

## Preparation of the mesoporous structure of MCM-41 and the effect of some factors on the properties of the tissue structure

Dr. Ibrahim Raheb\*  
Dr. Hussam Alrakad\*\*  
Ayham Ghandour\*\*\*

(Received 7 / 9 / 2021. Accepted 3 / 4 / 2022)

### □ ABSTRACT □

Four samples of the mesoporous structure MCM-41 were prepared by hydrothermal treatment method with a molar ratio of Silica:CTAB is 1: 0.5 with changing the two factors of treatment temperature and treatment time to study their effect on the properties of the tissue structure, Whereas, a decrease in the value of the specific surface area was observed from 874.0 m<sup>2</sup>/g to 709.4 m<sup>2</sup>/g at 100 °C with increasing treatment time from 5 to 8 days, As well as its decrease from 901.0 m<sup>2</sup>/g to 592.9 m<sup>2</sup>/g at 120 °C, The total pore volume also decreased from 0.628 ml/g to 0.550 ml/g at 100 °C with increasing treatment time from 5 to 8 days, As well as its decrease from 0.707 ml/g to a 0.441 ml/g at 120 °C, It was also found that these two factors do not affect the value of the radii and the percentage of fine porosity..

**Keywords:** MCM-41, Mesoporous, hydrothermal treatment, tissue structure.;

---

\*Professor, Dep.of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Latakia , Syria.  
Raheb6@gmail.com

\*\*Assistant Professor, Dep.of Chemistry , Faculty of Science Tishreen University, Latakia , Syria.  
Hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

\*\*\*PHD of science student , Dep.of Chemistry ,Faculty of Science , Tishreen University , Latakia , Syria. Ayhoom911@hotmail.com

## تحضير البنية الميزو مسامية MCM-41 وتأثير بعض العوامل في خواص البنية النسيجية

د. ابراهيم راهب\*

د. حسام الركاد\*\*

أيهم غندور\*\*\*

(تاريخ الإيداع 7 / 9 / 2021. قُبل للنشر في 3 / 4 / 2022)

### □ ملخص □

حُضرت أربع عينات من البنية الميزو مسامية MCM-41 بطريقة المعالجة الهيدروحرارية بنسبة مولية Silica:CTAB هي 1:0.5 مع تغيير عاملي درجة حرارة المعالجة و زمن المعالجة لدراسة تأثيرهما على خواص البنية النسيجية، حيث لوحظ انخفاض في قيمة المساحة السطحية النوعية من القيمة  $874.0 \text{ m}^2/\text{g}$  إلى القيمة  $709.4 \text{ m}^2/\text{g}$  عند الدرجة  $100^\circ\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام، وكذلك انخفاضها من القيمة  $901.0 \text{ m}^2/\text{g}$  إلى القيمة  $592.9 \text{ m}^2/\text{g}$  عند الدرجة  $120^\circ\text{C}$ ، كما تناقصت قيمة حجم المسام الكلي من القيمة  $0.628 \text{ ml/g}$  إلى القيمة  $0.550 \text{ ml/g}$  عند الدرجة  $100^\circ\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام، وكذلك انخفاضها من القيمة  $0.707 \text{ ml/g}$  إلى القيمة  $0.441 \text{ ml/g}$  عند الدرجة  $120^\circ\text{C}$ ، كما تم التوصل إلى أن هذين العاملين لا يؤثران على قيمة أنصاف الأقطار ونسبة المسامية الدقيقة.

الكلمات المفتاحية: MCM-41، الميزو مسامية، المعالجة الهيدروحرارية، البنية النسيجية.;

\*أستاذ - قسم الكيمياء\_كلية العلوم\_جامعة تشرين\_اللاذقية\_سورية. Raheb6@gmail.com

\*\*مدرس - قسم الكيمياء\_كلية العلوم\_جامعة تشرين\_اللاذقية\_سورية. Hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

\*\*\*طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء\_كلية العلوم\_جامعة تشرين\_اللاذقية\_سورية. Ayhoom911@hotmail.com

**مقدمة:**

تعرف المواد المسامية بأنها المواد التي تحوي على فراغات (مسامات) لها أبعاد مختلفة ضمن بنيتها الصلبة، اعتمد المؤتمر الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) عام 1972 تصنيف المسام إلى ثلاثة أصناف [1].

- المسام الدقيقة أو الميكرو (micropores) عندما  $r_a \leq 2 \text{ nm}$ .
- المسام الانتقالية أو الميزو (mesopores) عندما  $2 \text{ nm} < r_a < 50 \text{ nm}$ .
- المسام الكبيرة أو الماكرو (macropores) عندما  $r_a \geq 50 \text{ nm}$ .

إن وجود البنية ضمن المادة الصلبة يجعل الهيكل الفراغي للمادة خفيفاً، بالإضافة لإمتلاكها مقاومة ميكانيكية جيدة، ولذلك بدأ استخدام هذه المواد في العديد من القطاعات المهنية المهمة ( الحفز- الطب - الهندسة-البيئة... ) [2].

