

Preparation and Characterization of Solid Base Cat.TS-7 from Natural Syrian Zeolite TS-7

Ibrahim Raheb*
Hussam Alrakkad**

(Received 20 / 11 / 2022. Accepted 26 / 2 / 2023)

□ ABSTRACT □

Solid base TS-7 has been prepared from Syrian natural zeolite. Natural zeolite was treated with hydrochloric acid 10%wt for 24h at 20°C. The product was filtered to remove the silica precipitate. Ammonium hydroxide solution was added to the filtrate until it forms a gel of dissolved metal hydroxide. A certain amount of cetyl trimethyl ammonium bromide was added, and the product was placed in thermal autoclave, and the system was heated at 135°C for 8h. after the heating process the autoclave was cooled to the room temperature, and the product was filtered and washed with distilled water and dried at 110°C for 24h and calcined at 750°C for 4h. The resulted catalyst Cat.TS-7 was characterized before calcined by TG-DTA and FTTR, XRD and TPD methods after the calcined. The results showed that the Cat.TS-7 consist of two crystalline phases α -Fe₂O₃ and γ -Al₂O₃ mainly. The amount of strong basic centers of Cat.TS-7 was 0.282 m.mol/g. the performance of Cat.TS-7 was tested in the biodiesel reaction and the yield of the reaction was 93.1%.

Keywords: Syrian Natural zeolite, solid base, Biodiesel.

* Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Sciences-Tishreen University, Lattakia, Syria. Raheb6@gmail.com

**Assistant Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Sciences, Tishreen University, Lattakia-Syria. hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

تحضير وتوصيف الاساس الصلب Cat.TS-7 انطلاقا من الزيوليت الطبيعي السوري TS-7

ابراهيم راهب*

حسام الرقاد**

(تاريخ الإيداع 20 / 11 / 2022. قَبْلُ للنشر في 26 / 2 / 2023)

□ ملخص □

حضر الاساس الصلب Cat,TS-7 انطلاقا من الخام الزيوليتي الطبيعي السوري، حيث عولج الخام الطبيعي بحمض كلور الماء وفصلت السيلكا ورسب المحلول الناتج باستخدام وسط قلوي من ماءات الامونيوم حيث تشكل هلام من هيدروكسيدات المعادن المنحلة، اضيفت بعدها كمية محددة من سينتيل امونيوم بروميد كعامل موجه، ووضع الهلام الناتج في مفاعل معزول عند الدرجة 135°C لمدة 8 ساعات، برد المفاعل بعدها ورشح ناتج التفاعل لفصل الراسب المتشكل، جفف الراسب عند الدرجة 110°C لمدة 24 ساعة ثم كلس عند الدرجة 750°C لمدة 4 ساعات. تبين من نتائج التحليل الحراري التفاضلي قبل التكليس وجود فاقد وزني كلي 23% يعود الى فقد الماء الممتز فيزيائيا والى تحول الهيدروكسيدات الى الاكاسيد الموافقة، واطهر كل من طيف XRD وطيف FTIR لـ Cat.Ts-7 وجود طورين بلورين اساسيين α -Fe₂O₃ و γ -Al₂O₃، وامتلكت البنية الناتجة خواص اساسية حددت كميتها باستخدام TPD وبلغت كمية المراكز الاساسية القوية 0.282 m.mol/g واطهر المحفز فعالية جيدة في تفاعل تحضير الديزل الحيوي مع مردود وصل الى 93.1% مع انخفاض واضح في زمن التفاعل بالمقارنة مع محفزات اخرى.

الكلمات المفتاحية: زوليت طبيعي سوري، اساس صلب، ديزل حيوي

* استاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية Raheb6@gmail.com

** مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

مقدمة:

تلعب المحفزات دورا هاما متعاظما في العقود الاخيرة وخاصة المحفزات الصلبة التي تعتبر المحرك الرئيسي للعديد من التفاعلات الهامة حيث تستخدم في صناعة البلاستيك و الادوية مرورا بالصناعات البتروكيميائية و تلعب أيضا دوراً أساسيا في التحكم البيئي مثل معالجة تلوث المياه والهواء وفي تطبيقات الطاقة مثل خلايا الوقود والبطاريات المعدنية. لذلك نرى سعي دائم من قبل الباحثين لتطوير وانتاج محفزات جديدة تكون اكثر انتقائية وفعالية وأقل كلفة [1,2,3].

