

## تحضير بنية زيوليتية ودراسة تأثير المعالجة الحرارية في البنية المسامية

الدكتور ابراهيم راهب\*

(تاريخ الإيداع 13 / 3 / 2007. قُبل للنشر في 29/4/2007)

### □ الملخص □

حضرنّا بنية زيوليتية باستخدام سيليكات الصوديوم كمصدر للسليكا، و نترات الألمنيوم كمصدر للألومينا. استخدمنا مركب إيتوكسيلات الكحول كعامل موجه للبنية (SDA). تمت عملية التحضير بالمعالجة الهيدروحرارية للمزيج التفاعلي في مفاعل خاص عند الدرجة  $200^{\circ}\text{C}$ ، ولمدة أربع ساعات. أعطيت العينة الناتجة الرمز Z-1، وولجت هذه العينة حرارياً عند الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$  وأعطيت الرمز Z-1(500). أجرينا مقارنة بين خواص البنية المسامية لهاتين العينتين مع عينتين متشابهتين من حيث التركيب، ولكن إحداهما لم تخضع للمعالجة الهيدروحرارية Z-2، والأخرى هي نفسها العينة Z-2 ولكنها معالجة حرارياً عند الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$ . درست العينات الناتجة باستخدام تقانة الامتزاز الحجمي لغاز الآزوت عند الدرجة 77K لتحديد خواص البنية النسيجية، وتقانة التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الوزني TG-DTA. وجدنا اختلافاً واضحاً بين خواص البنية المسامية للعينات الناتجة. تؤثر المعالجة الهيدروحرارية بشكل مباشر على البنية المسامية، وتعود إلى مساحة سطحية نوعية كبيرة ( $225\text{ m}^2/\text{g}$ ). تبين منحنيات التحليل الحراري التفاضلي آثاراً حرارية مختلفة، وتبدي العينات ثباتاً حرارياً كبيراً.

كلمات مفتاحية: زيوليت، معالجة هيدروحرارية، الامتزاز، التحليل الحراري التفاضلي.

## Preparation of Zeolitic Structure and a Study of the Influence of the Thermal Treatment in the Porosity Structure

Dr. Ibrahim Raheb \*

(Received 13 / 3 / 2006. Accepted 29/4/2007)

### □ ABSTRACT □

We prepared a zeolitic structure, using sodium silicate as a source of silica, and aluminum nitrate as a source of alumina. We used the alcohol ethxylate compound as structure-directing agent (SDA). The hydrothermal treatment method was used for reaction mixture in special reactor at 200<sup>0</sup>C for 4h.

The produced sample after hydrothermal treatment (Z-1) was treated at 500<sup>0</sup>C and symbolized as Z-1(500). These two samples had been compared with two other samples. The first Z-2 has the same composition of Z-1, but without hydrothermal treatment. This sample was treated at 500<sup>0</sup>C and symbolized as Z-2(500).

The texture properties of the prepared samples were studied by absorption of N<sub>2</sub> at 77K. The thermal effects on Z-1 and Z-2 samples were studied by DTA-TG technique.

We found a clear difference in the porosity structure properties of the samples. The hydrothermal treatment has a direct influence in the porosity. This treatment gives a high specific surface area (225m<sup>2</sup>/g).

The DTA-TG analysis shows different thermal effects. The structures show a high thermal stability.

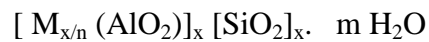
**Key words: Zeolite, Hydrothermal treatment, Adsorption, DTA.**

مقدمة:

\*Professor, Department of Chemical, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

يعتبر تحضير المواد المسامية الصلبة من التحديات الأساسية التي تواجه العاملين في مجال كيمياء السطوح والحفز. تستقطب هذه المواد اهتمام الكثير من الباحثين في مختلف أنحاء العالم لما لها من أهمية في مجالات تطبيقية كثيرة. يجب أن تمتلك هذه المواد ثباتاً كيميائياً وحرارياً عاليين، ويجب أن تتمتع بمساحة سطحية نوعية كبيرة وتوزعاً في حجم المسامات. يتم تصنيف هذه المواد حسب تركيبها وأبعاد المسامات وفقاً لتوصيات الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC [1].