ظهرت أنواع جديدة من المواد المسامية ذات المسام الانتقالية (mesopours) تم اكتشافها لأول مرة عام 1990 من قبل باحثين في اليابان وعرفت باسم M41S [3].

نظراً لأهمية هذه المواد تم إنتاجها لاحقاً في مخابر شركة EXXON MOBILE الأمريكية، سميت بـ MCM (Mobile Compositions Materials)، هذه المركبات عبارة عن مواد سيلكاتية ذات بنية ميزو مسامية تمتلك ترتيب منتظم للمسامات، ومساحة سطح نوعية كبيرة. [4,5].

**Possible Structure**

الشكل (1): بنية MCM-41

تحضر المواد الميزو مسامية MCM من خلال مزيج تفاعلي يحوي مصدر للسليكا وعامل موجه للبنية بنسب محددة ثم المعالجة الهيدرو حرارية للمزيج التفاعلي عند درجات حرارة و أزمنة مختلفة.

يعتمد مبدأ الاصطناع الهيدروحراري على مزج مصدر للسليكا مع محلول العامل الموجه للبنية وهو عبارة عن مركب عضوي فعال سطحياً، ويحرك المزيج حتى يتم الحصول على الهلام، يسخن الهلام المائي المتشكل في أوتوكلاف مفاعل مصنوع من الكروم مبطن بالتيفلون مغلق بإحكام إلى درجة حرارة معينة، وفترة زمنية محددة، وبعد ذلك يبرد وعاء التفاعل إلى درجة حرارة الغرفة ويفصل الطور الصلب بالترشيح ويغسل ويجفف [6].

على الرغم من هذا المبدأ البسيط نظرياً لكن الواقع يبين أن هناك شروطاً لاحصر لها تؤثر في خواص الناتج النهائي لهذه العملية، من هذه الشروط ( درجة الحرارة، نسبة كل من السيليكات والعامل الموجه للبنية، وكذلك فائض كل من

الماء والأيونات القلوية التي بموجبها يتحدد مجال pH المحلول، بالإضافة إلى زمن التفاعل، وطريقة تحريك مزيج التفاعل، وتأثير الشوائب وغيرها [7].

بعد تشكل البنية يتم التخلص من العامل الموجه للبنية عن طريق تكليس الناتج عند درجات حرارة تصل إلى  $^{\circ}C$  550 لعدة ساعات فنحصل بذلك على البنية المسامية أو عن طريق الغسل بالمذيبات العضوية وأكثرها شيوعاً (الإيثانول) [7].

تم إنجاز هذا البحث في مخبر كيمياء السطوح والحفز للدراسات العليا كلية العلوم جامعة تشرين خلال الفترة (2020-2021).

### أهمية البحث وأهدافه:

تمتلك البنية الميزو مسامية ومنها MCM أهمية كبيرة في العديد من المجالات ولها تطبيقات كثيرة مثل الحفز، الامتزاز، عمليات الفصل والإزالة، وفي الصناعات الدوائية، وأهمية تطبيقية كأصناف نواقل والأغشية نصف النفوذة وغيرها...

بالإضافة إلى البحث في إمكانية تحضير هذه المركبات محلياً والإستعاضة عن المواد المستوردة وما لذلك من أهمية اقتصادية بالغة .

يهدف البحث إلى تحضير البنية الميزو مسامية MCM-41 بالطريقة الهيدروحرارية ( بوجود عامل موجه للبنية )، ودراسة تأصير بعض العوامل في خواص البنية النسيجية.

### طرائق البحث ومواده:

تم تحضير العينات بطريقة المعالجة الهيدرو حرارية [6,7]، حيث تم تحضير محلول مشبع من سيلكات الصوديوم ثم أضيف لهذا المحلول بالتدرج محلول مشبع من العامل الموجه للبنية سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB) بحيث تكون النسبة المولية Silica:CTAB هي 1:0.5 مع التحريك المستمر، ومن ثم تعديل الوسط بإضافة حمض الكبريت المركز حتى تشكل الهلام، ثم تحريك الهلام حتى التجانس، يوضع الناتج في الأوتوكلاف ( المفاعل المصنوع من الكروم المبطن بالتيفلون) ويعالج حرارياً عند درجات حرارة مختلفة وأزمنة مختلفة. وبعد انتهاء التفاعل يبرد المفاعل بشكل مفاجئ تحت تيار من الماء، ومن ثم يفصل الراسب الناتج بالترشيح ويغسل لمرات عدة بالماء المقطر ثم بالايثانول، ويجفف عند الدرجة  $^{\circ}C$  110 لمدة 24 ساعة ثم يكلس عند الدرجة  $^{\circ}C$  550 لمدة 6 ساعات.

تمت تسمية العينات وفق التالي MCM-x-y-z حيث:

x تشير إلى النسبة المولية Silica:CTAB .

y تشير إلى درجة حرارة المعالجة.

