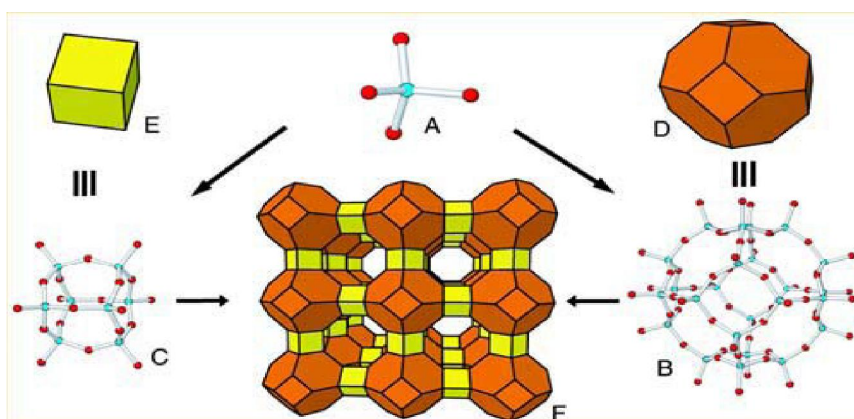


ΑΣΚΗΣΗ 2^η

ΜΟΡΙΑΚΟ ΚΟΣΚΙΝΟ ΖΕΟΛΙΘΟΣ NaX

Εισαγωγή

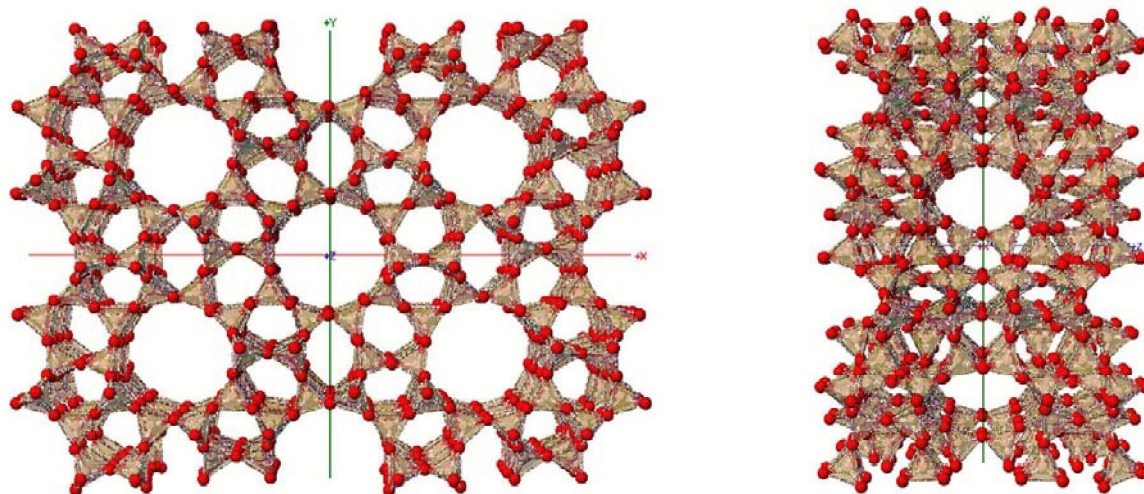
Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη, κρυσταλλικά, τρισδιάστατα αργυλοπυριτικά υλικά με διάμετρο πόρων ($< 15 \text{ \AA}$) συγκρίσιμη με εκείνη των μικρών μορίων, όπως είναι για παράδειγμα μικροί υδρογονάνθρακες και αέρια (π.χ. N_2 , CO_2 , CH_4 και O_2). Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά –ορυκτά– προϊόντα αλλά μπορούν να παρασκευαστούν και μέσα στο εργαστήριο με πληθώρα διαφορετικών δομών. Η δυνατότητα να παρασκευαστούν ζεόλιθοι με διαφορετικό μέγεθος πόρων βρίσκει εφαρμογή στην εκλεκτική ως προς το μέγεθος προσρόφηση και κατάλυση, καθώς και στο διαχωρισμό αερίων. Για παράδειγμα αν ένα μόριο είναι αρκετά μικρό ώστε να περάσει μέσα από τους πόρους του ζεόλιθου, αυτό μπορεί να προσροφηθεί και να διαχωριστεί από ένα μίγμα. Αν πάλι ο ζεόλιθος φέρει καταλυτικά κέντρα μέσα στους πόρους του, τότε κατάλυση θα υποστούν μόνο αυτά τα μόρια που μπορούν να εισέλθουν και να κινηθούν μέσα στους πόρους.