تستخدم المواد المسامية على نطاق واسع في مجال الحفز الكيميائي، وفي عمليات الفصل والتنقية [2]. تعتبر الزيوليتات من المركبات الصلبة الهامة في الوقت الحاضر، والتي تحوي على مسامات مختلفة، ويمكن أن تكون الزيوليتات ذات منشأ طبيعي، ويمكن تصنيعها مخبرياً، وتواجه عملية تحضير الزيوليتات الصناعية تحديات وتعقيدات كثيرة. تتألف الزيوليتات بشكل أساسي من الألومينوسيليكات، ولها الصيغة العامة الآتية [3].



حيث  $M$  هو أحد العناصر القلوية أو القلوية الترابية،  $n$  تكافؤ العنصر

تحضر الزيوليتات وفق بنى محددة (من حيث التركيب ونوع المسامات)، وذلك من أجل استخدامها في تطبيقات معينة. تتألف عملية التحضير من مراحل عدة: بداية تحضير محلول هلامي متجانس من مركبات العناصر المشكلة للبنية الزيوليتية، ثم تضاف مادة عضوية موجهة للبنية (SDA) إلى مزيج التفاعل، ومن ثم تجرى المعالجة الهيدروحرارية للمزيج الناتج في مفاعل خاص عند درجة حرارة معينة. تمتلك الزيوليتات خواص امتزازية انتقائية، وتستطيع فصل مكون ما من مزيج استناداً إلى حجمه الجزيئي وشكله الفراغي وطبيعته الكيميائية [4].

تمتلك الزيوليتات شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد تتألف من رباعيات الوجوه  $SiO_4$ ،  $AlO_4$  المرتبط بعضها مع بعض عن طريق رؤوسها بواسطة جسور أوكسجينية [5]. يمتلك رباعي الوجوه  $AlO_4$  في البنية الزيوليتية شحنة سالبة، والتي يمكن تعديلها بشوارد العناصر القلوية أو القلوية الترابية. تحتوي البنية الزيوليتية على قنوات وفجوات تكون مشغولة بالشوارد الموجبة وجزيئات الماء. تكون الشوارد الموجبة سهلة الحركة، ويمكن استبدالها بشوارد أخرى، ومن هنا تأتي أهمية استخدام الزيوليتات كمبادلات شاردية. أما جزيئات الماء فيمكن أن تغادر المسامات في أثناء عملية التسخين، ويمكن أن تعود إليها، أي تكون هذه العملية عكوسة، وهذا يبين أهمية الزيوليتات في عمليات التجفيف.

تأتي أهمية الزيوليتات الصناعية من إمكانية التحكم بتحضير بنى محددة بهدف استخدامها في مجال معين. بدأت أولى المحاولات لتصنيع الزيوليتات من قبل بارير [6]، وذلك بمزج محاليل السيليكات والألومينات وتسخينها. تطورت عمليات التصنيع عن طريق تغيير العناصر الأساسية وإضافة مركبات عضوية أمينية كعامل موجه للبنية (Structure-directing Agent (SDA)، والتي تؤثر بشكل مباشر على نوع وشكل المسامات الناتجة. يسخن مزيج التفاعل في مفاعل خاص معزول حرارياً، وذلك في مجال درجات حرارة  $100-250^{\circ}C$ ، ويختلف زمن التبلور حسب نوع البنية المحضرة [7,6].

تستخدم الأسس العضوية عادة كعامل موجه للبنية، مثل أملاح الأمونيوم الرباعية، أو الأمينات بشكل عام، وتعطي هذه المركبات زيوليتات ذات مسامات دقيقة ومتوسطة. يمكن استخدام مركبات أخرى مثل المواد الفعالة سطحياً كبيرة الحجم، وتعطي زيوليتات ذات مسامات انتقالية [9,8].

