - 320\text{H}_2\text{O}$, μετά από γήρανση ~40 ημέρες σε 35 °C) αντί για νερό. Ενώ οι πυρήνες (ή οι πρόδρομες ενώσεις) του

ζεόλιθου φαουγιαζίτη μπορούν να ανιχνευθούν στην πηγή πυρήνωσης με IR ύστερα από γήρανση 5 ημερών περίπου σε 35 °C και με XRD ύστερα από 122 ημέρες γήρανσης, η χρήση αυτής της πηγής πυρήνωσης δεν μπορεί να κατευθύνει την σύνθεση προς σχηματισμό του ζεόλιθου τύπου φαουγιαζίτη. Ο χρόνος γήρανσης της πηγής πυρήνωσης έχει μία προφανή επίδραση στις δομές των στερεών φάσεων που συντίθενται και στην ταχύτητα κρυστάλλωσης του μίγματος της σύνθεσης που γενικά περιγράφεται με την ενίσχυση του σχηματισμού της φάσης του ωμέγα και συμπίεση του σχηματισμού της φάσης του αναλσίμη. Ένας υψηλής κρυσταλλικότητας Na-P2 μπορεί να απομονωθεί με την χρήση μεγάλης ποσότητας πηγής πυρήνωσης σε χαμηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η σχετική ακολουθία σταθερότητας που βρέθηκε από τις συνθέσεις είναι: άμορφο \rightarrow φαουγιαζίτης \rightarrow ωμέγα/Na-P \rightarrow αναλσίμης.

7) XRD-κρυσταλλικές φάσεις μπορούν να αναπτυχθούν και στην πηγή πυρήνωσης τύπου-K σχετικής μοριακής σύστασης $15,0\text{K}_2\text{O} - 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 - 15,0\text{SiO}_2 - 320,0\text{H}_2\text{O}$ μετά από χρονική περίοδο γήρανσης 122 ημερών σε 35 °C. Ο ζεόλιθος μερλινοίτης με υψηλή κρυσταλλικότητα μπορεί να συντεθεί σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης 100 και 120 °C από πρόσφατα παρασκευασμένη πηγή πυρήνωσης. Η εισαγωγή πηγής πυρήνωσης τύπου-K στο νέο σύστημα σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό του ζεόλιθου τύπου-L. Ο χρόνος γήρανσης της πηγής πυρήνωσης για χρονική περίοδο (<2 ημέρες) έχει μικρή επίδραση στο προϊόν κρυστάλλωσης. Παρόλα αυτά, ένας πολύ μεγάλος χρόνος γήρανσης της πηκτής πυρήνωσης μπορεί να προκαλέσει μείωση της κρυσταλλικής φάσης του ζεόλιθου L στα προϊόντα της σύνθεσης.

8) Η εισαγωγή κατιόντων καλίου ή ρουβιδίου στο σύστημα σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οφρετίτη. Η εισαγωγή διάφορων άλλων κατιόντων (ανόργανων/οργανικών) μπορεί να έχει κάποια επίδραση στις δομές των κρυσταλλικών φάσεων που συντίθενται αλλά δεν σχηματίζεται ζεόλιθος με καινούργια δομή.

9) Η αύξηση των κατιόντων καλίου στο σύστημα της σύνθεσης μπορεί να προκαλέσει μία γρήγορη αλλαγή φάσης από ωμέγα σε οφρετίτη και μετά βαθμιαία σε L. Ο οφρετίτης σαν μοναδική φάση μπορεί να συντεθεί μόνον σε στενή περιοχή του $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})$. Τα αποτελέσματα της σύνθεσης υποστηρίζουν ότι υπάρχει μία δομοτεκτονική δράση από τα κατιόντα των αλκαλίων. Η σχετική περιεκτικότητα σε νερό και γλυκερόλη μπορεί να επηρεάζει τις δομοτεκτονικές δράσεις των κατιόντων.

10) Το προϊόν του οφρετίτη που συντέθηκε μέσω της νέας μεθόδου είναι ελεύθερο άμορφης πηκτής. Οι μικροί μοναδικοί κρύσταλλοι είναι εξαγωνικού ραβδοειδούς σχήματος, μεγέθους περίπου 2 μm x 10 μm. Ο αφυδατωμένος (και πυρωμένος) ζεόλιθος μπορεί να προσροφήσει 9,5% κ.β. κανονικού εξανίου και 16,5% κ.β. νερού, αλλά πολύ μικρή ποσότητα πυριδίνης. Περίπου 75% των κατιόντων μπορούν να ιονανταλλαχθούν με ιόντα αμμωνίου σε δύο στάδια. Μετά από την δύο σταδίων ιονανταλλαγή τα κατιόντα που παραμένουν είναι κυρίως ιόντα καλίου. Επιπλέον, ο ζεόλιθος δεν μπορεί να ιονανταλλάξει τα κατιόντα του με κατιόντα π-φαινυλενοδιαμμωνίου.

11) Πρόλο που τα δεδομένα σκόνης XRD έδειξαν καθαρή φάση οφρετίτη τα αποτελέσματα προσρόφησης και ιονανταλλαγής μας ανάγκασαν να δεχθούμε την ύπαρξη μικρής ποσότητας εριονίτη στο προϊόν του οφρετίτη (συμφυής ανάπτυξη).