Σχήμα 1. Ζεολιθική δομή από τετραεδρικές μονάδες SiO_4 και AlO_4^- . Στο ζεόλιθο A, τα τετράεδρα (A) ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν δευτερεύουσες δομικές μονάδες από κοιλότητες (B, D) και τετραμερείς δακτυλίους (C, E). Αυτές οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες ενώνονται για να σχηματίσουν το τρισδιάστατο πλέγμα του ζεόλιθου (F). Ο ζεόλιθος αυτός φέρει πορώδη κανάλια με διάμετρο $\sim 4 \text{ \AA}$ τα οποία συνδέουν μεγαλύτερες κοιλότητες.

Οι ζεόλιθοι συνήθως κατασκευάζονται από τετραεδρικές μονάδες SiO_4 και AlO_4^- . Στο σχήμα 1 φαίνεται πως αυτές οι δομικές μονάδες ενώνονται μεταξύ τους για να δώσουν την τρισδιάστατη ζεολιθική δομή τύπου A.

Συγκεκριμένα τα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4^- , στα οποία κάθε άτομο πυριτίου και αργιλίου περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου σε τετραεδρική διεύθυνση, ενώνονται με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους για να σχηματίσουν πολυπλοκότερα πολύεδρα, όπως είναι οι δακτύλιοι (rings) και οι κοιλότητες (cages). Αυτά τα πολύεδρα αποτελούν τις δευτερεύουσες δομικές μονάδες, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν το τρισδιάστατο αργιλοπυριτικό πλέγμα το οποίο διαπερνάται από ένα σύστημα καναλιών (channels) και κοιλοτήτων. Για παράδειγμα ο ζεόλιθος ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil #5) αποτελείται από δύο συστήματα καναλιών κάθετα μεταξύ τους – το ένα ορίζεται από 10-μελείς δακτυλίους και το άλλο από 8-μελείς δακτυλίους (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Η δομή του ζεόλιθου ZSM-5

Συνήθως οι πόροι του ζεόλιθου είναι γεμάτοι με νερό ή/και κατιόντα K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ , Mg^{2+} ή Ca^{2+} υπό ανταλλάξιμη μορφή. Οι αργιλοπυριτικοί ζεόλιθοι έχουν μοριακό τύπο $\text{A}_{x/n}[\text{SiO}_{2-x}\text{AlO}_{2x}]\text{zH}_2\text{O}$, όπου x είναι το κλάσμα των τετραεδρικών μονάδων AlO_4^- που αντικατέστησαν αντίστοιχες μονάδες SiO_4 . Για κάθε τετράεδρο AlO_4^- που ενσωματώνεται μέσα στο πλέγμα, η δομή αποκτά πρόσθετο αρνητικό φορτίο -1 το οποίο εξισορροπείται με την παρουσία κατιόντων A^{n+} μέσα στους πόρους.

Τα κατιόντα A^{n+} μέσα στους πόρους του ζεόλιθου συνήθως είναι χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα και συνεπώς είναι εύκολο να αντικατασταθούν με άλλα ιόντα ενός διαλύματος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου

(meq/100gr). Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοανταλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων βρίσκει εφαρμογή στην αποσκλήρυνση του νερού. Εδώ, ιόντα νατρίου ή καλίου μέσα στους πόρους τους ζεόλιθου αντικαθίστανται από ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου του νερού.

