

## دراسة خواص البنية النسيجية للخامات السورية الحاملة للزيوليت

الدكتور إبراهيم راهب\*

(قبل للنشر في 2003/11/2)

### □ الملخص □

تمت دراسة خواص البنية النسيجية لأربع عينات من الخامات الطبيعية في سوريا والحاملة للزيوليت من منطقة تل السيس، وهي من مواقع مختلفة وأعماق مختلفة، وتحمل الأرقام TS-7, TS-9, TS-14, TS-18 تم تحديد السطح النوعي لهذه العينات بطريقة BET وبطرائق المناحي القياسية t-method, -method  $\alpha$ ، وتم أيضا تحديد توزع المسام. استخدمت تقنية امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K بواسطة جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini 2375. تبين من خلال الدراسة أن العينات تملك سطحا نوعيا يتراوح بين  $66-100 \text{ m}^2/\text{g}$ ، وتظهر قيم السطح النوعي المحسوبة وفق الطرائق المختلفة تطابقا جيدا. إن العينات المدروسة تحتوي بشكل أساسي على مسامات من نوع ميزو، حيث يتراوح نصف قطر المسام لها بين  $(30-38) \text{ \AA}$ ، وتتراوح نسبة المسام الدقيقة وفق طريقة DR بين  $(20-25)\%$ ، وأن قيمة الطاقة المميزة للإمتزاز تتراوح بين  $(11.6 - 16.4) \text{ kJ/mol}$ .

\* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

## Investigation of the Texture Properties of Syrian Ore Containing Zeolite

Dr. Ibrahim Raheb\*

(Accepted 2/11/2003)

### □ ABSTRACT □

The texture properties of the four samples of Syrian ore containing zeolite were studied by the analysis of the adsorption-desorption data of nitrogen at 77K. The samples are taken from tell-assis site.

The adsorption isotherms for all samples belong to IV type of BDDT classification. Surface areas determined using the BET liner equation, and the standard isotherm methods, i.e, t-plots,  $\alpha$ -methods. These methods showed a good agreement. The values of the surface area for samples are (66-100)m<sup>2</sup>/g.

The samples contain pores of different shapes and types. They have mesopores mainly (30-38)Å, and the microporosity are (20-25)%. The values of the characteristic energy of adsorption are in the range of 11.6 -16.4 kJ/mol.

---

\*Associate Prof, Dep. Of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

## مقدمة:

تشكل الخامات الطبيعية الحاملة للزيوليت مادة هامة للأبحاث العلمية، حيث أن الزيوليتات عبارة عن مزائج مختلفة من الأكاسيد المشتركة للسيليسيوم والألمنيوم، والتي تحتوي في بنيتها الداخلية على مسامات دقيقة تعطيها أهمية كبيرة لاستخدامها في مجالات عدة [1]. تستخدم الزيوليتات الطبيعية والصناعية على حد سواء في كثير من المجالات، كعمليات الفصل والتنقية، وعمليات الحفز الكيميائي، وتستخدم في المجال الزراعي أيضا تعتبر بعض الزيوليتات مرشحات جزيئية وهذا يعطيها أهمية كبيرة في عمليات الفصل الجزيئي.

تلقى الزيوليتات في الوقت الراهن استخداما واسع الانتشار في عمليات التكسير الحفزي لنواتج النفط وتبلغ نسبة المحفزات الزيوليتية % 95 من مجمل المحفزات المستخدمة حاليا في العالم [2]. تتشكل البنية الهندسية للزيوليت من اتحاد رباعيات الوجوه  $SiO_4$  و  $AlO_4$  بحلقات مختلفة مؤدية إلى تشكل المسامات داخل هذه البنية والتي تختلف أقطارها حسب اختلاف البنية الزيوليتية، أي بحسب ارتباط الرباعيات المشكلة للبنية.

لايتواجد الزيوليت في الطبيعة بشكله النقي وإنما يكون مختلطا مع فلزات أخرى، كالغضار وغيره، وتمتلك الزيوليتات قيمة للسطح النوعي وتوزع للمسام يعطيها أهمية كبيرة، إن أهمية السطح النوعي تأتي من كونها مقياسا للنشاط الحفزي للزيوليت ولمساميته. فكلما ازداد السطح النوعي فإن ذلك يدل على فعاليتها. أما توزع المسام فهو مهم جدا، وخاصة لتحديد نوع الشوارد والمركبات التي يمكن أن تدخل إلى هذه المسامات، بالإضافة إلى دورها في التفاعلات الحفزية.