قام الباحثون في مركز أبحاث النفط في الولايات المتحدة منذ عام 1992 باصطناع زيوليتات تتراوح أقطارها بين  $15-100\text{Å}$ ، وذلك باستخدام أملاح الأمونيوم الرباعية طويلة السلسلة مثل  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  حيث  $n = 6-16$  [10].

يمكن الحصول على بني زيوليتية مختلفة، وذلك باستبدال أحد العناصر المشكلة للبنية أو كليهما معاً، أو إضافة عنصر أو أكثر إلى البنية. درست عملية اصطناع زيوليت فوسفات الألمنيوم معتدل الشحنة [11]، كما يمكن الحصول على بنية ذات شحنة موجبة، والحصول على بنية تحوي Si فقط كما في حالة الزيوليت ZSM-5 [12]. تعتمد الدراسات الحالية في مجال تصنيع الزيوليتات على تعيين الشروط الأمثل للحصول على بني زيوليتية معينة تتمتع بخواص معينة تؤهلها للاستخدام في مجال تطبيقي محدد [13,14]. تدرس جميع العوامل المؤثرة على عملية الاصطناع، إما بتغيير نسب العناصر الأساسية أو استخدام مصادر مختلفة لهذه العناصر، أو تغيير كمية ونوع العامل الموجه للبنية أو قيمة pH الوسط، أو درجة وزمن المعالجة الهيدروحرارية [15].

## هدف البحث وأهميته:

يهدف البحث إلى اصطناع بنية زيوليتية مؤلفة من سيليكات الألمنيوم، باستخدام مركب إيتوكسيلات الكحول كعامل موجه للبنية، و تأثير المعالجة الهيدروحرارية على البنية المسامية، ومن ثم دراسة تأثير المعالجة الحرارية على البنية المسامية، وذلك باستخدام تقنية الامتزاز الحجمي لغاز الأزوت عند الدرجة 77 K، واستخدام تقنية التحليل الحراري التفاضلي (TG-DTA). تكمن أهمية هذا البحث في استخدام الزيوليتات الصناعية في مجالات تطبيقية عدة مثل عمليات الفصل والتنقية، وعمليات التكسير الحفزي... الخ.

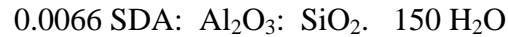
## القسم العملي:

استخدمنا مركب ميتا سيليكات الصوديوم المائية  $3\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{NaSiO}_3$  مصدراً للسيليكا، ونترات الألمنيوم  $9\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  مصدراً للألومينا، وعاملاً موجهاً للبنية SDA وهو مركب إيتوكسيلات الكحول  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  حيث  $n=16-18$ . حضرنا مزيج التفاعل وفق ما يلي:

1- محلول سيليكات الصوديوم 4.17g من السيليكات في 15ml من الماء المقطر.

2- محلول نترات الألمنيوم يحوي 25.4g من النترات في 25ml من الماء المقطر.