Τα μόρια του νερού που βρίσκονται μέσα στους πόρους πληρούν τα κενά του πλέγματος και μπορούν σχετικά εύκολα να απομακρυνθούν (π.χ. με θέρμανση). Εφόσον τα μόρια νερού απομακρυνθούν από τα κανάλια του ζεόλιθου, τότε μικρά μόρια μπορούν να προσροφηθούν στο εσωτερικό τους. Μάλιστα η προσρόφηση εδώ μπορεί να είναι επιλεκτική αφού μόνο μικρά μόρια μπορούν και εισχωρούν στα κανάλια ενώ τα μεγαλύτερα μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων που τους επιτρέπει να δεσμεύουν επιλεκτικά μόρια με μέγεθος μικρότερο από το εύρος των καναλιών, τους δίνει το χαρακτηρισμό *μοριακά κόσκινα*. Το εύρος των καναλιών εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12) που απαρτίζουν το δακτύλιο. Έτσι, ζεόλιθοι με μεγάλο εύρος καναλιών (π.χ. 8-12 τετράεδρα) μπορούν να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα, και μεγαλύτερα οργανικά μόρια. Παρόμοια η εκλεκτική κατάλυση των ζεόλιθων εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των καναλιών όσο και από το μέγεθος των κοιλοτήτων όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των καναλιών καθορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλότητες και να υποστούν κατάλυση καθώς και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλότητες ως προϊόντα των καταλυτικών αντιδράσεων. Έχουμε, δηλαδή, εκλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων αλλά και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης.

Πειραματικό μέρος

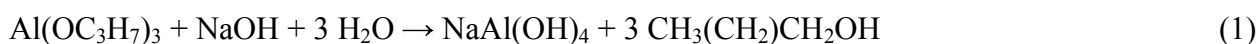
Τυπικά οι αργιλοπυριτικοί ζεόλιθοι παρασκευάζονται με υδροθερμική κατεργασία υδατικών διαλυμάτων πυριτικού και αργιλικού άλατος.

Διάλυμα αργιλικού νατρίου (A)

Σε ένα ποτήρι πολυπροπυλενίου 200 mL τοποθετήστε 3.45 g (2.45 mmol) ισοπροποξειδίου του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.2 g (30 mmol) υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και 4 mL απιονισμένο νερό. Τοποθετήστε έναν ύαλο ωρολογίου πάνω στο ποτήρι και θερμάνετε το μίγμα υπό συνεχή ανάδευση στους 70 °C περίπου, έως ότου διαλυθούν

όλα τα στερεά και σχηματιστεί διαυγές διάλυμα (μη θερμάνετε το μίγμα πάνω από τους 80 °C). Καθώς θερμαίνεται το διάλυμα A, προχωρήστε στη παρασκευή του διαλύματος B.

Μετά το πέρας της αντίδρασης το διάλυμα A περιέχει αργιλικό άλας του νατρίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ισοπροπανόλη που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης του ισοπροποξειδίου του αργιλίου εξατμίζεται ή σχηματίζει σταγόνες στην επιφάνεια. Η απομάκρυνσή της από το διάλυμα δεν είναι απαραίτητη.

Διάλυμα πυριτικού νατρίου (B)

Σε ένα ποτήρι πολυπροπυλενίου 200 mL, τοποθετήστε 1.5 g (22.5 mmol) κόκκους οξείδιο του πυριτίου (silica gel, SiO₂), 1.2 g (30 mmol) υδροξείδιο του νατρίου και 3 mL απιοντισμένο νερό. Αναδεύστε το μίγμα έως ότου σχηματιστεί ένα διαυγές διάλυμα. Το διάλυμα B περιέχει τις δομικές εκείνες μονάδες του πυριτίου οι οποίες χρειάζονται για να σχηματιστεί το πλέγμα του ζεόλιθου.



Παρασκευή του ζεόλιθου NaX

Μόλις το διάλυμα A ψυχθεί στη θερμοκρασία δωματίου, μεταφέρετε προσεκτικά το διάλυμα B μέσα σε αυτό. Προσθέστε επιπλέον 14 mL απιοντισμένο νερό και αναδεύστε με μια σπάτουλα έως ότου σχηματιστεί μια ομογενής πηκτή. Έπειτα μεταφέρατε αμέσως το μίγμα σε ένα δοχείο πολυπροπυλενίου, κλείστε το καλά και τοποθετήστε το δοχείο μέσα σε ένα φούρνο στους 90 °C. Ο χρόνος αντίδρασης καθορίζει το βαθμό κρυσταλλικότητας του προϊόντος. Καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν έπειτα από θέρμανση για 3-4 ώρες, ωστόσο ικανοποιητικά κρυσταλλικός ζεόλιθος μπορεί να παρασκευαστεί μετά από 2 ώρες.