## أهمية البحث :

لقد بينت الأبحاث التي أجريناها سابقا أن الخامات السورية الحاملة للزيوليت تحتوي على نسبة من المركبات الزيوليتية الطبيعية [3]. وتأتي أهمية هذا البحث أيضا من كونه مكملا لما سبق من حيث دراسة خواص الخامات السورية الحاملة للزيوليت، وبالتالي إمكانية استثمار هذه الخامات في مجالات مختلفة، والذي يؤدي بدوره إلى دعم الاقتصاد الوطني، ودعم عملية التنمية في سوريا.

## هدف البحث :

يهدف هذا البحث إلى دراسة خواص البنية النسيجية للخامات السورية الحاملة للزيوليت، وذلك باستخدام تقنية امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K، لتقدير قيمة السطح النوعي وتحديد البنية المسامية.

## العمل التجريبي :

تم دراسة خواص البنية النسيجية (المساحة السطحية وحجم المسام الكلي وأنصاف أقطار المسام المتوسطة) باستخدام تقنية امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K، بواسطة جهاز امتزاز حتمي آلي مبرمج ( Gemini 2375, USA).

حضرت العينات وذلك بتكسير الكتل الصخرية الخامية إلى حبيبات على شكل جرش ناعم، ثم سحق هذا الجرش بواسطة هاون حتى الحصول على مسحوق ناعم وقبل إجراء عملية الامتزاز تم تفرغ العينات في محطة تفرغ ملحقة بالجهاز وذلك عند الدرجة  $250^{\circ}C$  وتحت الضغط  $10^{-4}$  Torr لمدة ست ساعات.

## النتائج والمناقشة :

يبين الشكل (1) منحنيات امتزاز النروجين عند الدرجة 77K على العينات، ونلاحظ أن هذه المنحنيات تنتمي بشكل أساسي إلى النوع IV وذلك حسب تصنيف BDDT [4]. ويلاحظ في هذه المنحنيات وجود الأنشطة التخلفية والتي تنشأ عن التكاثر الشعري في المسام الانتقالية وتتعلق عند الضغوط النسبية 0.4 ~ ، ونرى أن الجزء الابتدائي من منحنيات الامتزاز يدل على وجود نسبة من المسام الدقيقة. تم حساب المساحة السطحية النوعية باستخدام علاقة BET الخطية الآتية [5]:

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

حيث تمثل V حجم الغاز الممتز عند الشروط النظامية c STP / g ، X = P / P<sub>0</sub> الضغط النسبي. V<sub>m</sub> سعة الطبقة الأحادية، C ثابت BET.

يبين الشكل (2) رسومات BET لجميع العينات ونلاحظ من هذا الشكل أن العينات تقع في مجال خطية علاقة BET وذلك في المجال 0.04 ≤ X ≤ 0.35. استخدمنا هذه الرسومات لحساب قيم V<sub>m</sub> و C وذلك من قيمتي التقاطع وميل المستقيم وبحسب السطح النوعي بوحدة m<sup>2</sup> / g من العلاقة:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} L A_m \cdot 10^{-20} = 4.37 V_m \quad (2)$$

حيث تمثل L عدد أفوغادرو وتمثل A<sub>m</sub> سطح مقطع النروجين ويساوي 16.27 A<sup>0</sup> [11]، وعلى اعتبار أن الامتزاز الفيزيائي من الظواهر المعقدة وفيه كثير من التداخلات ومن أجل الحصول على نتائج أكثر دقة لقيمة السطح النوعي والسطح الخارجي والمسام الدقيقة استخدمنا طرائق أخرى والتي تعرف بطرائق القياسية ومنها طريقة t-method [12] وطريقة α - method ، وقد اعتمدنا في رسم المنحنيات القياسية على قيم قياسية للسيليكا [6] نتيجة التشابه الكيميائي بين العينات واحتوائها على نسبة عالية من السيليكا. يبين الشكل (3) رسومات V-t والشكل (4) رسومات V-α ، ونلاحظ من هذه المنحنيات أن جميع العينات المدروسة تبدي انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى وذلك في المجال 8 t<sup>3</sup> ، 0.95 a<sup>3</sup> ويدل ذلك على أن العينات تحتوي على مسامات من النوع ميزو. لقد تم حساب المساحة السطحية للعينات وفق طريقة t من العلاقة:

$$S_t = 15.47 dv / dt \quad (3)$$

ووفق طريقة α من العلاقة :

$$S\alpha = 2.89 m \quad (4)$$

حيث m ميل الجزء الخطي من المنحني m = dV / da .