تتم عمليات الحفز غير المتجانس على السطح ومن المعلوم ان جزءاً صغيراً فقط من سطح المحفز (المواقع أو المراكز النشطة) يشارك في العملية الحفزية . في المحفزات اللامسامية تلعب التشوهات التي تحصل في البنية من خلال ذرة أو مجموعة من الذرات الموجودة في بنية السطح مثل الزوايا والحواف والانتقاعات البلورية الأخرى دورا كبيرا [4,5]، وهناك طرائق معيارية متبعة لدراسة وتوصيف هذه المراكز. تصنف المحفزات بحسب نوع هذه المراكز الى حمضية او قلوية او معدنية ويوجد محفزات (مختلطة) تحوي اكثر من نوع من هذه المراكز [6]، وتحدد طبيعة وقوة المراكز الفعالة الموجودة مجال استخدام المحفز بحسب التفاعل المستهدف.

تصنع أغلب المحفزات انطلاقا من مواد نقية وفق طرائق متنوعة كالترسيب والسول جل و الاصطناع الهيدروحراري والسيراميكي ... الخ [7]. تختلف خواص المحفزات الناتجة بحسب طريقة وشروط التصنيع والمعالجة ونقاوة المواد المستخدمة. واشتهرت العديد من البنى المصنعة كالألومينا و السيليكا و الزيوليتات و الغضار و MCM كمحفزات في العديد من الصناعات [8,9,10].

كما أجريت العديد من الأبحاث لاستخدام بعض الخامات الطبيعية منخفضة التكلفة كالزيوليتات والغضار والفوسفات كمحفزات لبعض التفاعلات أو في عمليات التنقية للمياه الصناعية والهواء. وتتمتع هذه الخامات بكفاءة منخفضة مقارنة مع المواد الصناعية بسبب احتوائها على نسب مرتفعة من الشوائب نتيجة لظروف تكونها غير المضبوطة من جهة الشروط كدرجة الحرارة والضغط ونسب المكونات .. الخ، مما يعيق استخدامها في الكثير من المجالات.

تم في هذا العمل تحضير محفز صلب ذو خواص سطحية اساسية انطلاقا من الخامات الزيوليتية الطبيعية السورية واستخدمت طرائق مختلفة لتوصيف المحفز المحضر كما اجري اختبار المحفز في تفاعل تحضير الديزل الحيوي انطلاقا من زيت عباد الشمس والميتانول وقد اجري هذا البحث في مختبر ابحاث كيمياء السطوح والحفز في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين .

أهمية البحث واهدافه:

للبحث اهمية أكاديمية كونه يشكل اضافة للأبحاث المهمة بصناعة المحفزات لما لها من اهمية في شتى المجالات الصناعية والبيئية، ويتمتع ايضا بأهمية اقتصادية كونه يبحث في تحضير محفز صلب يتمتع خواص اساسية انطلاقا من خامات طبيعية سورية متوفرة ورخيصة الثمن.

يهدف هذا العمل الى تحضير اساس صلب انطلاقا من الخام الزيوليتي الطبيعي السوري TS-7 واستخدامه كمحفز لتفاعل انتاج الديزل الحيوي انطلاقا من نفايات زيوت الطهي.

طرائق البحث ومواده:**المواد والاجهزة:**

زيوليت طبيعي سوري TS-7 ، حمض كلور الماء، سيتيل امونيوم بروميد، ماءات الامونيوم، ميتانول، CO₂. جهاز XRD (هيئة الطاقة الذرية، جهاز FTIR (مرفأً اللاذقية) ، جهاز تحليل حراري تفاضلي (جامعة تشرين)، مرمدة (جامعة تشرين)، مجفف كهربائي (جامعة تشرين). مفاعل مصنوع من الكروم مزود بقميص داخلي من النفلون (جامعة تشرين).

تحضير المحفز:

جميع الكواشف المستخدمة في هذه الدراسة ذات نقاوة عالية. استخدم الخام الزيوليتي الطبيعي من منطقة تل سيس الواقعة جنوب دمشق وله الرمز TS-7، وهو عبارة عن كتل صخرية، طحنت كمية من الخام الطبيعي واخذت قطعة ذات ابعاد 0.1-0.3mm، غسلت بالماء المقطر وجففت عند الدرجة 105°C لمدة 6h.