Μετά το πέρας των 2 ωρών περίπου, ψύξτε το μίγμα στη θερμοκρασία δωματίου και προσθέστε ~75 ml απιοντισμένο νερό. Λευκά κρύσταλλα ζεόλιθου NaX απομονώνονται από το διάλυμα έπειτα από διήθηση και έκπλυση με απιοντισμένο νερό (~50 mL). Το

υλικό αφήνεται για ξήρανση στον αέρα ή μέσα σε φούρνο στους 80 °C περίπου μέχρι την επόμενη εργαστηριακή άσκηση.

Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπέρυθρου.

Αναμίξτε το δείγμα σας με σκόνη βρωμιούχου καλίου (KBr) μέσα σε αχάτινο γουδί και τοποθετήστε το μίγμα σε ειδική πρέσσα για να το μορφοποιήσετε σε μορφή λεπτού δισκίου. Καταγράψτε το φάσμα IR στη περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας 400 – 1200 cm^{-1} . Σημειώστε στο τετράδιό σας τις κορυφές απορρόφησης και αποδώστε τις κατάλληλα. Όσο πιο καλά κρυσταλλωμένο είναι το υλικό τόσο πιο οξείες είναι οι κορυφές.

Έλεγχος αποσκλήρυνσης νερού

Σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες προσθέστε αντίστοιχα ~5 ml υδατικού διαλύματος 0.13 M CaCl_2 και ~5 ml νερού βρύσης. Έπειτα προσθέστε μερικές σταγόνες διαλύματος σαπουνιού και ανακινήστε τους δύο σωλήνες καλά. Παρατηρήστε τα δύο διαλύματα και καταγράψτε την παρατήρησή σας στο τετράδιο. Στη συνέχεια προσθέστε μια μικρή ποσότητα ζεόλιθου που παρασκευάσατε μέσα στα δύο διαλύματα και επαναλάβετε την έντονη ανάδευση. Τι παρατηρείτε;

Ερωτήσεις

1. Γράψτε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης παρασκευής του ζεόλιθου με εμπειρικό τύπο $\text{Na}_n\text{Si}_{24-n}\text{Al}_n\text{O}_{36}$ από τα αντιδρώντα πυριτικό νάτριο και αργιλικό νάτριο.
2. Υπολογίστε την απόδοση της αντίδρασης παρασκευής του ζεόλιθου NaX
3. Αποδώστε όλες τις κορυφές στο φάσμα υπέρυθρου (IR).
4. Ο ανόργανος σκελετός πυριτίου-αργιλίου του ζεόλιθου είναι αρνητικά φορτισμένος και ισοσταθμίζεται από κατιόντα Na^+ . Αντικατάσταση αυτών των ιόντων νατρίου με πρωτόνια H^+ δίνει όξινο ζεόλιθο. Αναφέρετε ποια είναι η επίδραση των ατόμων Si/Al στην οξύτητα του υλικού.

Βιβλιογραφία

D.J. Williams, B.E. Huck, A.P. Wilkinson. *Chem. Educator* **2002**, 7, 33.

K.J. Balkus Jr., K.T. Ly. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 875.

R.G. Copperthwaite, G.J. Hutchings, M. van der Riet. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 632-634.

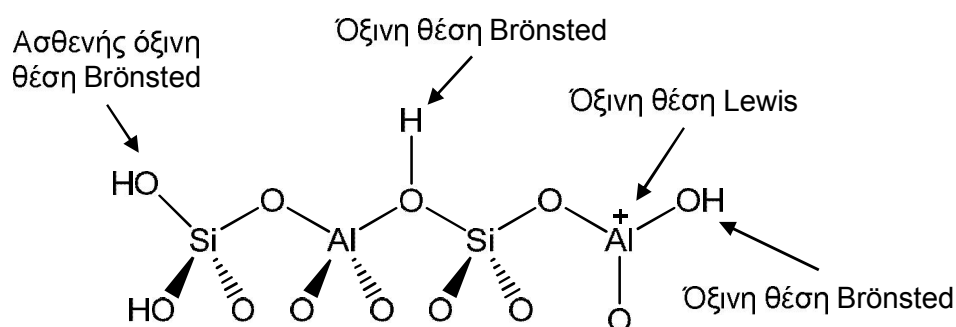
R.M. Barrer. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York, 1981

D.W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974

F. Blatter, E. Schumacher. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 519.

Επιφανειακή οξύτητα υλικών

Η επιφανειακή οξύτητα των στερεών (π.χ. SiO₂, Al₂O₃, MgO, MCMs, ζεόλιθοι) οφείλεται στη παρουσία όξινων κέντρων Lewis, δηλαδή θετικών οπών στην ηλεκτρονιακή οκτάδα των επιφανειακών ιόντων, και όξινων κέντρων Brønsted, δηλαδή υδρογονοκατιόντων που προκύπτουν από υδροξυομάδες στην επιφάνειά τους (σχήμα 1).