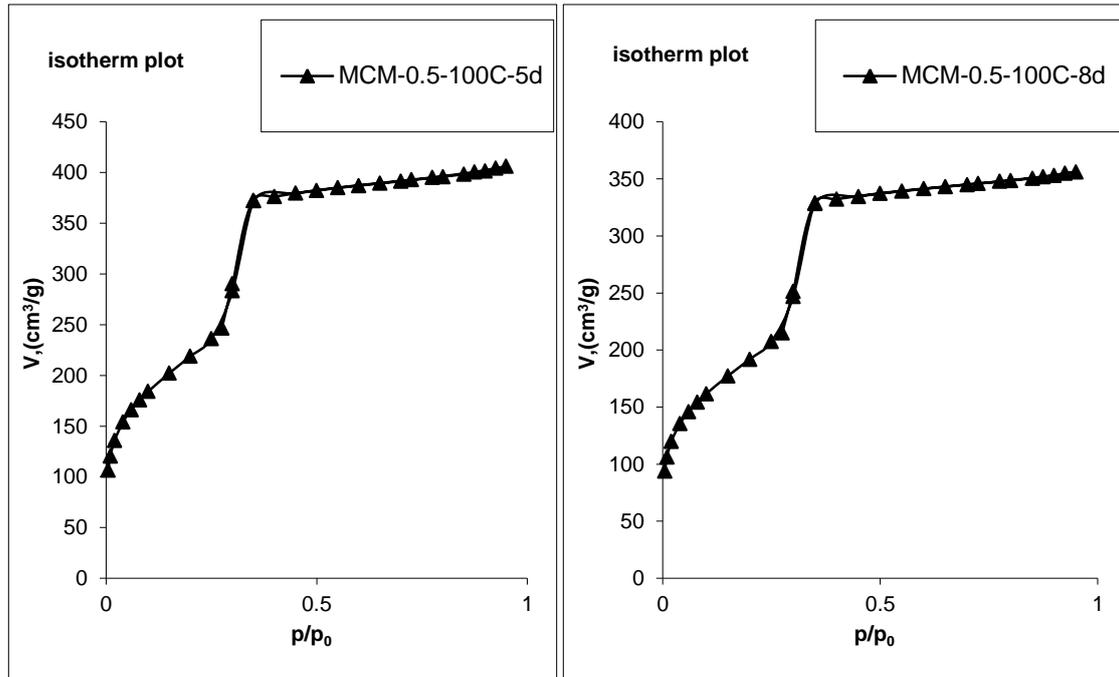
z تشير إلى زمن المعالجة.

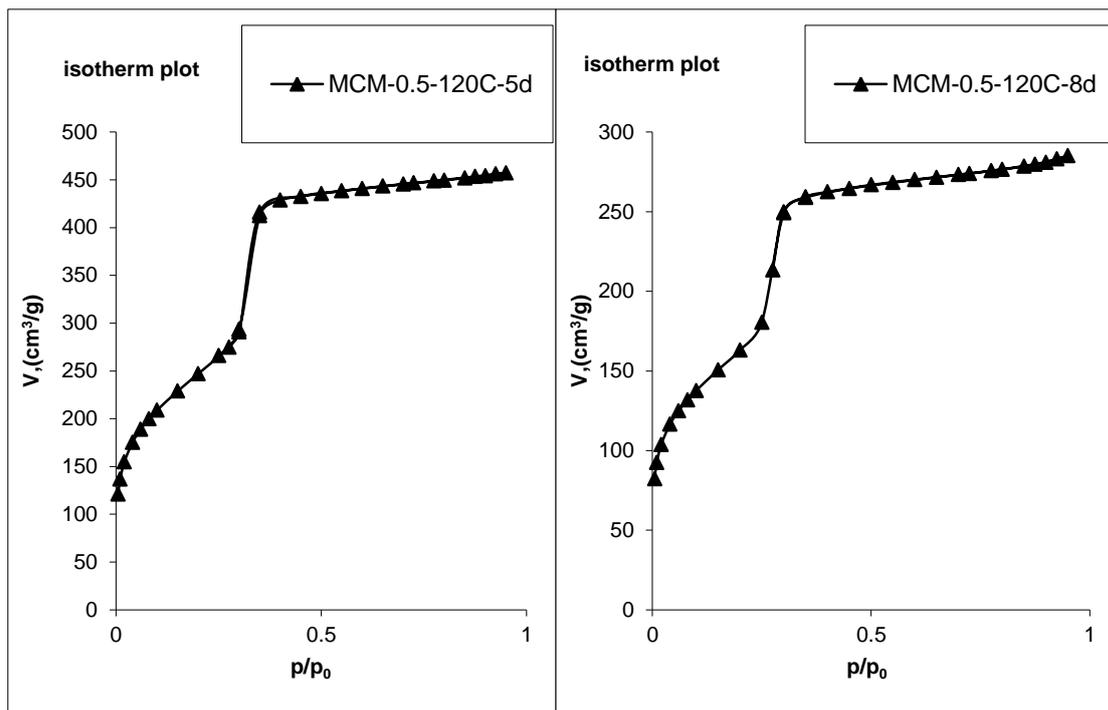
**- الجهاز المستخدم:**

1\_ تعيين خواص البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية، حجم المسام الكلي، نصف قطر المسام المتوسط، حجم المسام الدقيق) للعينات المحضرة من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها عن طريق دراسة امتزاز غاز الأزوت عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حتمي آلي مبرمج من نوع Gemini III 2375 أمريكي الصنع وبعد تفريغ العينات عند الدرجة 250°C لمدة يوم بواسطة مفرغة ملحقة بالجهاز وعند ضغط منخفض  $10^{-4}$  torr.