عولج الخام المجفف بمحلول حمض كلور الماء 10% مع التحريك المستمر لمدة 24h عند درجة حرارة الغرفة، فصل الراسب بالترشيح واضيف الى الرشاحة محلول ماءات الامونيوم 25% حتى تشكل هلام من هيدروكسيدات المعادن الموجودة في الرشاحة عند قيمة PH~10.

اضفنا إلى الهلام المتشكل 0.1g من سيتيل امونيوم بروميد كعامل موجه للبنية ووضع في مفاعل من النفلون ضمن وعاء من الستالنس ستيل مغلق بإحكام، ووضع المفاعل في فرن عند درجة حرارة 135°C لمدة 8h. برد المفاعل بعدها بشكل مفاجئ باستخدام الماء ورشح الناتج وغسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات وجفف عند 110°C لمدة 24h ثم كلس عند 750°C اربع ساعات واطلق الرمز Cat.TS-7 على المحفز الناتج.

طرائق التوصيف والاختبار الحفزي:

استخدم في هذا العمل تقانات مختلفة لتوصيف المحفز وهي: حيود الاشعة السينية XRD و TG-DTA التحليل الحراري التفاضلي و جهاز الاشعة تحت الحمراء FTIR ، كما تم اختبار الفعالية الحفزية للمحفز المحضر في تفاعل الانتقال الاستيري لتحصير الديزل الحيوي باتباع طريقة الاسترة التبادلية بوجود المحفز cat.Ts-7 حيث اجري التفاعل في دورق حجمي مزود بمكثف مرتد عند شروط تفاعل [درجة الحرارة 60°C، نسبة زيت كحول 1:12 وزن، نسبة المحفز 3% وزن من وزن الزيت، زمن تفاعل 180min فصل الديزل بعد التفاعل وحسب المرود من العلاقة الاتية:

$$Yield\ of\ Biodiesel(\%) = \frac{Grams\ of\ Biodiesel}{Grams\ of\ oil\ taken\ for\ reaction} \times 100$$

النتائج والمناقشة:**توصيف المحفز**

يحتوي الخام الزيوليتي الطبيعي السوري TS-7 على المركبات الاتية المبينة في الجدول (1) [11]

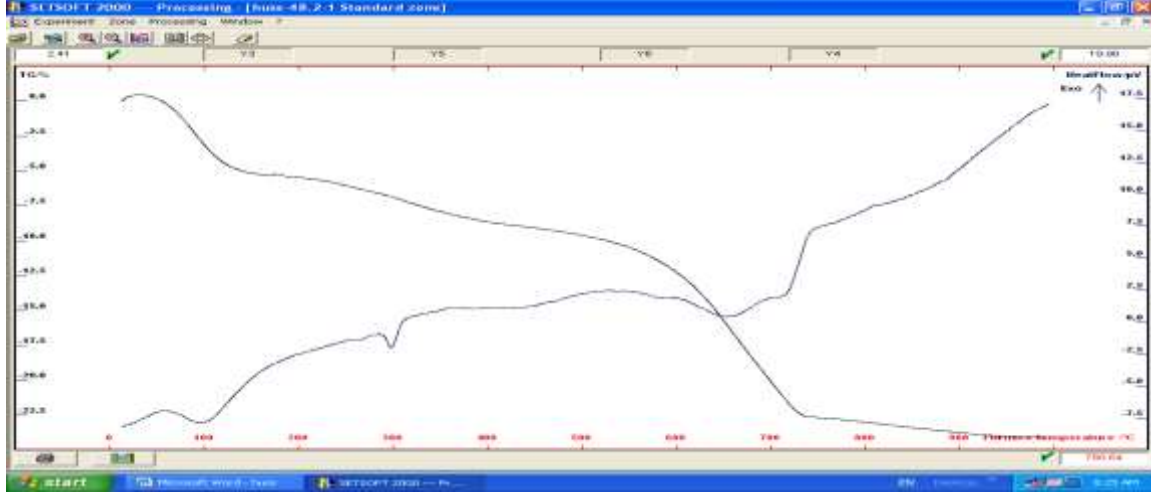
الجدول (1) التركيب الكيميائي للزيوليت الطبيعي TS-7

CaCO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	الاوكسيد
8.4	2.88	3.6	54.5	6.0	26.4	النسبة %

يظهر من خلال الجدول (1) انه عند معالجة الخام الطبيعي بحمض كلور الماء سوف تحدث عملية انحلال لمعظم المكونات ماعدا السيليكا التي ستفصل بشكل راسب وبالتالي فان المحفز المحضر سيحوي على اكاسيد الالمنيوم والحديد بشكل اساسي لان هيدروكسيدات المعادن الاخرى منحلّة بمعظمها.

التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA:

تم تحليل العينة في جهاز التفاضلي الحراري قبل التكلّيس حيث يظهر الشكل (1) فاقد وزني كلي يبلغ حوالي 23%wt حتى الدرجة 800°C ، ويمكن تقسيم هذا الفاقد الى عدة مجالات حرارية: المجال $25-120^{\circ}\text{C}$ و يبلغ حوالي 5%wt ويترافق مع قمة ماصة

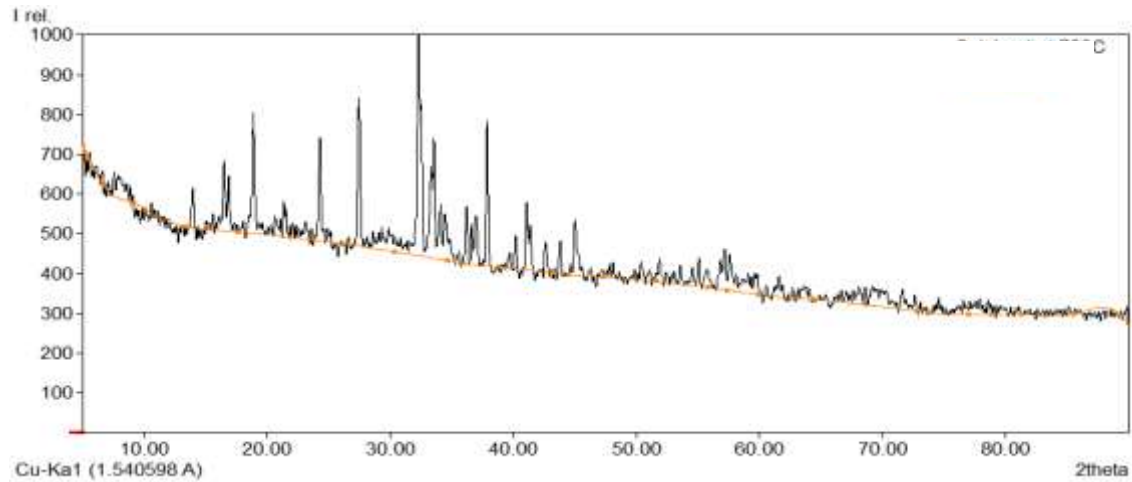


الشكل (1) طيف TG-DTA للهيدروكسيد الناتج قبل التكلّيس.

للحرارة عند 100°C ويعزى الى فقد ماء الرطوبة. ومن ثم فاقد وزني 11%wt في المجال $120-750^{\circ}\text{C}$ يترافق مع قمة ماصة للحرارة عند 300°C يعزى الى فقد مجموعات الهيدروكسيل OH - المرافق للتحويل $\text{M(OH)} \rightarrow \text{MOOH}$ وهناك قمتين ماصتين للحرارة عند 660°C و 730°C تعزى الى التحويل $\text{MOOH} \rightarrow \text{M}_2\text{O}_3$ [13,12]. بعد ذلك لا يظهر اي اثر حراري يشير الى تغير في بنية المحفز المحضر لذلك كلس المحفز عند الدرجة 750°C لمدة 4h.

طيف XRD للمحفز المحضر:

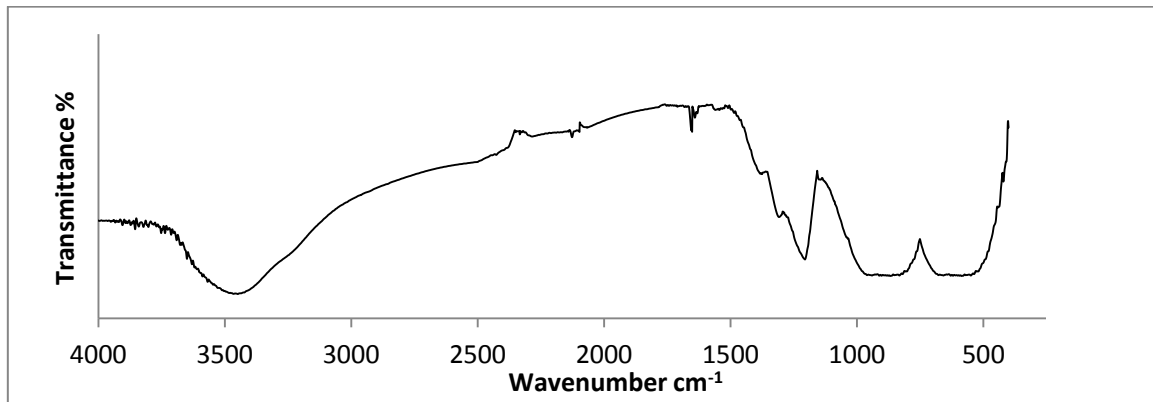
بيدي طيف XRD الشكل (2) للمحفز Cat.Ts-7 بنية بلورية واضحة ويوجد عدد من القمم يمكن ان تشير الى عدد من الاطوار البلورية حيث تشير القمم $2\theta=37.48, 39.24, 45.6$ الى وجود $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ وتشير القمم $2\theta=24.2, 33.1, 36.7, 40.9, 49.4, 53.9, 57.6$ الى وجود $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بينما تشير القمم $2\theta=17.7, 21.2, 26.4, 33.3, 34.7, 36.7, 39.9, 41.2, 44.5, 47.3, 51.6, 59.1, 61.3, 64$ الى وجود $\alpha\text{-FeOOH}$ [16,15,14]. ويمكن ان نستنتج ان اوكسيد الحديد لا يتبلور بشكل كامل على شكل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. مع الاخذ بعين الاعتبار التعقيد المتوقع في الطيف الناتج عن تواجد الشوائب (Ca, Mg, Na, K) بسبب المصدر الطبيعي للمحفز المحضر.



الشكل (2) طيف XRD للمحفز Cat.TS-7

طيف FT-IR:

يظهر طيف IR للمحفز Cat.TS-7 الشكل (3) عدة قمم مميزة حيث تشير القمم عند طول موجة 3470cm^{-1} و 1638cm^{-1} الى مجموعة OH- ويظهر طيف $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ قمتين عريضتين عند 506cm^{-1} و 768cm^{-1}



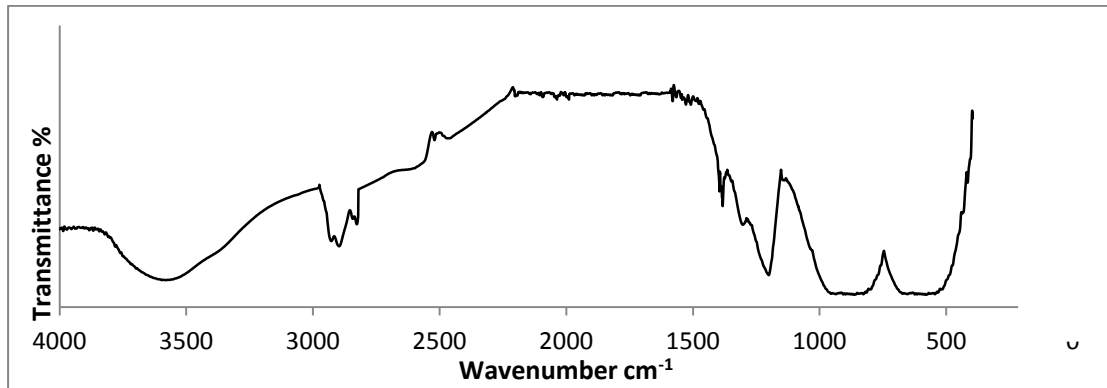
الشكل (3) طيف FTIR للمحفز Cat.TS-7

تتزااحان نحو الأطوال الموجية الأعلى بسبب وجود $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ وتشير الى اهتزاز الرابطة O-Fe-O-Al والرابطة O-Al-O [19,18,17].