12) Προτείνεται ότι η έλλειψη αρκετού νερού στο μίγμα σύνθεσης μπορεί να στρεβλώσει την διαμόρφωση των διαλυτοποιημένων συμπλόκων ένταξης των κατιόντων και οι "νέες μορφές" αυτών μπορεί να έχουν διαφορετική συμπεριφορά στην δόμηση των κρυσταλλικών φάσεων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 17 (1756) 120
2. A. F. Cronstedt, Mineral, Stochholm, (1758) 102.
3. M. Grandjean, Bull. Soc. Fr. Mineral., 33 (1910) 5.
4. J. W. McBain, "Sorption of Gases by Solids", Routledge, (1932) Chapter V.
5. R. M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 64 (1945) 130, 133.
6. R. M. Barrer and L. Belchetz, J. Soc. Chem. Ind., 64 (1945) 131.
7. R. M. Barrer, Brit. Pat. 548,905 (1942); US Pat. 2,306,610 (1942).
8. R. M. Barrer, J. Chem. Soc., (1948) 127.
9. R. M. Barrer and D. W. Riley, J. Chem. Soc., (1948) 133.
10. R. M. Barrer, Nature, 159 (1947) 508.
11. R. M. Barrer, J. Chem. Soc., (1948) 2158.
12. R. M. Barrer and E. White, J. Chem. Soc., (1951) 1267.
13. Ibid., (1952) 1561.
14. R. M. Barrer and N. McCallum, J. Chem. Soc., (1953) 4029.
15. R. M. Barrer, J. W. Baynham and N. McCallum, J. Chem. Soc., (1953) 4035.
16. R. M. Barrer and J. W. Baynham, J. Chem. Soc., (1956) 2822.
17. R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude and W. M. Meier, J. Chem. Soc., (1959) 195.
18. R. M. Barrer and P. J. Denny, J. Chem. Soc., (1961) 971.
19. Ibid., (1961) 983.
20. R. M. Barrer and D. J. Marshall, J. Chem. Soc., (1964) 485.
21. R. M. Barrer, J. F. Cole and H. Sticher, J. Chem. Soc., A (1968) 2475.
22. D. W. Breck, W. G. Eversole and R. M. Milton, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 2338.
23. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed and T. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 5963.
24. R. M. Milton, US Pat. 2,882,243 (1959).
25. R. M. Milton, US Pat. 2,882,244 (1959).
26. D. W. Breck, US Pat. 3,130,007 (1964).
27. D. W. Breck and J. V. Smith, Sci. Am., 200 (1959) 88.
28. D. W. Breck, J. Chem. Educ. 41 (1964) 678.
29. D. W. Breck and E. M. Flanigen, "Molecular Sieves", Society of the Chemical Industry, London, (1968) 47.
30. A. Corma, Stud. Surf. Sci. Catal., 49 (1989) 49.
31. R. M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, London and New York, (1978).
32. T. B. Reed and D. W. Breck, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 5972.
33. W. Bauer, Amer. Mineral., 49 (1956) 697.
34. R. Aiello and R. M. Barrer, J. Chem. Soc., A (1970) 1470.
35. G. T. Kerr and G. T. Kokotailo, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4675.
36. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, US Pat. 3,308,069 (1967).
37. J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, H. van Bekkum, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1990) 1241.

38. G. T. Kerr, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 23 (1981) 281.
39. R. J. Argauer and G. R. Landolt, *US Pat.* 3,702,886 (1972).
40. F. G. Dwyer and E. E. Jenkins, *US Pat.* 3,941,871 (1976).
41. R. W. Grose and E. M. Flanigen, *US Pat.* 4,061,724 (1977).
42. E. M. Flanigen, J. M. Bennet, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith, *Nature* 271 (1978) 512.
43. D. E. W. Vaughan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) XI.
44. P. H. Schipper, F. G. Dwyer, P. T. Sparell, S. Mizrahi and J. A. Herbst, *ACS Symp. Ser.* 375 (1988) 64.
45. P. A. Jacobs and J. A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 33 (1987).
46. J. R. Goldsmith, *Min. Mag.*, 29 (1952) 952.
47. S. Ueda and M. Koizumi, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 101 (1971) 135.
48. G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 129.
49. G. Bellussi and V. Fattore, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 79.
50. G. Bellussi and M. S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 177.
51. M. Tielen, M. Geelen and P. A. Jacobs, *Proc. Int. Symp. Zeolite Catalysis, Siofoc, Hungary*, (1985) 1.
52. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1146.
53. E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton and S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 103.
54. E. M. Flanigen, R. L. Patton and S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 13.
55. W. M. Meier and D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", 3rd Revised, Butterworth-Heinemann, London, (1992).
56. D. H. Olson, *Zeolites*, 14 (1994) 389.
57. J. A. Martens and P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 653.
58. R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett and E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 375.
59. J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 606.
60. G. Yang, S. Feng and R. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1254.
61. C. Schott-Daric, H. Kessler, M. Soulard, V. Gramlich and E. Benazzi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 101.
62. R. Xu, J. Chen and S. Feng, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 60 (1991) 63.
63. J. Chen and R. Xu, *J. Solid State Chem.*, 80 (1989) 149.
64. B. Xu, T. Cai, J. Yu, F. Xiao, R. Xu., J. Huang and Y. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1228.
65. J. Xu, R. Xu, Q. Kan, Y. Xu and B. Xu, *J. Mater. Chem.*, 3 (1993) 77.
66. J. Xu, K. Tu and R. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 315.
67. W. M. Meier, "Molecular Sieves", Society of Chemistry Industry (London), (1968) 10.
68. F. Liebau, *Zeolites*, 3 (1983) 191.
69. J. V. Smith, *Zeolites*, 4 (1984) 309.
70. L. V. C. Rees, *Nature*, 296 (1982) 491.
71. W. M. Meier, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 13.

72. Final Circular of the 10th International Zeolite Conference, Garmish-Partenkirchen, Germany, July 17-22, (1994) 3.
73. J. L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 329.
74. P. B. Moore, J. Shen, *Nature*, 306 (1983) 356.
75. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, T. Garces and C. Crowder, *Nature*, 331 (1988) 698.
76. P. J. Grobet, J. A. Martens, I Balakrishnan, M. Mertens and P. A. Jacobs, *Applied Catalysis*, 56 (1989) L21.
77. S. T. Wilson, B. M. Lok and E. M. Flanigen US Pat. 4,310,440 (1982)
78. R. M. Dessau, J. L. Schlenker and J. B. Higgins *Zeolites* 10 (1990) 522.
79. M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche and H. Kessler *Nature* 352 (1991) 320.
80. Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 875.
81. R. H. Jones, J. M. Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma and A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.*, 102 (1993) 5605.
82. Q. Huo, R. Xu, S. Li, Y. Xu, Z. Ma, Y. Yue and L. Li, in R. von Ballmoos et al., *Proc. 9th IZC*, Butterworth-Heinemann, (1993) 279.
83. H. Li and M. E. Davis, *Catal. Today* 19 (1994) 61.
84. J. A. Martens, *Microporous Materials*, 1 (1993) 82.
85. C. T. Kresge, M. E. Leonovicz, W. J. Roth and J. C. Vartuli, US Pat. 5,098,684 (1992).
86. C. T. Kresge, M. E. Leonovicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 712.
87. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonovicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. D. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
88. A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka *Science* 261 (1993) 1299.
89. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Clesla, P. Feng, T. E. Gler, P. Slegler, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth and G. D. Stucky *Nature* 368 (1994) 317.
90. P. T. Tanev, M. Chibwe and T. J. Pinnavaia *Nature* 368 (1994) 321.
91. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson and E. W. Sheppard, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 53.
92. R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker and O. H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 61.
93. A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, F. Sanchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 69.
94. O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, J. Starek and A. Zukal, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 77.
95. S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 125.
96. M. Janicke, D. Kumar, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 243.
97. C. G. Wu and T. Bein, *Science*, 264 (1994) 1757.
98. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.