يبين الجدول (1) قيم المساحة السطحية المحسوبة بالطرائق المختلفة، ويظهر من خلال هذه القيم أن هناك تطابقاً جيداً فيما بينها، وهذا ما يؤكد إمكانية استخدام هذه الطرائق لتحديد المساحة السطحية لهذه العينات. تتمتع العينات المدروسة بقيمة للسطح النوعي لا بأس بها. نلاحظ من الجدول السابق أيضاً أن قيم C<sub>BET</sub> للعينات TS-

TS-9, TS-7, 18 متقاربة بينما تكون أكبر ويشكل واضح بالنسبة للعينة TS-14 التي تحتوي على نسبة عالية من الكالسيت [3]، وتعزى القيمة الكبيرة لـ  $C_{BET}$  إلى زيادة التأثير المتبادل بين الماز والممتز.

الجدول (1): قيم المساحة السطحية للعينات المدروسة بالطرائق المختلفة

Sample	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$S_t$ m <sup>2</sup> /g	$S_\alpha$ m <sup>2</sup> /g	$C_{BET}$
TS-7	101.9	102.1	101.5	112.8
TS-9	73.15	73.65	73.7	149.3
TS-14	73.6	72.2	72.6	286.2
TS-18	66.6	66.2	68.8	122.2

تبين منحنيات امتزاز - مج النتروجين عند الدرجة 77K من الشكل (1) تشكل الأنشوطه التخلفية والتي تدل على حدوث تكاتف شعري في المسام التي تكون غالبيتها من النوع ميزو ويدل شكل الأنشوطه على الاختلاف في نوع وشكل وحجم المسام في العينات، وحيث تحتوي على مسام ذات عنق ضيق وكهوف شبه كروية وفجوات بين المسام [7] ولذلك كان لابد من دراسة توزيع المسام في العينات.

تم حساب حجم المسام الكلي  $V_p$  بوحدة ml/g وذلك من تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي  $P/P_0 = 0.95$  إلى الشكل السائل، وباعتبار أن كثافة النتروجين السائل عند الدرجة 77K مساوية  $0.808 \text{ g/cm}^3$  [11] وذلك بضره بالثابت  $0.001547$  الجدول (2)، حسب نصف قطر المسام الوسطي والذي يعتبر من العوامل الهامة للبنية النسيجية من العلاقة:

$$\bar{r} = (2V_p / S_{BET}) \cdot 10^4 \quad (5)$$

يبين الجدول (2) قيم عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة، ونلاحظ من هذا الجدول أن قيم  $\bar{r}$  لهذه العينات تقع في المجال (38.5 - 29.97 Å) حيث تقع هذه المسامات ضمن مجال المسامات الانتقالية.

الجدول (2): عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

Sample	$V_p$ ml/g	$V_0$ ml/g	$\bar{r}$ Å	$L$ Å	$D$	$E^0$ Kj/mol	$V_0 / V_p$ %
TS-7	0.1538	0.0375	29.97	10.25	0.0315	16.1	24.54
TS-9	0.1408	0.0354	38.50	12.96	0.0615	11.6	25.14
TS-14	0.1252	0.0290	34.0	10.33	0.0320	15.95	23.16
TS-18	0.1255	0.0239	37.70	10.08	0.0300	16.37	19.04

ولحساب حجم المسام الدقيقة تم استخدام علاقة دوبينين-رادوشكفيتش ((DR) [8] الآتية:

$$\text{Log } V = \text{Log } V_0 - D \text{Log}^2 p/p_0 \quad (6)$$

حيث  $V_0$  حجم المسام الدقيقة

$V$  حجم الغاز الممتز

$D$  ثابت دوبينين وهو يرتبط مع الطاقة المميزة للامتزاز بالعلاقة :

$$E_0 = 2.8574 / D^{1/2}$$

(7)

ومن ثم تحديد عرض المسام  $L$  من العلاقة التجريبية الآتية [9]:

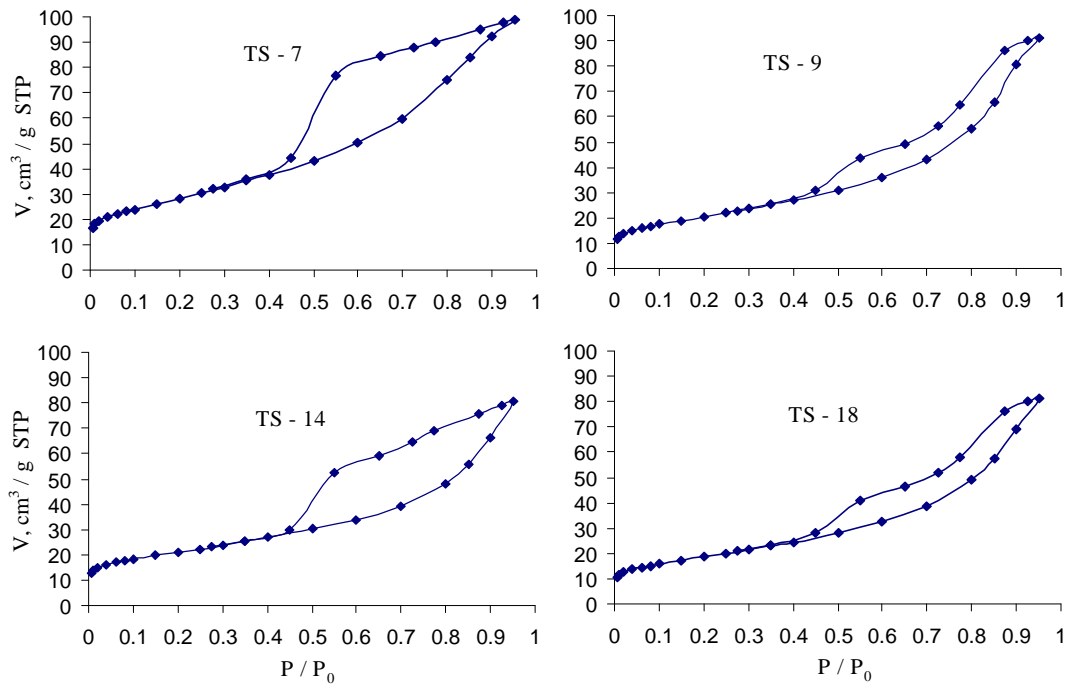
$$L = 16.5 / E_0$$

تبين رسومات DR للعينات المدروسة، الشكل (5)، أن المجال الخطي لهذه الرسومات يكون في مجال الضغوط النسبية المنخفضة  $\sim 0.04$  ثم يبدأ بعد ذلك الانحراف نحو الأعلى مما يدل على احتواء العينات على المسام الانتقالية، ومن تقاطع رسومات DR مع المحور  $\log V$ ، تحسب  $\log V_0$  ومن ثم  $V_0$  الموضحة في الجدول (2)، ويظهر في العمود الأخير من الجدول (2) نسبة المسام الدقيقة في العينات  $V_0 / V_p$ ، وتشكل المسام الدقيقة (% 20-25) من قيمة المسام الكلية. وتظهر في الجدول (2) قيم الطاقة المميزة للامتزاز  $E_0$  حيث تقع في المجال  $11.6-16.37$  kJ/mol هي مميزة للامتزاز الفيزيائي، وتكون قيم  $L$  في المجال  $10.08-12.96$  Å.