تعيين الخواص الاساسية السطحية:

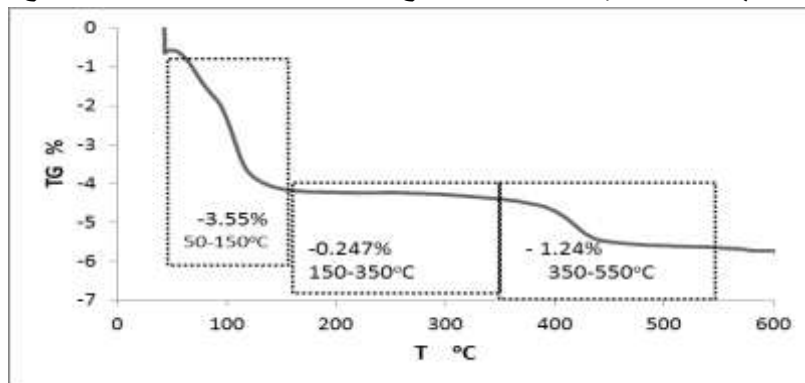
اجريت باستخدام طيف IR للميتانول والمج الحراري المبرمج لغز ثاني اوكسيد الكربون الممتزان عل سطح المحفز المكلس والمجفف تحت الضغط المخفف من اجل تنظيف السطح حيث عرض السطح بعد ذلك لأبخرة الميتانول وغاز CO_2 مدة 24 ساعة لإشباع المراكز السطحية واجريت دراسة نوعية وكمية للمراكز الاساسية .

يبين الشكل (4) ان الميتانول يمتز على سطح المحفز Cat.Ts-7 وبالتالي فهو يملك خواص اساسية ويتأكد ذلك من خلال ظهور عصاباتين عند قيم طول موجة 2893cm^{-1} و 2925cm^{-1} تدلان على امتزاز الميتانول على مواقع براونشتد الاساسية و عصابة عند 2822cm^{-1} تشير الى ارتباط الميتانول مع الكاتيونات المعدنية في البنية، كما تظهر عصابة امتصاص عند 1450cm^{-1} تعزى الى الارتباط التساندي بين الميتانول والذرة المعدنية. [20]



الشكل (4) طيف FTIR للمحفز Cat-TS-7 بعد امتزاز الميثانول

يظهر الشكل (5) المجر الحراري المبرمج لـ CO₂ عن سطح المحفز في مجال حراري من 20-600°C ونلاحظ فاقد وزني كلي 2.188mg اي ما يعادل 1.145 m.mol/g مع الاخذ بعين الاعتبار وزن العينة البالغ 43.44mg.

الشكل (5) TPD-CO₂ للمحفز Cat.TS-7

ويشير هذا الرقم الى كمية المراكز الاساسية الكلية حيث يمكن تقسيم هذه المراكز الى عدة مجالات حسب قوة هذه المراكز لان CO₂ يمج عن المراكز الضعيفة عند درجات الحرارة المنخفضة وعن المراكز الاقوى عند درجات حرارة اعلى [23,22].

الجدول (2) توزع المراكز الاساسية على سطح المحفز Cat.Ts-7

المجال الحراري	150-20	300-150	500-300
نوع المراكز	ضعيف	متوسط القوة	قوي
وزن CO ₂ mg	1.54212	0.1072968	0.538656
كمية المراكز m.mol/g	0.807	0.056	0.282

يظهر الجدول (2) توزع المراكز الاساسية وفق قوتها على السطح ونلاحظ وجود كمية كبيرة نسبيا من المراكز الضعيفة والقوية و انتشار اقل للمراكز متوسطة القوة.

الفعالية الحفزية:

يبين الجدول (2) نتائج اختبار تفاعل الاسترة التبادلية لإنتاج الديزل الحيوي

الجدول (2) نتائج اختبار الفعالية الحفزية

المردود %	وزن الديزل الحيوي g	وزن الكحول g	وزن الزيت g	وزن المحفز g
93.1	11.17	1	12	0.35

ونلاحظ فعالية المحفز بالمقارنة مع عدد من المحفزات المدروسة سابقا ذات الخواص الاساسية القوية مما يؤكد امكانية استخدام المحفز Cat.Ts-7 انطلاقا من خامات طبيعية متوفرة في انتاج الديزل الحيوي بمردود جيد وقد سجلت عدد من الدراسات السابقة زيادة في مردود الديزل الحيوي مع ازدياد قوة المراكز الاساسية المتواجدة على سطح المحفز المستخدم [22].

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1. نجحنا في هذا البحث بتحضير اساس صلب Cat.TS-7 انطلاقا من خام طبيعي سوري متوفر.
2. يتمتع Cat.TS-7 ببنية بلورية تتكون بمعظمها من طورين α -Fe₂O₃ و γ -Al₂O₃. وبخواص سطحية اساسية قوية.
3. ابدى الاساس الصلب Cat.TS-7 فعالية جيدة عند اختباره كمحفز في تفاعل انتاج الديزل الحيوي.