**النتائج والمناقشة:****البنية النسيجية:**

من المهم جداً دراسة البنية النسيجية للعينات ودراسة تأثير زمن العالجة ودرجة حرارة العالجة في عوامل البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام الوسطي، المسامية الدقيقة، حجم المسام الكلي، توزيع حجم المسام) تظهر منحنيات الامتزاز المتساوي الدرجة للعينات المحضرة وجود البنية المسامية لهذه العينات واختلافها من عينة لأخرى كما يظهر في الشكل (2).





الشكل (2): منحنيات امتزاز غاز الآزوت عند الدرجة 77K

تظهر منحنيات الامتزاز لجميع العينات أنها من النوع IV حسب تصنيف سينغ وزملاءه تتميز هذه المنحنيات بثلاث مراحل حيث تتم المرحلة الأولى عند الضغوط النسبية المنخفضة  $p/p_0 < 0.25$  والتي تخضع لنظرية ملء المسام الدقيق وفق نظرية DR. تحدث المرحلة الثانية عند الضغوط النسبية  $0.25 < p/p_0 < 0.4$  والتي تتميز بزيادة حادة في امتزاز النيتروجين وهذا يدل على تشكل الطبقة الأحادية على جدران المسام وبدء حدوث التكتاف الشعري داخل المسام. تبدأ المرحلة الثالثة عند الضغوط النسبية المرتفعة  $p/p_0 > 0.4$  حيث نلاحظ زيادة طفيفة في حجم غاز النيتروجين الممتز وهذا يدل على حدوث امتزاز متعدد الطبقات داخل المسام ونهاية التكتاف الشعري [8,9]. نلاحظ عدم ظهور الأنشوطه التخلفية في جميع المنحنيات وهذا يعني أن شرط التبخر يساوي شرط التكتاف وبالتالي المسامات المتشكلة لها شكل أسطواني مغلق من أحد الطرفين [12].

### طريقة BET:

تعتمد هذه الطريقة من أكثر الطرائق شيوعاً واستخداماً لتحديد المساحة السطحية النوعية للمركبات الصلبة، تعتمد معالجة BET على فرضيات لانغموير التي تقول بتشكل طبقة أحادية الجزيئة على السطح الصلب، وتوسع طريقة BET فرضية لانغموير بأن الامتزاز يكون متعدد الطبقات ويعبر عن فرضية BET من خلال علاقة رياضية تكتب بالشكل الآتي:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} X$$

حيث  $X = P/P_0$  الضغط النسبي، C ثابت

يدعى بثابت BET والذي يعبر عن التأثيرات المتبادلة ما-ز ممتز، V الحجم الممتز عند قيمة محددة للضغط النسبي،  $V_m$  سعة الطبقة الأحادية.

تكون هذه العلاقة خطية في جزء من منحنى الامتزاز، وغالباً ما تكون خطية في المجال  $P/P_0 \approx 0.05 - 0.35$  وتختلف من حالة لأخرى [10,11].

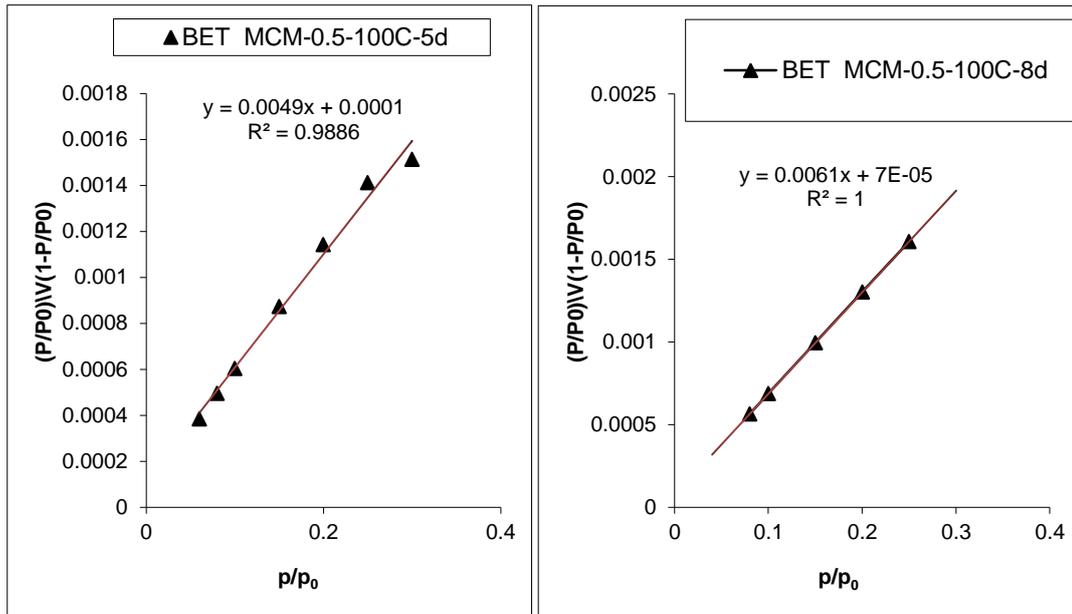
يتبين من العلاقة السابقة أن رسم تغيرات  $X/V(1-X)$  بتابعية  $X$  يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي  $\frac{C-1}{V_m C}$  وتقاطع