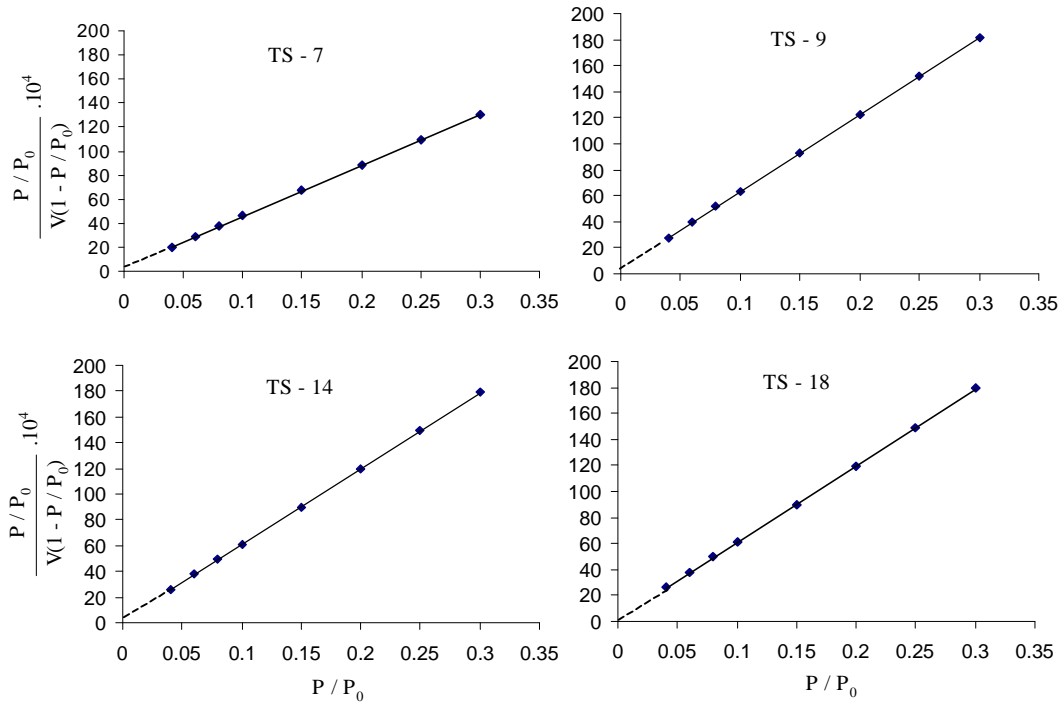
تم تحديد توزع المسام في العينات وذلك من تحليل البيانات الامتزازية لفرع المسح من أجل  $P/P_0 = 0.95-0.30$  وفق طريقة BJH [10] والتي تعتمد على علاقة كلفن في حساب نصف قطر المسام  $r_p$  والحجم الممتز عند ضغوط نسبية  $P/P_0$  وبالآتي فإن توزع حجم المسام يمثل بالمنحنى  $dV / dr_p$  بوحدة  $\text{ml} / \text{g} / \text{Å}$  وذلك بتابعة  $r_p(\text{Å})$  والذي يعطي نهايات عظمى توافق أنصاف أقطار المسام الغالبة. نلاحظ من الشكل (6) أن منحنيات توزع حجم المسام لجميع العينات تظهر قمة مرتفعة عند  $r_p=38\text{Å}$  مما يعني أن عدد المسام الانتقالية وحجمها يكونان كبيرين، وتظهر العينة TS-9 وبخلاف العينات الأخرى قمة عريضة عند  $r_p=80-90\text{Å}$  ولكن هذه القمة منخفضة، وبالآتي فإن هذه العينة تحتوي على مسام ذات قطر كبير ولكن نسبتها قليلة جداً. يلاحظ أن منحنيات توزع حجم المسام تظهر بداية قمة عند أقطار المسام المنخفضة مما يؤكد وجود نسبة من المسامية الدقيقة.

يجب التنويه إلى أن دراسة العينات السابقة بواسطة انعراج الأشعة السينية، والتحليل النفاذ الحراري [3] قد بينت أن هذه العينات تحتوي على بنية زيوليتية ذات قطر مسام حوالي  $3\text{Å}$  والذي لا يظهر في دراستنا هذه، ويعود السبب إلى أن الأزوت المستخدم في عملية الامتزاز لا يستطيع الدخول إلى هذه المسامات، وقد يكون بسبب الإعاقة أو وجود تضيقات في مدخل المسام، ولذلك لا بد من استخدام مادة ممتزة أخرى وذلك لمحاولة الكشف عن هذه المسامات، وهذا ما سنقوم به في دراسة لاحقة.