التوصيات:

1. اختبار الاساس Cat.TS-7 في تفاعلات اخرى.
2. استخدام خامات طبيعية متوفرة محليا لتصنع بنى اخرى
3. دراسة امكانية تعديل Cat.TS-7 بغية زيادة الخواص السطحية الاساسية.

References:

- [1]. Centi, G., & Perathoner, S. (2003). Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*, 77(4), 287-297.
- [2]. Christensen, C. H., & Nørskov, J. K. (2008). A molecular view of heterogeneous catalysis. *The Journal of chemical physics*, 128(18), 182503.
- [3]. Armor, J. N. (1992). Environmental catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1(4), 221-256.
- [4]. Schlögl, R. (2015). Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(11), 3465-3520.
- [5]. Vedin, J. C. (2014). Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour. *Applied Catalysis A: General*, 474, 40-50.
- [6]. Hattori, H. (1995). Heterogeneous basic catalysis. *Chemical reviews*, 95(3), 537-558.
- [7]. Campanati, M., Fornasari, G., & Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis today*, 77(4), 299-314.
- [8]. Tanabe, K., & Hölderich, W. F. (1999). Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181(2), 399-434.
- [9]. Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., & Perry, R. (1994). Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical*

Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 59(2), 121-126.

[10]. Son, B. T., Long, N. V., & Hang, N. T. N. (2021). Natural clay minerals and fly ash waste as green catalysts for heterogeneous photo-Fenton reactions. *New Journal of Chemistry*, 45(39), 18552-18566.

[11]. Akel Rumie, Ibrahim Raheb. (2003). Characterisation of Some Samples of Syrian Zeolit. *Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series*. Vol (25) No (15) 22-31.

[12]. Amin, N. H., Ali, L. I., El-Molla, S. A., Ebrahim, A. A., & Mahmoud, H. R. (2016). Effect of Fe₂O₃ precursors on physicochemical and catalytic properties of CuO/Fe₂O₃ system. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S678-S684.

[13]. Suyati, L., Nur, I. D. F., Widodo, D. S., & Rahmanto, W. H. (2019, April). Electrosynthesis of Al(OH)₃ by Al (s)| KCl (aq)|| KCl (s)| C (s) system. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 509, No. 1, p. 012066). IOP Publishing.

[14]. Sobhanardakani, S., Jafari, A., Zandipak, R., & Meidanchi, A. (2018). Removal of heavy metal (Hg (II) and Cr (VI)) ions from aqueous solutions using Fe₂O₃@ SiO₂ thin films as a novel adsorbent. *Process safety and environmental protection*, 120, 348-357.

[15]. Du, X., Wang, Y., Su, X., & Li, J. (2009). Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. *Powder Technology*, 192(1), 40-46.

[16]. Cagnasso, M., Boero, V., Franchini, M. A., & Chorover, J. (2010). ATR-FTIR studies of phospholipid vesicle interactions with α-FeOOH and α-Fe₂O₃ surfaces. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 76(2), 456-467.

[17]. Atrak, K., Ramazani, A., & Taghavi Fardood, S. (2018). Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8347-8353.

[18]. Liu, C., Shih, K., Gao, Y., Li, F., & Wei, L. (2012). Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. *Journal of soils and sediments*, 12(5), 724-733.

[19]. Wang, H. K., Yi, C. Y., Tian, L., Wang, W. J., Fang, J., Zhao, J. H., & Shen, W. G. (2012). Ag-Cu bimetallic nanoparticles prepared by microemulsion method as catalyst for epoxidation of styrene. *journal of nanomaterials*, 2012.

[20]. Schenkel, R., Barth, J. O., Kornatowski, J., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2004). Adsorption of methanol on MCM-36 derivatives with strong acid and base sites. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 154, pp. 1598-1605). Elsevier.

[21]. Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A. V., Sajin, T., Monette, F., & Hausler, R. (2006). Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD measurements. *Thermochimica Acta*, 449(1-2), 27-34.

[22]. Mohamad, M., Ngadi, N., Wong, S., Yahya, N. Y., Inuwa, I. M., & Lani, N. S. (2018). Synthesis and characterization of CaO-TiO₂ for transesterification of vegetable palm oil. *International Journal of Engineering*, 31(8), 1326-1333.