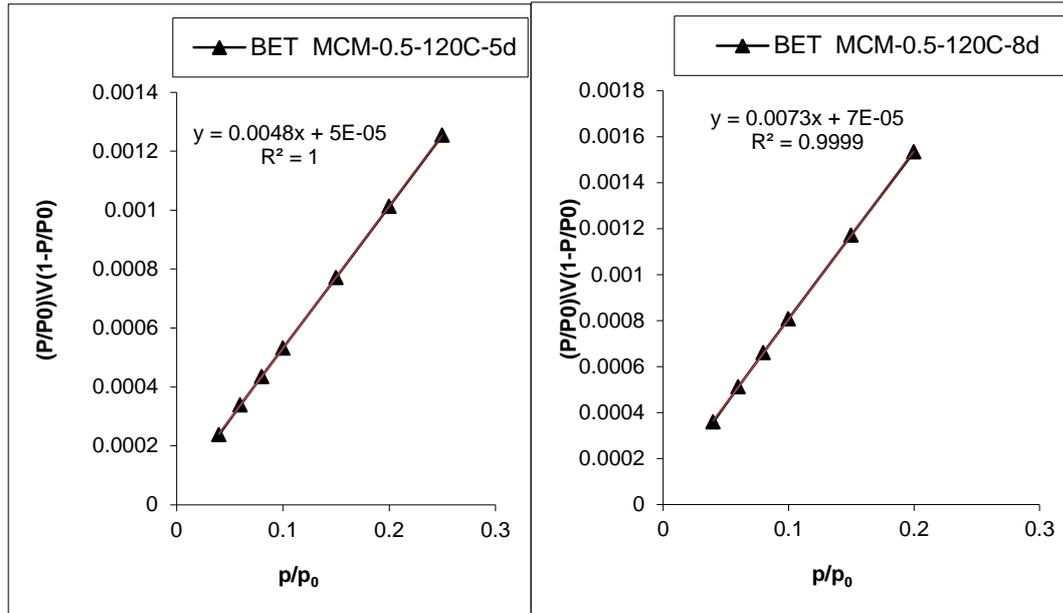
ومن الميل والتقاطع يمكن حساب قيمة  $C$  و  $V_m$  وبالتالي حساب المساحة السطحية من العلاقة:

$$S(m^2/g) = 4.37 V_m$$

وحسبنا ثابت BET (CBET) الذي يبين قوة التأثير المتبادل بين الجزيئات الممتزة وجدران المسامات. تم تعيين حجم المسام الكلي  $V_p(ml/g)$  من خلال قيمة الحجم الممتز عند الضغط النسبي  $P/P_0=0.95$  وذلك بعد ضربه بالثابت  $15,47 \times 10^{-4}$  اللازم لتحويل الحجم الغازي الممتز الى سائل. تم حساب نصف قطر المسام الوسطي  $r_p(nm)$  من خلال العلاقة :

$$r_p(nm) = \frac{2V_p}{S_{BET}} \cdot 10^3$$





الشكل (3): منحنيات BET

يظهر الشكل (3) توافقاً مع علاقة BET

### توزيع حجم المسام :

تتلخص الطريقة التي أوجدها فوستر عام (1938) برسم منحنى الامتزاز ثم نحسب قيمة  $r_1$ ، من علاقة كلفن