Σχήμα 1. Τυπικές όξινες θέσεις σε αργιλοπυριτικό υλικό.

Στις όξινες θέσεις Lewis τα μη δεσμικά τροχιακά είναι σε χαμηλή ενέργεια, ώστε να ευνοούνται ενεργειακά και να δέχονται το ζεύγος ηλεκτρονίων από το προσροφημένο αέριο -βάση- όπως η αμμωνία (NH₃). Στις όξινες θέσεις Brønsted το ασθενές προσαρμοσμένο πρωτόνιο είτε διαμοιράζεται με το προσροφημένο αέριο -βάση- είτε σχηματίζει ζεύγος ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας το ιόν H⁺, με το προσροφημένο οργανικό μόριο. Οι θέσεις Lewis και οι θέσεις Brønsted μπορούν να υποστούν αλληλομετατροπή με προσρόφηση ή εκρόφηση μορίων νερού (εξ. 1)



Έτσι οι όξινες θέσεις Lewis A_L⁺ αλληλεπιδρούν ισχυρά με την ομάδα OH⁻ του νερού, ελευθερώνοντας H⁺. Έρευνες έχουν δείξει ότι η αμμωνία προσροφάτε περισσότερο από τις όξινες θέσεις Lewis σε δείγματα silica ξηραμένα στους 773 K, αλλά και η οξύτητα

κατά Brønsted, που εμφανίζεται με τη δόνηση τάσης NH_4^+ , αυξάνεται επίσης όταν προστίθεται νερό στο υλικό.

Οι βασικές θέσεις στην επιφάνεια των οξειδίων είναι συνήθως ανιονικές ομάδες OH , οι οποίες προκύπτουν από την ένταξη μορίων νερού σε βασικές θέσεις Lewis (O^- ιόντα) ή από άτομα οξυγόνου με υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα (O^{2-} ιόντα). Οι τελευταίες θέσεις είναι ισχυρές και μπορούν να επηρεάσουν την μετανάστευση ασθενώς προσροφημένων ιόντων υδρογόνου σε γειτονικές βασικές θέσεις, όταν ο αριθμός τους στην επιφάνεια είναι αρκετά μεγάλος. Αυτή η διαδικασία σταθεροποιεί την επιφάνεια των οξειδίων, η οποία αποκτά μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας.

Χαρακτηρισμός των όξινων και βασικών ιδιοτήτων υλικών

Ο εκτενής χαρακτηρισμός των όξινων και βασικών ιδιοτήτων ενός υλικού απαιτεί τους εξής προσδιορισμούς:

- 1) την φύση των όξινων θέσεων Brønsted ή Lewis καθώς και των αντίστοιχων βασικών θέσεων,
- 2) την επιφανειακή πυκνότητα των όξινων και βασικών θέσεων (θέσεις ανά nm^2 επιφάνειας υλικού),
- 3) την κατανομή των όξινων ή βασικών θέσεων όσον αφορά την ισχύ τους.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της οξύτητας και βασικότητας των στερεών. Πολλές από αυτές τις μεθόδους περιλαμβάνουν την τιτλοδότηση των όξινων θέσεων στην υγρή φάση, για παράδειγμα με οργανικό μη πολικό μέσον, συνήθως βενζόλιο ή ισοοκτάνιο, με οργανική βάση (π.χ. n-βουτυλαμίνη, παρουσία δεικτών διαφόρων pK_a) ή στην αέρια φάση. Άλλες μέθοδοι βασίζονται στη φασματοσκοπία υπεριώθρου (UV) και τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (H-NMR). Εν' τούτοις η πλέον συνήθης μέθοδος που χρησιμοποιείται συνίσταται στη προσρόφηση ατμών αερίων βάσεων (π.χ. αμμωνίας ή πυριδίνης) στην επιφάνεια του στερεού και στον προσδιορισμό της προσροφούμενης ποσότητας με φασματοφωτομετρικές ή χρωματογραφικές μεθόδους.