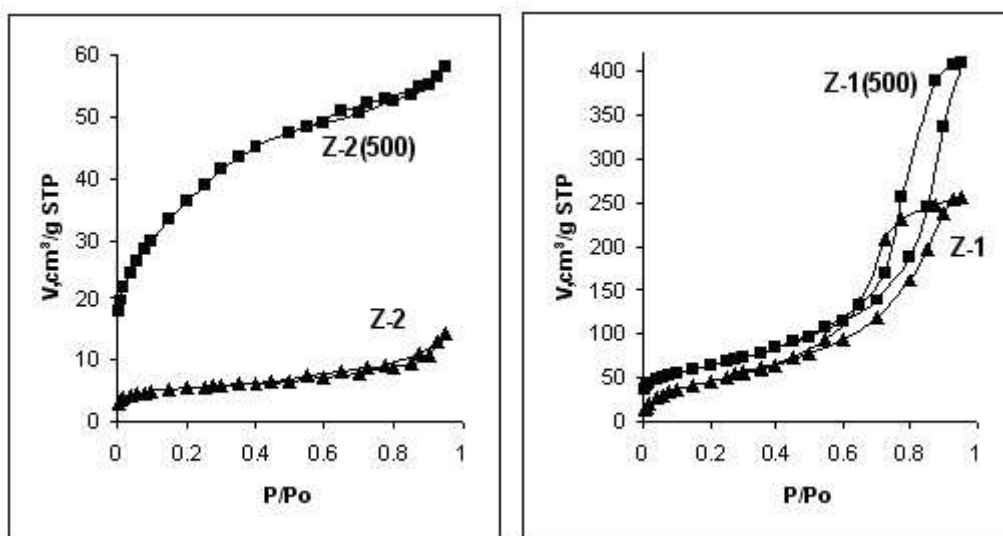
أضفنا المحلول (1) إلى المحلول (2) مع التحريك البطيء والمستمر لمدة نصف ساعة حتى الحصول على محلول هلامي متجانس، ثم أضفنا إلى هذا المزيج محلولاً يحوي 4.95g من إيتوكسيلات الكحول في 5ml من الماء المقطر و 2ml من الإيتانول، مع استمرار التحريك البطيء. كانت النسب المولية في المزيج كالتالي:



قسمنا المزيج الناتج إلى قسمين، وضعنا القسم الأول في مفاعل خاص مؤلف من كأس من التيفلون ذا غطاء محكم، وهذا الكأس يوضع في وعاء من الستانلس ستيل ويغلق بإحكام. وضعنا المفاعل في فرن حراري عند الدرجة  $200^\circ\text{C}$  لمدة أربع ساعات. أخرج بعدها وتم تبريده، وأخرج الناتج ورشح وغسل بالماء المقطر وجفف عند الدرجة  $105^\circ\text{C}$ . وضع هذا الناتج في زجاجة مصنفة وأعطيت هذه العينة الرمز Z-1. أخذنا كمية من هذه العينة وعالجناها حرارياً في فرن ترميد بوجود الهواء عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين، وأعطيت هذه العينة الرمز Z-1(500). القسم الثاني من المزيج الابتدائي وضع في وعاء زجاجي مغلق وترك لمدة 24 ساعة، ثم رشحناه وغسلناه بالماء المقطر وجففناه عند الدرجة  $105^\circ\text{C}$ ، وأعطيت هذه العينة الرمز Z-2. أخذنا كمية من هذه العينة وعالجناها حرارياً في فرن ترميد كما ذكر سابقاً، وأعطيت الرمز Z-2(500).

حددت خواص البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية وحجم المسام الكلي والدقيقة وأنصاف الأقطار المتوسطة) وتوزع حجم المسامات من تحليل بيانات امتزاز النيتروجين عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini صناعة أمريكية، وذلك بعد تفريغ العينات عند الدرجة 250<sup>0</sup>C باستخدام مفرغة ملحقة بالجهاز، فرغت العينات لمدة 8 ساعات. استخدمنا أيضاً تقانة التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA لدراسة التغيرات البنيوية والطورية الحاصلة، وذلك باستخدام جهاز من نوع Labsys من إنتاج شركة SETARAM الفرنسية. استخدمنا بوتقة من البلاتين وضعت فيها العينة، وضعنا برنامج حراري للتسخين بمعدل 10<sup>0</sup> C/min مع غاز خامل من الأرجون.

## النتائج والمناقشة:



الشكل(1): يبين منحنيات الامتزاز للعينات المحضرة

يبين الشكل(1) منحنيات امتزاز النيتروجين عند الدرجة 77K على العينات الناتجة، ونلاحظ من هذا الشكل أن منحنيات الامتزاز للعينات Z-2, Z-1(500), Z-1 تنتمي إلى النوع IV حسب تصنيف سينغ وزملائه [16]. تتميز هذه المنحنيات بوجود أنشودة تخلفية ناتجة عن حدوث التكاثر الشعري في المسامات الانتقالية، وتتعلق هذه الانشودة عند قيمة الضغط النسبي 0.4 ~. يشير شكل الانشودة التخلفية إلى وجود تنوع في نوع وشكل المسامات الناتجة، والتي يمكن أن تكون على شكل زجاجة حبر أو كهوف شبه كروية وفجوات [17].