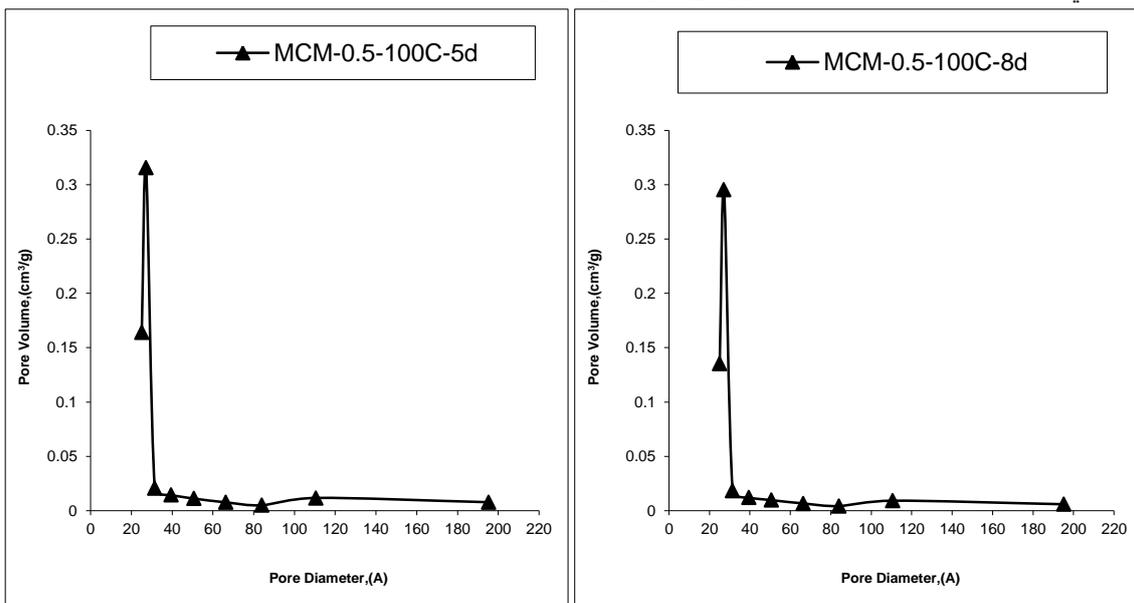
$$r = (2VM \sigma) / RT \ln(p_0/p)$$

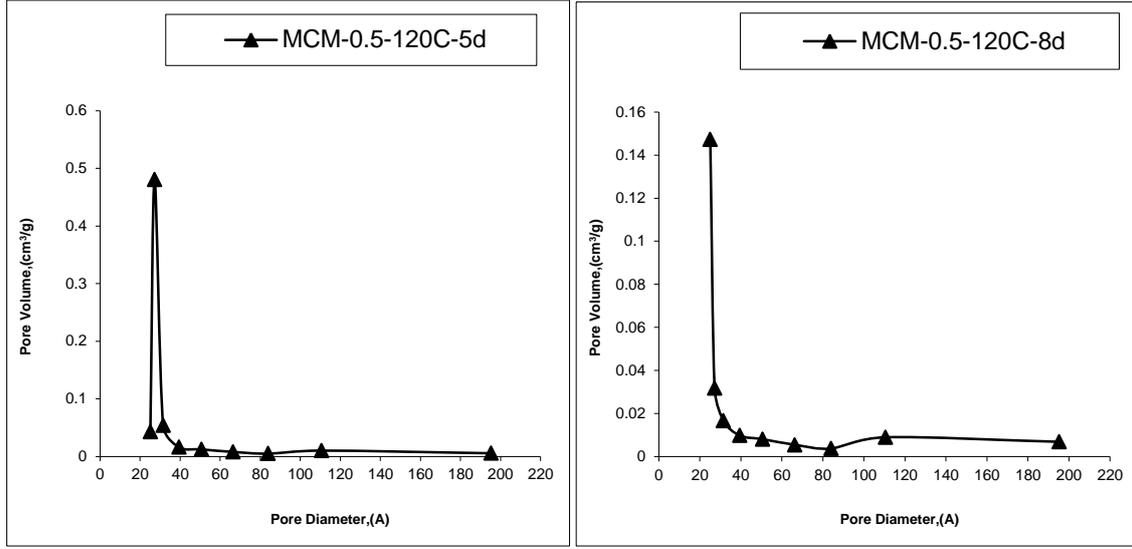
والموافقة لنقطة ما من المنحني أي عند  $p_1/p_0$  و  $x_1$  إذا أهملنا الكمية الممتزة التي لها أنصاف أقطار  $r \leq$ ، وتبعاً

لنظرية التكتاف الشعري فإن جميع هذه المسام ستمتلئ بالسائل الممتز عندما يبلغ الضغط النسبي القيمة  $p_1/p_0$ ، وهكذا

يرسم المنحني  $V_r$  بدلالة  $r$ . يمثل توزيع حجم المسام بالمنحني  $dV_r / dr$  بدلالة  $r$ ، وتحسب  $dV_r / dr$  من مماس

المنحني  $V_r$  بدلالة  $r$  عند مسافات صغيرة من  $r$  [12].





الشكل (4): منحنيات توزيع أحجام المسام

يظهر الشكل (4) توزيعاً منتظماً لحجم المسام حيث يكون نصف القطر الغالب للمسام حوالي  $30 \text{ \AA}$  لجميع العينات.

#### تعيين المسامية الدقيقة :

لتعيين حجم المسام الدقيق  $V_0$  (ml/g) تم استخدام علاقة دوينين- رادو شكيفيتش (DR) والتي تكتب بالشكل الآتي:

$$\text{Log } V = \text{Log } V_0 - D(\text{Log } p_0/p)^2$$

وذلك برسم تغيرات  $\text{Log } v$  بتابعية  $(\text{Log } P_0/P)^2$  فينتج خطأ مستقيماً ويمكن أن يحدث انحرافاً عن الخطية وذلك في حالة وجود المسام من النوع ميزو كما في العينات المحضرة لذلك يؤخذ الجزء الخطي من المنحني الناتج [8].