99. S. P. Zhdavov, ACS Adv. Chem. Ser., 101 (1971) 20.
100. S. P. Zhdanov and N. N. Samulevich, in L. V. C. Rees (Eds.), Proc. of 5th IZC, Heyden, London, (1980) 75.
101. R. M. Barrer, Zeolites, 1 (1981) 130.
102. R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry in Zeolites", Academic Press, London, (1982) chapter 4.
103. D.W. Breck, "Zeolites Molecular Sieves", Wiley, New York, 1974.
104. R. M. Barrer, Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 3.
105. B. M. Lowe, Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1988) 1.
106. D. E. W. Vaughan, Stud. Surf. Sci. Catal., 65 (1990) 275.
107. E. J. P. Feijen, J. A. Martens and P. A. Jacobs, Stud. Surf. Sci. Catal., 84 (1994) 3.
108. D. W. Breck, ACS Adv. Chem. Ser., 101 (1971) 1.
109. J. C. Jansen, D. Kashchiev and A. Erdem-Senatalar, Stud. Surf. Sci. Catal., 85 (1994) 215.
110. H. van Bekkum, E. R. Geus and H. W. Kouwenhoven, Stud. Surf. Sci. Catal., 85 (1994) 509.
111. Jr. K. J. Balkus, Ly K. T. S. Kowalak and D. C. Hargis, Stud. Surf. Sci. Catal., 69 (1991) 93.
112. S. Mann, Nature, 365 (1993) 499.
113. A. K. Cheetham, Science, 264 (1994) 794.
114. P. Enzel and T. Bein, J. Phys. Chem., 93 (1989) 6270.
115. P. Enzel and T. Bein, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1989) 1326.
116. C. G. Wu and T. Bein, Science, 264 (1994) 1757.
117. W. Lowenstein, Amer. Mineral., 39 (1954) 92.
118. R. M. Barrer, Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites, Pure and Appl. Chem. 51 (1979) 1091.
119. L. B. McCusker, Acta Cryst. A47 (1991) 297.
120. J. V. Smith, Stud. Surf. Sci. Catal., 49 (1989) 29.
121. K. J. Andries and J. V. Smith, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 444(1994) 217.
122. P. R. Rudolf, C. Saldarriaga-Molina and A. Clearfield, J. Phys. Chem., 90 (1986) 6122.
123. W. M. Meier, Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 217.
124. W. M. Meier and H. J. Moeck, J. Solid. State Chem., 27 (1979) 349.
125. W. J. Mortier and R. A. Schoonheydt, Prog. Solid st. Chem., 16 (1985) 1.
126. G. O. Brunner, J. Solid. State Chem., 29 (1979) 41.
127. S. L. Lawton and W. J. Rohrbaugh, Science, 247 (1990) 1319.
128. C. P. Herrero, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90 (1994) 2597.
129. N. Y. Chen, J. Phys. Chem., 80 (1976) 60.
130. R. M. Barrer, ACS Adv. Chem. Ser., 121 (1973) 1.
131. H. Gies, Stud. Surf. Sci. Catal., 85 (1994) 295.
132. R. A. Jackson and C. R. A. Catlow, Molecular Simulation, 1 (1988) 207.
133. R. A. Jackson et al., Modell. Struct. React. Zeolites, (1992) 43.
134. W. H. Baur, Proc. -Pol.-Ger. Zeolite Colloq. (1992) 11.
135. H. Lechert and H. Kacirek, J. Phys. Chem., 80 (1976) 1291.
136. M. K. Tannous, M. Helmy, F. H. Khalil and M. F. Abadir, Stud. Surf. Sci. Catal., 24 (1985) 295.
137. W. M. Meier and G. T. Kokotailo, Z. Kristallogr., 121 (1965) 211.

138. L. Broussard and D. P. Schoemaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1041.
139. F. Delprato, L. Delmotte, J. Guth and L. Huve, *Zeolites*, 10 (1990) 546.
140. C. A. Fyfe, H. Gies, G. T. Kokotailo, C. Pasztor, H. Strobl and D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2470.
141. G. Perego M. Cesari and G. Allegra, *J. Appl. Cryst.*, 17 (1984) 403.
142. J. M. Bennett and A. Gard, *Nature*, 214 (1967) 1005.
143. J. M. Newsam et al., *Proc. R. Soc. London Ser.*, A420 (1988) 375.
144. J. B. Higgins et al., *Zeolites*, 8 (1988) 446.
145. D. E. W. Vaughan, M. E. Leonowicz and K. G. Strohmaier, *ACS Symp. Ser.* 398 (1989) 303.
146. D. E. W. Vaughan and K. G. Strohmaier, *ACS Symp. Ser.* 398 (1989) 506.
147. M. L. Occelli, R. A. Innes, S. S. Pollack and J. V. Sanders, *Zeolites*, 7 (1987) 265.
- 147a. J. P. Arhancet and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, 3 (1991) 567.
148. A. Auroux and M. L. Occelli, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 693.
149. S. Ueda and M. Koizumi, *Amer. Mineral.* 64 (1979) 172.
150. G. A. Sleater, D. H. Freeman, D. H. Olson and H. S. Sherry, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1898.
151. H. Kaciek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1589.
152. L. D. Rollmann, *US Pat.* 4,088,605 (1978).
153. J. V. Smith, *Felspar Minerals*, Vol.2, p206. Springer, Berlin, 1974.
154. R. Rinaldi, J. V. Smith and G. Jung, *Neues Jb. Mineralog. Mh.*, (1975) 433.
155. T. J. Weeks and D. E. Passoja, *Clays and Clay Minerals*, 25 (1977) 211.
156. R. von Ballmoos and W. M. Meier, *Nature*, 1981, 298 (1981) 782.
157. R. von Ballmoos, R. Gubser and W. M. Meier in proceedings of the 6th international zeolite conference, *J. Chem. Soc.*, Reno, 1983, p80.
158. K. J. Chao and J. Y. Chen, *zeolites*, 1988, 8 (1988) 82.
159. J. Dwyer, F. R. Fitch, F. Macahdo, G. Qin, S. M. Smyth, and J. C. Vickerman *Chem. Commun.*, (1981) 422.
160. E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. M. Desbuquoit and J. Verbist, *J. Catal.*, 71 (1981) 447.
161. S. L. Suib, G. D. Stucky and R. J. Blattner, *J. Catal.*, 65 (1980) 174.
162. H. -J. Doelle, J. Heering, L. Riekert and L. Marosi, *J. Catal.* 71 (1981) 27.
163. J. C. Vedrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, and S. Zhou, *J. Catal.*, 73 (1982) 147.
164. R. M. Dessau, E. W. Valyocsik, and N. H. Goetze *Zeolites*, 12 (1992) 776.
165. R. Althoff et al., *Microporous Mater.*, 1 (1993) 207.
166. L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry - An Introduction*, Chaman & Hall, 1992.
167. R. Xu, W. Pang and K. Chu, *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis*, Press of Jilin University, Changchun, 1987.
168. J. C. Vedrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 25.
169. J. Klinowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 52 (1989) 39.
170. G. P. Handreck and T. D. Smith, *Zeolites*, 10 (1990) 746.
171. C. V. McDaniel and P. K. Maher, *US Pat.* 3,292,192 (1966).
172. H. K. Beyer, in B. Imelik et al. (Eds), *Catalysis by Zeolite*, (1980) 203.
173. P. Fejes et al., *Zeolites*, 4 (1984) 73.
174. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 72 (1969) 2594.