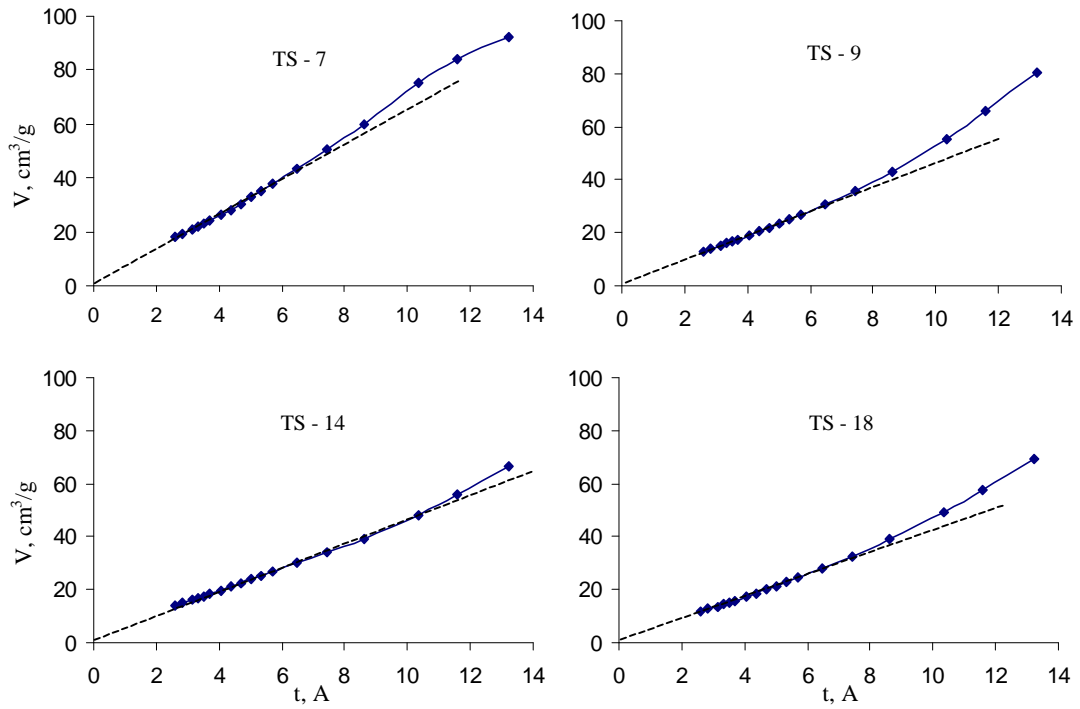
من خلال النتائج التي حصلنا عليها أثناء دراسة الخامات الطبيعية السورية الحاملة للزيوليت نرى أن هذه الخامات تتمتع بسطح نوعي يمكن الاستفادة منه في عمليات مختلفة، وأن العينات تحتوي على مسامات مختلفة، وحيث تكون الغالبة من النوع ميزو، وتحتوي على نسبة من المسام الدقيقة وهذا يمكن الاستفادة منه في عمليات الحفز الكيميائي غير المتجانس، وفي عمليات الفصل والتنقية. ولا بد في المستقبل من متابعة الدراسات الإضافية حول الخواص الحمضية-الأساسية والفعالية الحفزية لهذه الخامات.



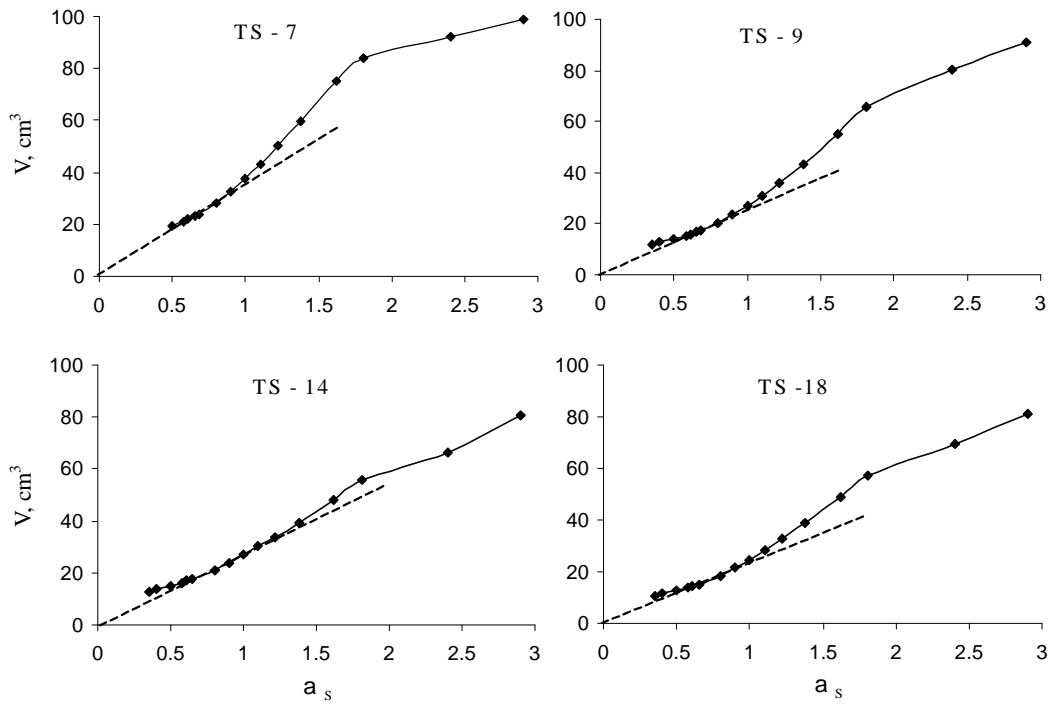
الشكل (1): منحنيات امتزاز - مج النتروجين عند الدرجة 77 K.



الشكل (2): رسومات BET الخطية لامتماز النتروجين عند الدرجة 77 K.