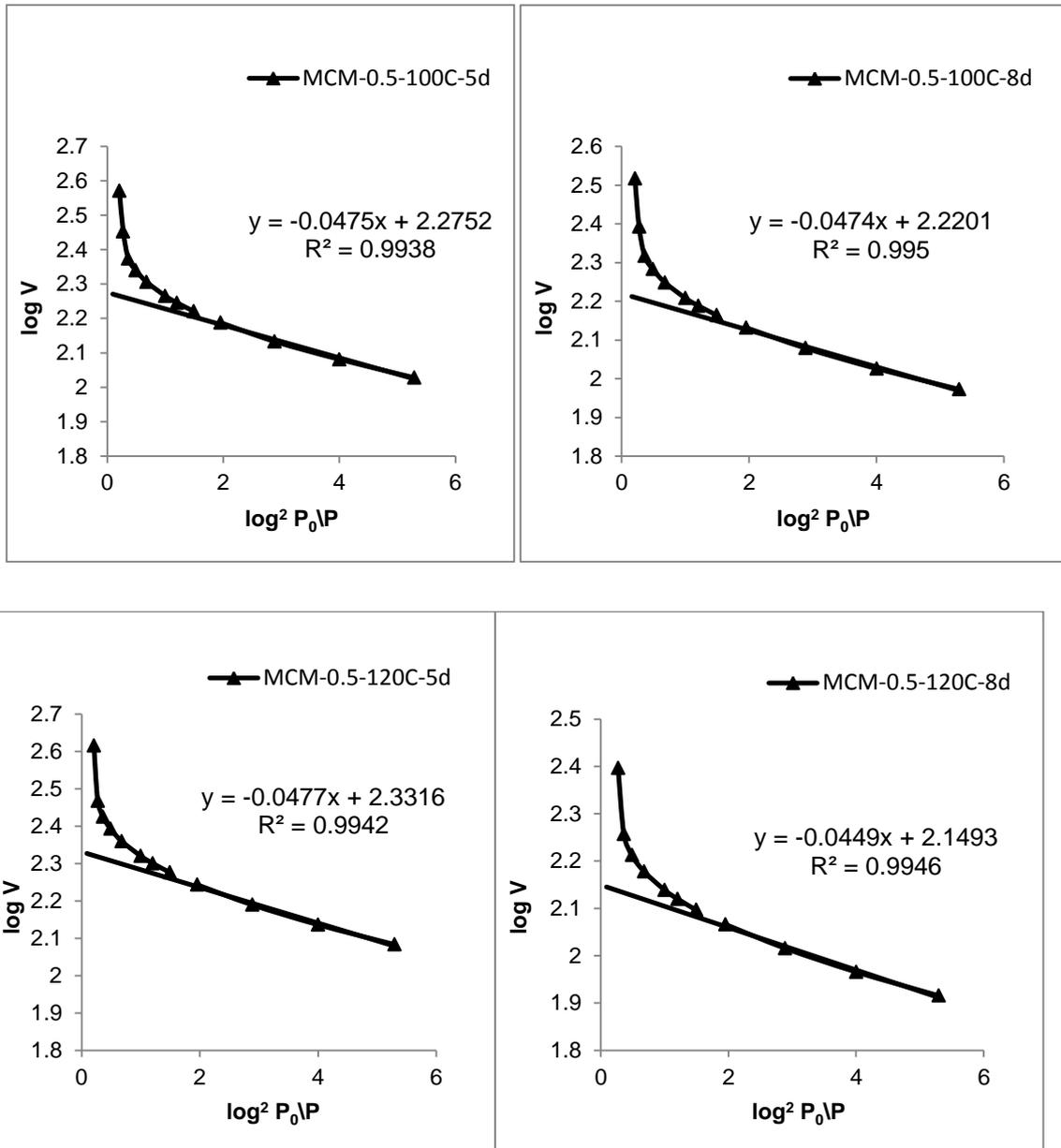
وقد استخدمنا هذه العلاقة لتحديد العوامل الآتية :

أ . حجم المسامات الدقيقة  $V_0$  وذلك من تقاطع الخط المستقيم عند الضغوط المنخفضة مع المحور  $\text{log } V$

ب . ثابت دوينين  $D$  ويساوي ميل رسومات DR المستقيمة .

ج . حساب الطاقة المميزة للامتزاز  $(E_0)$  kJ/mol باستخدام ثابت دوينين من خلال العلاقة:

$$E_0 = 2.8574 / \sqrt{D}$$



الشكل (5): منحنيات DR

الجدول (1): عوامل البنية النسيجية للعينات المحضرة:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sample	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (ml/g)	$r_p$ (nm)	$V_o$ (ml/g)	$C_{BET}$	D	$E_0$ kJ/mol	$(V_o/V_p)$ %
MCM-41-0.5-100C-5d	200.0	874.0	0.628	1.438	0.188	50	0.0475	13.11	29.9
MCM-41-0.5-100C-8d	162.3	709.4	0.550	1.553	0.165	88	0.0474	13.12	30.1
MCM-41-0.5-120C-5d	206.1	901.0	0.707	1.570	0.214	97	0.0477	13.08	30.3
MCM-41-0.5-120C-8d	135.6	592.9	0.441	1.488	0.141	105	0.0449	13.34	31.9