نلاحظ من خلال منحنى الامتزاز للعينة Z-1 أن كمية المادة الممتزة تصل إلى قيمة 250cm<sup>3</sup>/g STP وهي كبيرة مقارنة مع العينة Z-2 حيث تبلغ 14cm<sup>3</sup>/g STP فقط، ويشير ذلك إلى تأثير المعالجة الهيدروحرارية. يظهر تأثير المعالجة الحرارية أيضاً من خلال منحنى الامتزاز للعينة Z-1(500)، ونلاحظ اختلاف شكل الانشودة التخلفية عن العينة Z-1، وبالتالي الاختلاف في نوع وشكل المسامات الناتجة. كما ازدادت الكمية الممتزة بشكل واضح لتصل إلى حوالي 400cm<sup>3</sup>/g STP، وبالتالي هناك ازدياد واضح في حجم المسامات الكلية. أما بالنسبة للعينة Z-2(500) فنلاحظ أن منحنى الامتزاز قد اختلف عن منحنى الامتزاز للعينة Z-2، وأصبح بين النموذجين II,I مع تطور واضح في ركة المنحنى ووجود أنشودة تخلفية طويلة وضيقة، وبالتالي وجود نسبة عالية من المسامات الدقيقة.

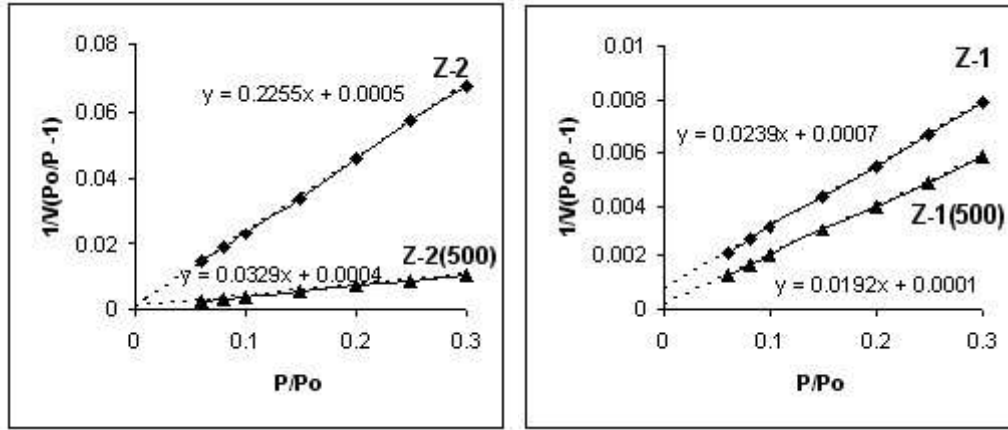
حسبنا المساحة السطحية النوعية للعينات وذلك من معطيات البيانات الامتزازية باستخدام الشكل الخطي لعلاقة

[18] BET:

$$\frac{1}{V(P_0/P-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} P/P_0 \quad (1)$$

حيث تمثل  $V$  حجم الغاز الممتز عند الشروط النظامية (ccSTP)،  $V_m$  سعة الطبقة الأحادية،  $C$  ثابت