175. G. W. Skeel and D. W. Breck, in Proc. of 5th IZC, Heydon, London, (1980) 87.
176. J. Scherzer, *J. Catal.*, 54 (1978) 285.
177. J. Scherzer, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 31 (1989) 215.
178. S. Namba, A. Inaka and T. Yashima, *Zeolites*, 6 (1986) 107.
179. R. M. Dessau and G. T. Kerr, *Zeolites*, 4 (1984) 315.
180. W. Lutz, U. Lohse, B. Fahlke, *Cryst. Res. Technol.*, 23 (1988) 925.
181. W. Lutz, A. Grossmann, M. Bulow, T. Gross, *Cryst. Res. Technol.*, 25 (1990) 135.
182. W. Lutz, *Cryst. Res. Technol.*, 25 (1990) 921.
183. M. W. Anderson et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1596.
184. X. Liu and J. M. Thomas, (1985) 1544.
185. N. P. Evmiridis, Ph. D. Thesis, UMIST, UK, 1976.
186. R. W. Grimshaw and C. E. Harland, *Ion-exchange: Introduction to Theory and Practice*, London, The Chemical Society, 1975.
187. J. A. Rabo et al., in Proc. of 5th Int. Congress on Catalysis, North-Holland Publishing Co., New York, (1973) 1353.
188. H. G. Karge and H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 43.
189. H. G. Karge et al., in D. Barthomeuf et al. (Eds), *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, Plenum Press, New York, (1990) 157.
190. H. G. Karge, in E. G. Derouane et al. (Eds), *Zeolite Microporous Solid: Synthesis, Structure, and Reactivity*, Kluwer Academic Publisher, (1992) 273.
191. H. G. Karge et al., in L. Guzzi et al. (Eds), *New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, (1993) 257.
192. F. Xiao et al., *J Mater. Chem.*, 4 (1994) 735.
193. M. Niwa et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 819.
194. M. Niwa et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 80 (1984) 3135.
195. M. Niwa and Y. Murakami, *J. Phys. Chem. Solids*, 50 (1989) 487.
196. M. Niwa and Y. Murakami, *Acid-base Catal. Proc. Inter. Symp.*, (1988) 255.
197. M. Niwa, *Nyu Seramikkusu*, 5(1992) 61.
198. M. Niwa et al., *Ind. Eng. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 38.
199. X. Chen, et al., *Cuihua Xuebao*, 15 (1994) 375.
200. Y. Chun, X. Chen, A. Yan and Q. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1035.
201. A. Yan et al., *Chemica Journal of Chinese Universities*, 11 (1990) 1391.
202. A. N. Saxena, US Pat. 5,212,118 (1993).
203. J. L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, P. Patarin, A. Seive, J.M. Chezeau and R. wey, *Zeolite Synthesis, ACS Symp. Ser.*, 398 (1989) 176.
204. H. Kessler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 52 (1989) 17.
205. H. Kessler, J. Patarin and C. Schott-Darie, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 75.
206. W. Pang et al., *Chemica Journal of Chinese Universities*, 10 (1989) 951.
207. T. Xiao et al., *Bopuxue Zazhi* 11 (1994) 157.
208. A. W. Sleight, *Solid State Chem.: Compd.*, Oxford Univ. Press, (1992) 166.
209. W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1375.
210. M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1395.
211. J. Dwyer et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 1.
212. S. M. Csicsery, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 1.
213. S. T. Sie, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 587.
214. S. J. Miller and C. R. Hsieh, *ACS Symp. Ser.*, 452 (1990) 96.
215. W. F. Hoelderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 69.

216. A. P. Chapple, Eur. Pat. Appl. EP 533,392 (1993).
217. A. Araya, Eur. Pat. Appl. EP 565,364 (1993).
218. K. Metropoulos, E. Maliou, M. Loizidou and N. Spyrellis, J. Environ. Sci. Health, Part A A28 (1993) 1507.
219. Y. Ueda, S. Kobosi, Eur. Pat. Appl. EP 465,228 (1992).
220. Internal report of this laboratory.
221. J. Hlavay, Kem. Kozl. 75 (1992) 25.
222. A. Gumus et al., Kim. Kim. Muhendisligi Semp., 8th, 3 (1992) 79.
223. H. Mimura et al., J. Nucl. Sci. Technol. 31 (1994) 136.
224. H. Mimura et al., J. Nucl. Sci. Technol. 31 (1994) 355.
225. B. S. Prister et al., Sci. Total Environ. 137 (1993) 183.
226. K. Karasev et al., Izobreteniya 3 (1993) 195.
227. K. L. Watkins, Diss. Abstr. Int. B, 54 (1993) 564.
228. H. Nakanaga, K. Atsumi and M. Saito, Jan. Kokai Tokkyo Koho JP 06 01,708 (1994).
229. P. Garner-Gray, A. Martin, J. R. Martin and W. Webb, Eur. Pat. Appl. EP. 535,942 (1993).
230. F. Klatte, US Pat. 5,314,852 (1994).
231. K. Hayakawa, T. Maehara and Y. Hodai, Jan. Kokai Tokkyo Koho JP 06,135,713 (1994).
232. A. Sopkova, Chem. Prum. 43 (1993) 145.
233. G. L. Purnell and D. W. Purnell, US Pat. 5,224,975 (1993).
234. M. Ito, Kikan Kagaku Sosetsu 21 (1994) 159.
235. N. N. Krupina and I. V. Glukhova, Zh Prikl. Shim. (S. -peterburg), 66 (1993) 127.
236. C. S. Tan, Ger. Offen. DE 4,141,212 (1993).
237. R. L. Bedard et al. US pat. 5,192,722 (1993).
238. R. Zauns, P. Kuhm, Leder, 45 (1994) 34-9, 42-4, 46-50.
239. K. J. Jr. Balkus, PCT Int. Appl. WO93 25,895 (1993).
240. S. A. Melikyan et al. USSR SU 1,766,957 (1992).
241. S. Tabei, M. Mita and S. Takatsu, Jan. Kokai Tokkyo Koho JP 05,17,622 (1993).
242. G. A. Ozin, C. L. Bowes, M. R. Steele, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 277 (1992) 105.
243. M. Nagai and N. Yamauchi, Jan. Kokai Tokkyo Koho JP 04,13,957 (1992).
244. Y. Long, Fudan Xuebao, Ziran Kexueban 33 (1994) 17.
245. F. Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi and Y. Saito, Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 223.
246. R. M. Barrer and W. Sieber, J. C. S. Dalton, (1977) 1020.
247. M. A. Cambor, A. Mifsud and J. Perez-Pariente, Zeolites, 11 (1991) 792.
248. G. Zi, T. Dake and Z. Ruiming, Zeolites, 8 (1988) 154.
249. U. Mueller and K. Unger, Zeolites, 8 (1988) 154.
250. J. Dwyer, K. Karim, W. J. Smith, N. E. Thompson, R. K. Harris and D. C. Apperley, J. Phys. Chem., 95 (1991) 8826.
251. U. Muller, A. Brenner, A. Reich, andf K. K. Unger, ACS Symp. Series 398 (1989) 346.
252. J. Livage, Stud. Surf. Sci. Catal., 85 (1994) 1.
253. G. Engelhardt and D. M. Michel, High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, John & Sons, 1987.