يظهر الجدول (1) تأثير درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية وزمن المعالجة على خواص البنية النسيجية حيث: يظهر العمود الثالث والرابع والسادس انخفاض قيمة كل من المساحة السطحية النوعية وحجم المسام الكلي وحجم المسام الدقيق بازدياد زمن المعالجة من 5 إلى 8 أيام عند الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$ ، كما يظهر الانخفاض ذاته عند الدرجة  $120^{\circ}\text{C}$ ، نلاحظ عدم تأثير هذين العاملين على أنصاف الأقطار كما يظهر ذلك واضحاً في العمود الخامس، كما نلاحظ من العمود السابع قيمة منخفضة لثابت BET وهذا يشير إلى أن التأثير المتبادل ضعيف بين الماز والممتز، و يظهر في العمود التاسع قيمة منخفضة للطاقة وهذا يشير إلى أن الامتزاز فيزيائي، نلاحظ أن نسبة المسامية الدقيقة في العينات تبقى ثابتة تقريباً في جميع العينات كما يظهر لدينا في العمود العاشر من الجدول (1).

### الاستنتاجات والتوصيات :

- \_تنخفض قيمة المساحة السطحية النوعية من القيمة  $874.0\text{ m}^2/\text{g}$  إلى القيمة  $709.4\text{ m}^2/\text{g}$  عند الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام.
- \_تنخفض قيمة المساحة السطحية النوعية من القيمة  $901.0\text{ m}^2/\text{g}$  إلى القيمة  $592.9\text{ m}^2/\text{g}$  عند الدرجة  $120^{\circ}\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام.
- \_تنخفض قيمة حجم المسام الكلي من القيمة  $0.628\text{ ml/g}$  إلى القيمة  $0.550\text{ ml/g}$  عند الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام.
- \_تنخفض قيمة حجم المسام الكلي من القيمة  $0.707\text{ ml/g}$  إلى القيمة  $0.441\text{ ml/g}$  عند الدرجة  $120^{\circ}\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام.
- \_تنخفض قيمة حجم المسام الدقيق من القيمة  $0.188\text{ ml/g}$  إلى القيمة  $0.165\text{ ml/g}$  عند الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام.
- \_تنخفض قيمة حجم المسام الدقيق من القيمة  $0.214\text{ ml/g}$  إلى القيمة  $0.141\text{ ml/g}$  عند الدرجة  $120^{\circ}\text{C}$  بازدياد مدة المعالجة من 5 إلى 8 أيام.
- \_عدم تأثير عاملي درجة حرارة و زمن المعالجة على قيمة أنصاف الأقطار ونسبة المسامية الدقيقة .
- \_نوصي بدراسة تأثير عوامل أخرى ( النسبة المولية، درجة حرارة التكليل،...) على خواص البنية النسيجية للعينات المحضرة.
- \_نوصي بدراسة الفعالية الحفزية للعينات المحضرة.

## References

- [1]. SING, K.S.W., EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., Rouguero, J., Sieminiewska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, 1985, Pure Appl. Chem., 57 . 559 – 603.
- [2]. CHA PTER ; PLATON; W.J. THOMSON, SURESH; M. M.; SHARMA, T.; SRIDHAR, *Mesoporous SBA-15 : Intoduction and Literaturre Survey*, Appl. Catal. A: 2005, Gen 282 (1 and 2) 93.K.
- [3]. RAFAEL, H.A.; RUFINO, N.; CARMEN L. *SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review*, Materials 2013, 6, 4139-4167; doi:10.3390/ma6094139.
- [4]. NEVIN, K.M.; MUGE, S.Y.; *Synthesis Of Functionalized MCM-41 Mesoporous Silica*, CBU International Conference On Innovations In Science And Education. 2017, 22-24
- [5]. JIA, Y.L.; LOCK, H.N.; FAROUQ, T.; *Template Recycling and Reuse in Mobil Crystalline Material 41 (MCM-41) Synthesis: Statistical Study*, Journal of Applied Science & Process Engineering. 2018, Vol. 5, 213-226 .
- [6]. SZOSTAK, R. *Molecular sieves – principles of synthesis and Identification*, van NostNew York rand Reinhold : London , 1998.
- [7]. FLANIGEN E. M. ; PATTON R. L. ; WILSON S. Stud . J.surfscicatal , 1988, 37 , 31
- [8]. JONG RACK SOHN and DONG GUN LEE. *Characterization of zirconium sulfate supported on TiO<sub>2</sub> and activity for acid catalysis*. Korean .J .chem .Eng , 2003 , 20(6) , 1030\_1036.
- [9]. HACHEMAOUI, M; MOLINA, C; BELVER, C; and etc.; *Metal-Loaded Mesoporous MCM-41 for the Catalytic Wet*, Catalysts 2021, 11, 219.
- Peroxide Oxidation (CWPO) of Acetaminophen
- [10]. LECLOUX A.J., *Textrure of catalyst in catalysis science and technology*, Berlin and New York p. 1981, 171-230.
- [11]. DUBININ, M.M.; RODUSHKEVICH L.V., Proceedings Acad sci. USSR, 1947, 55, 331.
- [12]. RAHEB, I; RUMIE, A.; SOLEMAN, S. *Surface chemistry and catalysis*. directorate of university books and publications, Syria, 2005-2006.