.BET



الشكل(2): يبين رسومات BET الخطية للعينات المحضرة

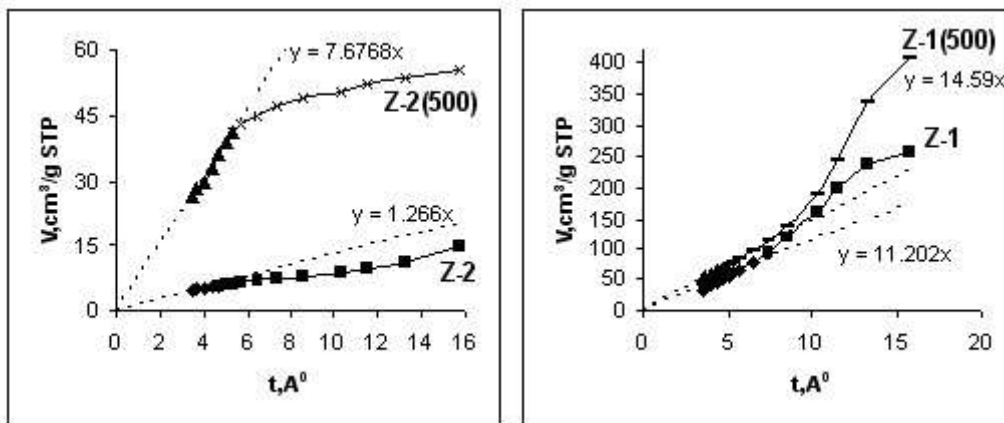
يبين الشكل (2) رسومات BET الخطية لجميع العينات، ونلاحظ من هذا الشكل أن الرسومات خطية في مجال تطبيق علاقة BET ( $P/P_0 = 0.05-0.3$ ). استخدمنا هذه الرسومات لحساب قيمة كل من  $C$  و  $V_m$  وذلك من تعيين قيمتي التقاطع والميل، وتستخدم قيمة  $V_m$  لحساب المساحة السطحية النوعية بوحدة  $m^2/g$  من العلاقة:

$$S_{BET} = (V_m / 22414) \cdot N \cdot A_0 \cdot 10^{-20} = 4.37 V_m \quad (2)$$

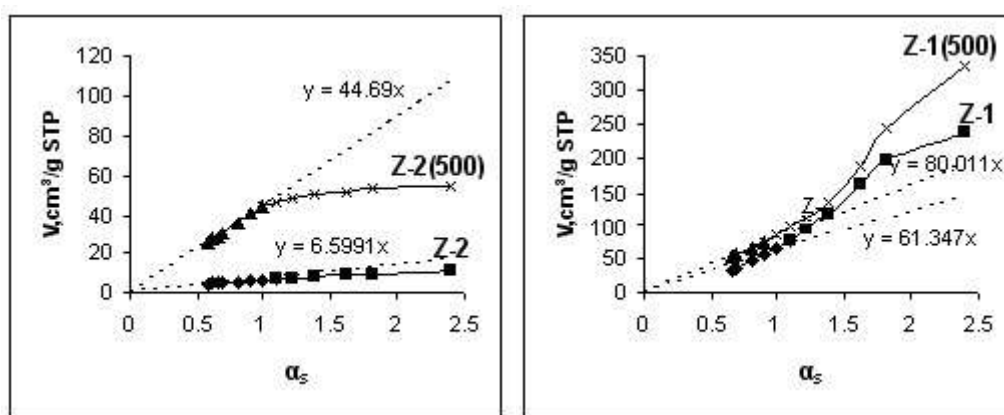
حيث تمثل  $N$  عدد أفوكادرو،  $A_0$  سطح مقطع جزيئة النتروجين الممتزة ويساوي  $16.27 \text{ \AA}^2$  [16].

الامتزاز الفيزيائي على السطوح الصلبة من الظواهر المعقدة، وفيه كثير من التداخلات، وللحصول على نتائج أكثر دقة لقيمة السطح النوعي، استخدمنا طرائق مختلفة في الأسس النظرية والتي تعرف بطرائق المناحي القياسية، ومنها طريقة t-method والتي تعتمد على تعيين سماكة الطبقة الممتزة الإحصائية  $t$ ، وطريقة المنحني القياسي المختزل، والتي تدعى بطريقة  $\alpha_s$  [19].