254. K. J. Andersson, L. S. D. Glasser and D. N. Smith, ACS Symp. Ser., 194 (1982) 115.
255. W. Stumm, H. Huper, R. L. Champlin, Environmental Science and Technology, 1 (1967) 221.
256. F. Kohlrausch, Z. Phys. Chem., 12 (1893) 773.
257. J. G. Vail, 'Soluble Silicates', Reinhold, New York, Vol.1. (1952).
258. E. Freund, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 2238; (1973) 2244.
259. H. C. Marsmann, Chem. Ztg., 97 (1973) 128.
260. S. D. Kinrade and T. W. Swaddle, Inorg. Chem., 27 (1988) 4295.
261. A. V. McCormick and A. T. Bell, Catal. Rev.-Sci. Eng., 31 (1989) 97.
262. C. W. Lentz, Inorg. Chem., 3 (1964) 574.
263. B. R. Currel and J. R. Parsonage, J. Macromol. Sci., Chem., A16 (1981) 141.
264. L. S. D. Glasser, E. E. Lachowski and G. G. Cameron, J Appl. Chem. Biotechnol., 27 (1977) 39.
265. L. S. D. Glasser and E. E. Lachowski, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1980) 393.
266. R. K. Harris and C. T. G. Knight, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 79 (1983) 1539.
267. E. Thilo, W. Wieker and H. Stade, Z. Anorg. Allg. Chem., 340 (1965) 261.
268. W. Wieker and D. Hoebbel, Z. Anorg. Allg. Chem., 366 (1969) 139.
269. G. Engelhardt, H. Jancke, D. Hoebbel and W. Wieker, Z. Chem., 14 (1974).
270. A. V. McCormick, A. T. Bell and C. J. Radke, ACS Symp. Ser., 368 (1988) 222.
271. A. V. McCormick, A. T. Bell and C. J. Radke, J. Phys. Chem., 93 (1989) 1733.
272. N. H. Ray and R. J. Plaisted, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1983) 475.
273. P. K. Dutta and D. C. Shieh, Zeolites, 5 (1985) 135.
274. R. K. Harris and C. T. G. Knight, J. Mol. Struct., 78 (1982) 273.
275. G. Engelhardt and O. Rademacher, J. Mol. Liq., 27 (1984) 125.
276. A. V. McCormick, A. T. Bell and C. J. Radke, J. Phys. Chem., 93 (1989) 1737.
277. G. Engelhardt and D. Hoebbel, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 514.
278. C. T. G. Knight, R. J. Kirkpartick and E. J. Oldfield, J. Magn. Reson., 79 (1988) 31.
279. R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979.
280. D. M. Ginter, C. J. Radke and A. T. Bell, Stud. Surf. Sci. Catal. 49 (1989) 161.
281. P. C. Carmen, Trans. Faraday Soc., 36 (1940) 964.
282. R. K. Iler, Surface and Colloid Science, Vol.6, Wiley, NY, 1973.
283. P. W. J. G. Wijnen, T. P. M. Beelen and R. A. van Santen, in M. L. Occelli and H. E. Robson (Eds), Expanded Calys and Other Microporous Solids, 2 (1992) 341.
284. F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, NY, 1980.
285. J. B. Moffatt, Catal. Rev. Sci. Eng., 18 (1978) 199.
286. T. Glonek, et al., Inorg. Chem., 13 (1974) 2337.
287. T. Glonek, T. C. Myers, and J. R. van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 206.
288. D. Gleisberg et al., Angew. Chem., Int. Ed., 15 (1976) 51.
289. R. M. Barrer in proceedings of the 6th international zeolite conference, J. Chem. Soc., Reno, 1983, p17.
290. S. Ueda and M. Koizumi, Amer. Mineralog., 64 (1979) 23.
291. S. Kasahara, K. Itabashi and K. Igawa, Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 185.
292. J. L. Guth, P. Caultet, P. Jacques and R. Wey, Bull. Soc. Chem. France, (1980) I-121.