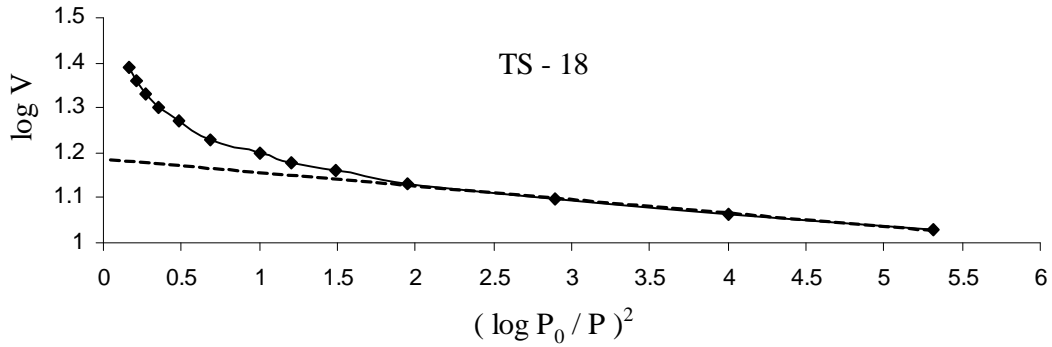
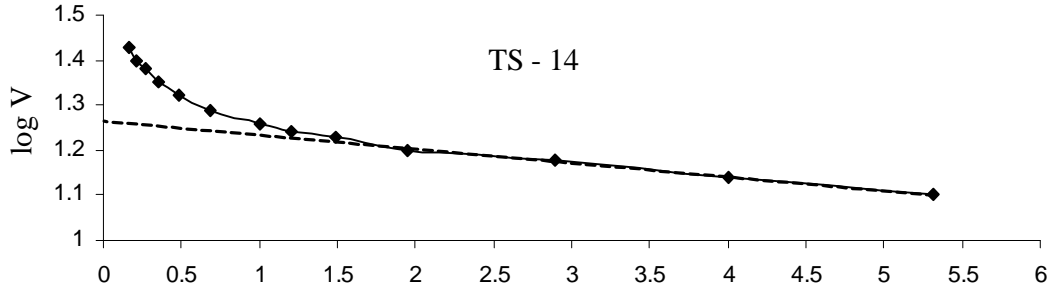
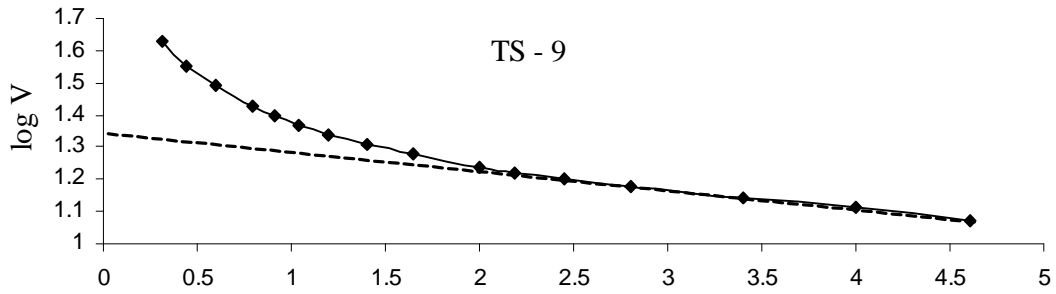
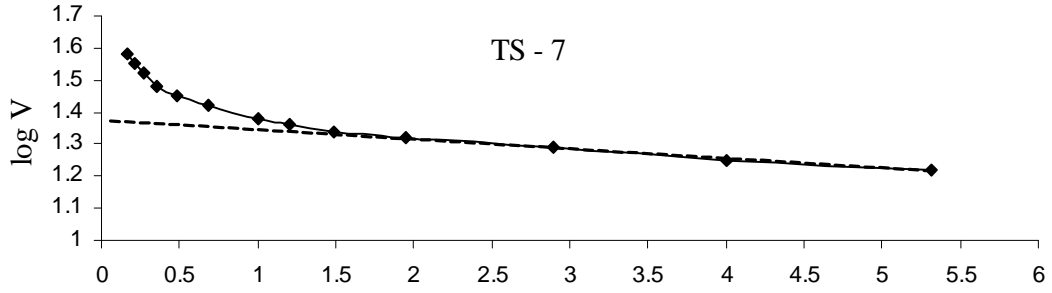