293. F. Polak and E. Stobieca, *Bull. Acad. Pol. des Sciences, Serie des Sciences Chim.*, 26 (1978) 899.
294. G. T. Pott, 6th Int. Cong. on Catalysis, London, 12-16th July, Paper B.3, 1976.
295. A. J. Leonard, P. Ratnasamy, F. D. Declerck and J. J. Fripiat, *Faraday Discussion*, 52 (1972) 98.
296. P. Ratnasamy and A. J. Leonard, *Catalysis Rev.*, 6 (1972) 29.
297. J. L. Guth et al., in 'Guidelines for mastering the properties of molecular sieves', Plenum Press, New York, (1990) 69.
- 297a. Y. Hu, A. Navrotsky, C. -Y. Chen and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1823.
298. J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1991) 77.
299. J. L. Casci and B. M. Lowe, *Zeolites*, 3 (1983) 186.
300. J. P. Gilson, *NATO ASI Ser.* 352 (1992) 19.
301. B.M. Lok, T.R. Cannan and C.A. Messina, *Zeolites* 3 (1983) 282.
302. P. A. Jacobs et al., *NATO ASI Ser.* 352 (1992) 3.
303. I. Hasegawa and S. Sakka, *ACS Symp. Ser.*, 398 (1989) 140.
304. T. C. W. Mate, *J Chem. Phys.*, 43 (1965) 2799.
305. S. Yang and N. P. Evmiridis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84A (1994) 155.
306. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1047.
307. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1385.
308. A. Culfaz and L. B. Sand, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 121 (1973) 140.
309. H. Lechert, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 18 (1984) 107.
310. E. Narita, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985) 507.
311. E. Narita, *J. of Crystal Growth*, 78 (1986) 1.
312. Ya. V. Mirskii and V. V. Pirozhkov, *Russia J. of Phys. Chem.*, 44 (1970) 1508.
313. S. Gonthier and R. W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 43.
314. S. Han, S. Shi, Q. Liang and R. Xu, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 4 (1983) 540.
315. L. Y. Hou and R. W. Thompson, *Zeolites*, 9 (1989) 526.
316. J. Warzywoda, R. D. Edelman and R. W. Thompson, *Zeolites*, 11 (1991) 318.
317. E. A. Tsokanis and R. W. Thompson, *Zeolites*, 12 (1992) 369.
318. J. Warzywoda, R. D. Edelman and R. W. Thompson, *Zeolites*, 11 (1991) 577.
319. (a) R. M. Barrer, E. A. Daniels and G. A. Madigan, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1976) 1805; (b) J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth*, 8 (1971) 291; (c) L. B. Sand et al, *Zeolites*, 7 (1987) 387; (d) M. Morris et al, *Zeolites*, 11 (1991) 178; (e) J. Kornatowski et al., *Polish J. Chem.*, (1986) 155; (f) J. Kornatowski et al., *Cryst. Res. Technol.*, 25 (1990) 17; (g) G. Scott et al., *Zeolites*, 10 (1990) 44.
320. R. Kumar, A. Raj, S. B. Kumar and P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84A (1994) 109.
321. E. N. Coker et al., *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 6465.
322. (a) V. A. Tuan, R. Fricke, J. Janchen and H. Kosslick, *Cryst. Res. Technol.* 27 (1992) 755; (b) H. Kosslick, V. A. Tuan, B. Parlitz and R. Fricke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 1131; (c) H. Kosslick, V. A. Tuan and R. Fricke, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 5680.
323. (a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 1010; (b) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*; Cornel Univ. Press: Ithaca, NY, 1960.
324. K. G. Ione, L. A. Vostrikova, M. Mastikhin, *J. Mol. Cat.*, 31 (1985) 355.
325. P. Ratnasamy and R. Kumar, *Catl. Today*, 9 (1991) 329.

326. R. Szostak and T. L. Thomas, *J. Catal.*, 100 (1984) 555.
327. A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 130 (1991) 1.
328. A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, and M. M. Olken, *Nature*, 365 (1993) 239.
329. N. P. Evmiridis and S. Yang, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 341.
330. S. Yang, and N. P. Evmiridis, *Microporous Materials*, in print.
331. C. Merz and F. Fetting, *Chem.-Ing.-Tech.*, 66(1994)730.
332. C. M. Lopez et al., *Rev. Soc. Venez. Catal.*, 5(1991)105.
333. IZA synthesis commission, *Zeolites*, 13 (1993) 399.
334. A. Katovic, B. Subotic, I. Smit, Lj. A. Despotovic, and M. Curic, *ACS Symp. Series* 398 (1989) 124.
335. N. Dewaele et al., *Acta. Chim. Hung.*, 119 (1985) 233.
336. P. K. Dutta et al., *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 2332.
337. B. Fahlke et al., *Zeolites*, 7 (1987) 209.
338. H. Cauffriez, L. Demotte and J. L. Guth, *Zeolites*, 12 (1992) 121.
339. W. Schmidt, F. Schuth, H. Reichert, K. Unger and B. Zibrowius, *Zeolites*, 12 (1992) 1.
340. J. Wang, R. Duan and A. Yan, *Wuji Huaxue Xuebao* 9(1993)41.
341. B. Stringham, *Econ. Geol.*, 47 (1952) 661.
342. J. C. Jansen et al., *Synth. Microporous Mater.* 1(1992)507.
343. A. Arafat, J. C. Jansen, A. R. Ebaid and H. van Bekkum, *Zeolites*, 13(1993)162.
344. T. Song et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* 13 (1992) 1209.
345. *US. Pat.*, 4,289,740 (1981).
346. S. Marui and H. Yamamoto, *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 04 97,908* (1992).
347. H. Zhao et al., *HTD(Am. Soc. Mech. Eng.) 196(transport Phenomena in Materials Processing and Manufacturing)* (1992) 83.
348. D. T. Hayhurst et al., *ACS Symp. Ser.*, 398 (1989) 233.
349. F. Di Renzo et al., *Zeolites*, 14 (1994) 256.
350. N. Y. Chen, J. N. Miale and W. J. Reagan, *US Pat.* 4,112, 056 (1978).
351. Y. Zhang, et al., in *Recent Research Reports of the International Symposium: Zeolite Chemistry and Catalysis*, Prague, 1991, P.12.
352. M. M. Lencka and R. E. Riman, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 61.
353. E. M. Flanigen, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 121 (1973) 119.
354. A. D. Randolph and M. A. Larson, *Theory of Particulate Processes*, 2nd edition, Academic Press, London, 1988.
355. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1947.
356. J. Ciric, *J. Colloid Interfac. Sci.*, 28 (1968) 315.
357. F. Roozeboom, H. E. Robson and S. S. Chan, *Zeolites*, 3 (1983) 321.
358. E. M. Flanigen and D. W. Breck, *Abstracts, 137th National Meeting of the ACS, Cleveland, Ohio, (1960) 33M.*
359. E. M. Flanigen, in *Proc. of 5th IZC, Heydon, London, (1980) 760.*
360. B. D. McNicol, G. T. Pott and K. R. Loos, *J Phys. Chem.*, 76 (1972) 3388.
361. B. D. McNicol, G. T. Pott, K. R. Loos and N. Mulder, *Adv. Chem. Ser.* 121 (1973) 152.
362. F. Polak and A. Cichocki, *Adv. Chem. Ser.* 121 (1973) 209.
363. F. Polak and E. Stobiecka, *Bull Acad. Pol. Sci.* 26 (1978) 899.

364. G. W. Dodwell and L. B. Sand, Energy Fossil Report DE84016246, US Department of Energy, 1984.
365. G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Magi and E. Lippmaa, *Zeolites*, 5 (1985) 49.
366. E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica and N. Blom, *Appl. Catal.*, 1 (1981) 201.
367. Z. Gabelica, J. B. Nagy, G. Debras and E. G. Derouane, in proceedings of the 6th international zeolite conference, *J. Chem. Soc., Reno*, (1983) 914.
368. P. A. Jacobs, E. G. Derouane and J. Weitkamp, *J. C. S. Chem. Comm.* (1981) 591.
369. S. P. Zhdanov and N. N. Samullevich, in *Proc. of 5th IZC*, Heydon, London, (1980) 75.
370. B. Subotic and A. Graovac, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 24 (1984) 199.
371. J. Bronic et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 107.
372. B. Subotic, *ACS Symp. Ser.*, 398 (1989) 110.
373. R. W. Thompson and A. Dyer, *Zeolites*, 5 (1985) 201.
374. J. D. Cook and R. W. Thompson, *Zeolites*, 8 (1988) 322.
375. J. Warzywoda and R. W. Thompson, *Zeolites*, 9 (1989) 341.
376. R. Duncan et al., *Synth. Microporous Mater.*, (1992) 240.
377. S. G. Gonthier et al., *Zeolites*, 13 (1993) 414.
378. H. He and J. Klinowski, *J Phys. Chem.* 98 (1994) 1192.
379. K. Lee et al., *Hwahak Konghak* 29 (1991) 245.
380. D. Tao et al., *Ranliao Huaxue Xuebao*, 20 (1992) 181.
381. K. H. Yi, S. K. Ihm, *Microporous Mater.* 1(1993)115.
382. N. Shigemoto et al. *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 660.
383. W. H. Dokter, T. P. M. Beelen, H. F. van Garderen, C. P. J. Rummens, R. A. van Santen, and J. D. F. Ramsay, *Colloids surf.*, A 85 (1994) 89.
384. O. Regev et al., *J. Phys. IV* 3 (1993) 397.
385. O. Regev et al., *Zeolites*, 14 (1994) 314.
386. P. K. Dutta and J. Bronic, *Zeolite* 14 (1994) 250.
387. F. Di Renzo et al., *Synth. Microporous Mater.*, 1 (1992) 115.
388. F.G. Dwyer and P. Chu, *J. Catal.*, 59 (1979) 263.
389. S. Ma, L. Li, R. Xu, and Z. Yie, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 24 (1984) 191.
390. J. R. Goldsmith, *J. Geol.*, 61 (1953) 439.
391. F. di Renzo, F. Fajula, F. Fiqueras, S. Nicolas, and T des Courieres, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 119.
392. Z. Gabelica, et al., *Synth. Microporous Mater.* (1992) 289.
393. S. S. Jeong and H. Chon, *Microporous Mater.* 3 (1994) 55.
394. P. K. Dutta et al., *Microporous Mater.* 3 (1994) 17.
395. P. K. Dutta and R. Asiaie, *Synth. Microporous Mater.*, 1 (1992) 522.
396. P. D. Hopkins, *Synthesis Microporous Mater.* 1 (1992) 129.
397. D. Zhao, W. Pang and E. Min, *Shiyuo Huagong*, 5 (1990) 311.
398. C. Baerlocher and W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 1853.
399. C. He, *Fenzi Cuihua*, 8(1994)207.
400. U. Lohse et al., *Cryst. Res. Technol.*, 28 (1993) 1101.
401. R. H. Daniels, G. T. Kerr and L. D Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3097.
402. N. Dumont et al., *Microporous Mater.* 3 (1994) 71.
403. B. M. Lok et al., *US Pat.* 4,440,871(1984).
404. A. Moini et al., *Zsolites*, 14 (1994) 504.

405. A. Moini et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 23.
406. M. G. Howden, *Zeolites* 13 (1993) 315.
407. A. Tuel et al., *Zeolites*, 13 (1993) 454.
408. L. Sierea et al., *Microporous Mater.*, 3 (1994) 29.
409. T. Y. Song et al., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 15 (1994) 481.
410. C. Baerlocher and L. B. McCusker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 391.
411. L. B. McCusker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 341.
412. M. Stocker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 429.
413. E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymanski, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 101 (1971) 201.
414. J. M. Thomas, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 3.
415. D. E. W. Vaughan, M. M. J. Treacy and J. M. Newsam, *Guidelines for Mastering the properties of Molecular sieves*, Edited by D. Barthomeuf et al., Plenum Press, New York, (1990) 99.
416. R. von Ballmoos and J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Butterworth-Heinemann 1990.
420. B. Adnadjevic, J. Vukicevic, Z. Filipovic-Rojka and V. Markovic, *Zeolites*, 10 (1990) 699.
421. J. R. Sohn et al., *Zeolites*, 6 (1986) 225.
422. Z. Gao and Y. Tang, *Zeolites*, 8 (1988) 232.
423. V. Jorik, *Zeolites*, 13 (1993) 187.
424. B. M. Lowe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1987) 1.
425. L. D. Rollmann and E. W. Valyocsik, *Inorg. Synth.*, 22 (1982) 61.
426. D. B. Shukla and V. P. Pandya, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 44 (1989) 147.
427. S. R. Stojkovic and B. K. Adnadevic, *J. Serb. Chem. Soc.*, 54 (1989) 559.
428. K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, P. Frenken and G. P. M. Van der velden, *Appl. Catalysis* 17 (1985) 233.
429. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
430. J. C. Jansen, *Personal Communication*, 1994.
431. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, The Micmillan Company, Collier-Macmillan Limited, London, 1969.
432. J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery and J. Mendham, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis including Elementary Instrumental Analysis*, Longman, London and New York, 1978.
433. Reagents MERCK, *Complexometric Assay Methods with Titriplex*, E. Merck, Darmstadt Germany
434. D. E. W. Vaughan, in M. M. J. Treacy, J. M. Thomas and J. M. White, *Microstructure and Properties of Catalysts*, *MRS Symp. Proceedings* 111 (1988) 87.
435. P. A. Jacobs and J.A. Martens, *Synthesis of High-silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
436. A. Erdem and L. B. Sand, *J. Catal.*, 60 (1979) 241.
437. R. Mostowicz and J. M. Berak, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 24 (1984) 65.
438. E. W. Albers and G. C. Edwards, *US Pat.* 3,730,910 (1973).
439. K. Hoving and J. W. M. Walterbos, *US Pat.* 4,578,372 (1986).
440. K. J. Balkus, M. Eissa and R. Lavado, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 713.
441. J. Ciric, *US Pat.* 3,972,983 (1976).