الشكل (3): رسومات  $V - t$  للعينات المدروسة

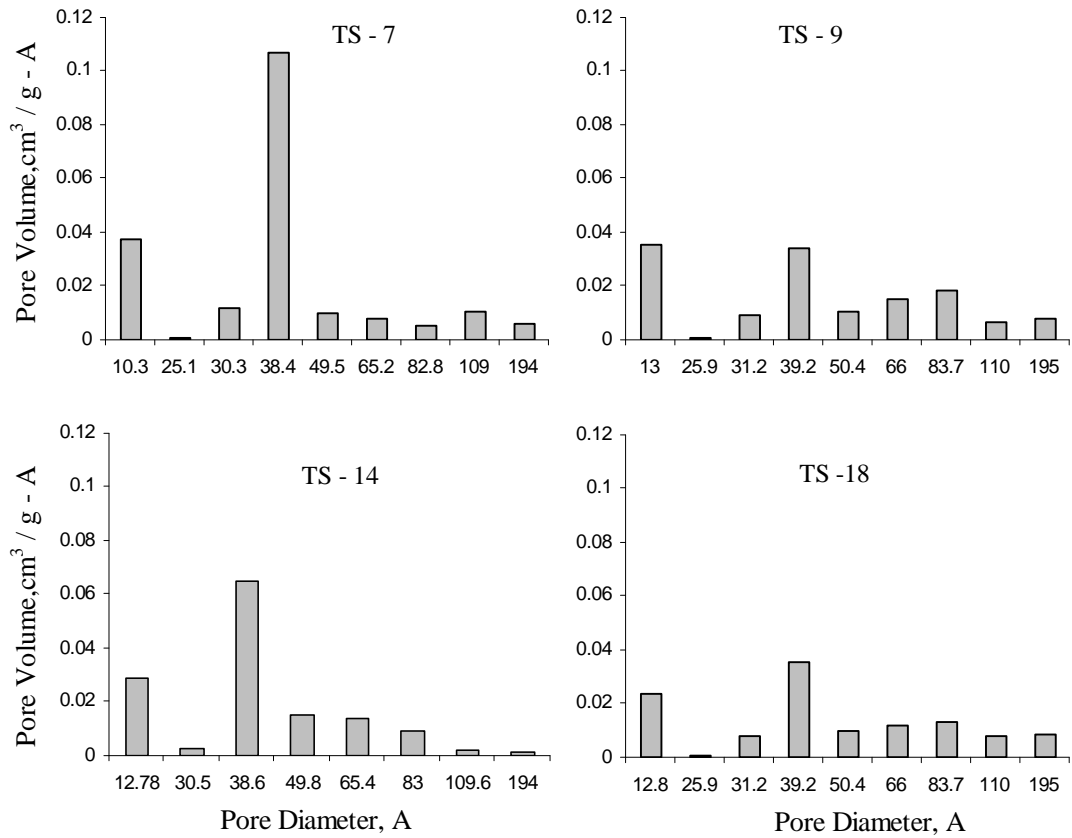


الشكل (4): رسومات  $V - a_s$  للعينات المدروسة





الشكل (5): رسومات DR للعينات المدروسة



الشكل (6): منحنيات توزيع المسام للعينات المدروسة

## المراجع:

.....

- [1]. DONALD W. BRECK, 1974, Zeolite Molecular Sieves.
- [2]. EASTWOOD S.C., DREWR., HORTZELL F.D., 1962, Oil Gas.j.,60,152.
- [3]. ROMIE.A., RAHEB.I., 2003, A Quantities Study of the Samples of Syrian Zeolite. (under pub.)
- [4]. BRUNAUERS., DEMMING L.S., DEMMING W.S., and TELLER., 1940, J.Am.Chem.Soc. V.62, P.1723-1732
- [5]. BRUNAUERS., EMMETT P.H., and TELLER E., 1938, J.Am. Chem. Soc., V.60, P.309-319.
- [6]. GREEGG S.J., SING K.S., 1984, Adsorption, Surface Area and Porosity, P. 106-110 (in Russian).
- [7]. DE-BOER J.H., and VLEESKENS J.M., 1958, Proc. Konin. Nederlandse Akad., V.61B, 85.
- [8]. GREEGG S.J., SING K.S., 1984, Adsorption, Surface Area and Porosity., P. 232-240.
- [9]. SUZUKI M., 1991., Water Sci. Tech., V.23, P.1649.
- [10]. BARRETT E.P., JOYNER L.G., and HALENDA P.P., 1951, J.Am.Chem. Soc. V.73, P.373.
- [11]. GGREEGG S.J. and SING K.S.W., 1967., `Adsorption, Surface Area and Porosity, Acad.Press, p.195-231.
- [12]. LIPPENS B.C., LINSEN B.G. and DE-BOER J.H., 1964., J. atalysis,vol.3,p.32-37., 1965., J.Catalysis,vol.4, p.319-323.