442. S. Ernst, G. T. Kokotailo and J. Weitkamp, *Zeolites* 7 (1987) 180.
443. V. A. Tuan, R. Fricke, K. Szulzewsky and H. Kosslick, *Cryst. Res. Technol.*, 26 (1991) 161.
444. E. E. Senderov and N. I. Khitarov, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 101 (1971) 149.
445. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier, *Nature*, 272 (1978) 438.
446. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, 47 (1977) 249.
447. N. Y. Chen, R. L. Goring, H. R. Irland and T. R. Stein, *Oil Gas J.*, 75 (1977) 165.
448. N. Y. Chen and W. E. Garwood, *J. Catal.*, 52 (1978) 453.
449. D.M. Bibby and M.P. Dale, *Nature*, 317 (1985) 157.
450. Q Huo, S. Feng and R. Xu, *Acta Chimica Sinica*, 48 (1990) 639.
451. N. V. Belov, *Crystal Chemistry of Large-Cation Silicates*, pp. 34-36, Academy of Science Press, Moscow, 1961.
452. V. Gramlich and W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* 133 (1971) 134.
453. C. A. Fyfe et al., *Zeolites*, 5 (1985) 179.
454. R. H. Jarman et al., *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5748.
455. J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter and D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.*, 102 (1983) 158.
456. C. A. Fyfe et al., *Chem. Lett.*, (1984) 163.
457. J. Klinowski and M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82 (1986) 569.
458. J. Klinowski, M. W. Anderson and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 525.
459. S. Nicolas, P. Massiani, M. Vera Pacheco, F. Fajula and F. Figueras, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 115.
460. J. F. Cole and H. W. Kouwenhoven, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 121 (1973) 583.
461. E.M. Flanigen and E.R. Kellberg, *Dutch Patent* 6,710,729 (1968).
462. J. Ciric, *British Pat.* 1,117,568 (1968).
463. E. Galli, E. Passaglia, D. Pongiluppi, R. Rinaldi, *Contrib. Miner. Petrol.*, 45 (1974) 99.
464. R. Rinaldi, J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr.*, B31 (1975) 1603.
465. A. J. Perrotta, C. Kibby, B. R. Mitchell and E. R. Tucci, *J. Catal.* 55 (1978) 240.
466. J. Scott, *Chemical Technology Review*, 170 (1980) 48.
467. M. Boulet, E. Bourgeat-Lami, F. Fajula, T. des Courieres and E. Garrone, *Proc. 9th IZC*, Butterworth, Heinemann, (1993) 389.
468. J. Ciric and L. J. Ried, *U.S. Patent* 3,433,589 (1969).
469. J. Ciric, *U.S. Patent* 3,923,639 (1975).
470. A. Araya, T.J. Barber, B.M. Lowe, D.W. Sinclair and A. Varma, *Zeolites*, 4 (1984) 263.
471. F. Fajula, S. Nicolas, F. Di Renzo, C. Gueguen and F. Figueras, *ACS Symp. Ser.* 398 (1989) 493.
472. M. K. Rubin, C. J. Plank and E. J. Rosinski, *US Pat.* 4,021,447 (1977).
473. G. V. Tsitsishvili and M. K. Charkviani, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 161.
474. R. M. Barrer and D. J. Marshall, *Amer. Mineral.*, 50 (1965) 484.
475. T. Yashima, K. Miura and T. Komatsu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84C (1994) 1897.
476. H. H. Mooiweer, K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork and B. C. H. Krutzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 2327.

477. H. Lechert, P. Staelin, M. Wrobel and U. Schimmel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84A (1994) 147.
478. J. Ciric, U.S. Patent 3,415,736 (1968).
479. S. Li, L. Li and R. Xu, *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 5 (1989) 30.
480. H. Lechert and H. Kacirek, *Zeolites* 13 (1993) 192.
481. A. Tnangaraj and R. Kumar, *Zeolites*, 10 (1990) 117.
482. P. Bodart, J. B. Nagy, Z. Gabelica and E. G. Derouane, *J. Chem. Phys.*, 83 (1986) 777.
483. W. C. Beard, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 101 (1971) 237.
484. R. M. Barrer, F. W. Bultitude and I. S. Kerr, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1521.
485. A. M. Taylor and R. Roy, *Am. Mineralogist*, 49 (1964) 656.
486. C. Baerlocher and W. M. Meier, *Z. Kristallogr.*, 135 (1972) 339.
487. A. Katovic et al., *Zeolites*, 9 (1989) 45.
488. D. M. Ruthven, *Proceedings of 6th IZC*, Butterworth, (1984) 31.
489. T. V. Whittam, US Pat. 4,018,870 (1977).
490. British Pat. 1,394,163.
491. C. V. McDaniel et al., US. Pat., 3,639,099 (1972).
492. S. G. Li et al., *Chem. J. Chinese Univ. (English edition)*, 3 (1989) 206.
493. R. Mostowicz and L. B. Sand, *Zeolites*, 2 (1982) 143.
494. C. H. Elliott, US. Pat., 4,164,551 (1979).
495. J. B. Nagy et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 23 (1985) 67.
496. G. Engelhardt et al., in *Proceedings of the 2nd Workshop on Adsorption of Hydrocarbon in Microporous Adsorbents*, Eberswalde 2 (1982) 1.
497. J. Scott (Ed.), *Chemical Technology Review*, 170 (1980) 14.
498. J. Alan Gard and J. M. Tait, *ACS* 101 (1971) 230.
499. G. T. Kokotailo, S. Sawruk and S. L. Lawton, *Amer. Mineral.*, 57 (1972) 439.
500. J. A. Gard, in *Proceedings of 5th IZC*, (1980) 73.
501. T. E. Whyte and E. L. Wu, G. T. Kerr and P. B. J. Venuto, *J. Catal.*, 20 (1971) 88.
502. V. J. Frilette, W. O. Haag and R. M. Lago, *J. Catal.* 67 (1981) 218.
503. N. Y. Chen, in J. W. Hightower (Eds.) *Proceedings of 5th International Congress on Catalysis*, paper 97, *Catalysis*, Vol. 2. North Holland/American Elsevier, Amsterdam, 1973.
504. L. B. Sand, US Patent 4,093,699 (1978).
505. M. K. Rubin, E. J. Rosinski, and C. J. Plank, US Patent 4,086,186 (1978).
506. E. N. Givens, C. J. Plank and E. J. Rosinski, US Patent 4,079,096 (1978).
507. M. K. Rubin, E. J. Rosinski and C. J. Plank, US Patent 4,079,095 (1978).
508. N. Y. Chen, J. L. Schlenker, W. E. Garwood and G. T. Kokotailo, *J. Catal.* 86 (1984) 24.
509. C. Marcilly, J. M. Deves and F. Rantz, *Eur. Patent Appl.* 278 839 (1988).
510. M. L. Occelli, J. T. Hsu and L. G. Galya, *J. Mol. Catal.*, 32 (1985) 377.
511. D. W. Breck, N. A. Acara, US Patent 2,950,952 (1960).
512. M. K. Rubin, *Ger. Offen.* 1,806,154 (1969).
513. S. Ueda, M. Nishimura and M. Koizumi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 105.
514. X. Wang and R. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 111.
515. M. K. Rubin and E. J. Rosinski, US Patent 3,699,139 (1972).

516. M. K. Rubin and E. J. Rosinski, US Patent 3,783,124 (1974).
517. P. K. Maher and C. V. McDaniel, US Patent 3,402,996 (1968). □