يبين الشكل (3) رسومات  $V-t$  الناتجة، ويبين الشكل (4) رسومات ( $V - \alpha_s$ ) للعينات المحضرة. نلاحظ من خلال هذه المنحنيات أن العينة Z-1 تبدي انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى وذلك في المجال  $t \geq 7$  و  $\alpha_s \geq 0.95$ ، ويدل ذلك على احتواء العينة على المسامات الانتقالية بشكل أساسي. بينما تبدي العينة Z-2 انحرافاً عن الخطية نحو الأسفل في المجال  $t \geq 6$  و  $\alpha_s \geq 0.95$ ، وتبدي العينة Z-1(500) انحرافاً نحو الأعلى أيضاً، لكن نلاحظ من خلال منحني  $\alpha_s$  للعينة Z-2(500) أن الانحراف يكون واضحاً نحو الأسفل، ما يدل على وجود نسبة عالية من المسامات الدقيقة، وهذا ما لاحظناه من خلال تغير شكل منحني الامتزاز لهذه العينة.



الشكل (3): يبين منحنيات (V-t) للعينات المحضرة



الشكل (4): يبين منحنيات  $\alpha_s$  للعينات المحضرة

حسبنا المساحة السطحية النوعية وفق طريقتي  $t$  و  $\alpha_s$  باستخدام العلاقتين:

$$S_t = 15.47 \, dV/dt \quad (3)$$

$$S_\alpha = 2.89 \, dV / d\alpha \quad (4)$$

يبين الجدول (1) قيم المساحة السطحية النوعية المحسوبة وفق الطرائق المختلفة، وقيمة ثابت BET.

الجدول (1): قيم المساحة السطحية النوعية وثابت BET للعينات المحضرة

Sample	$S_{BET}$ $m^2/g$	$S_t$ $m^2/g$	$S_\alpha$ $m^2/g$	C
Z-1	177.6	173.3	177.3	35
Z-1(500)	226.4	225.7	232.4	193
Z-2	19.4	19.5	19.1	451
Z-2(500)	131.2	125.8	129	83

يظهر من خلال هذا الجدول أن هناك تقارباً في قيم المساحة السطحية النوعية المحسوبة وفق الطرائق المختلفة. نلاحظ أن العينة Z-1 تمتلك سطحاً نوعياً كبيراً مقارنة مع العينة Z-2 ويشير هذا إلى تأثير المعالجة الهيدروحرارية على المساحة السطحية.

يبين الجدول (1) أيضاً ازدياداً في قيمة السطح النوعي للعينة Z-1(500) بمقدار 30% عن قيمته للعينة Z-1، ما يشير إلى تأثير المعالجة الحرارية للعينة الزيوليتية الناتجة. نعتقد أن سبب ذلك هو عدم خروج المادة العضوية

المشكلة للبنية من المسامات بالرغم من أن تفرغ العينة عند الدرجة  $250^{\circ}\text{C}$  عند قياس السطح النوعي. لكن منحني DTA لهذه العينة، الشكل (7-b) يظهر أنه بعد الدرجة  $250^{\circ}\text{C}$  يوجد أثر حراري واضح، والذي ينتهي حوالي الدرجة  $420^{\circ}\text{C}$  ولذلك كانت معالجة العينة عند الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$ . يبدو أنه بعد هذه الدرجة تصبح المسام مفرغة بشكل جيد، ونلاحظ ذلك من ازدياد كمية المادة الممتزة، وازدياد قيمة السطح النوعي. نلاحظ من الجدول (1) الازدياد الكبير في قيمة السطح النوعي للعينة Z-2(500) مقارنة مع العينة Z-2 ويعود ذلك إلى تفكك المادة العضوية أثناء التسخين حتى الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$  وخروج نواتج التفكك على شكل غازات ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ )، الأمر الذي يؤدي إلى فتح مسامات جديدة ومعظمها من النوع الدقيق، ويظهر ذلك من تطوّر رتبة منحنى الامتزاز لهذه العينة.

حسبنا قيمة حجم المسام الكلي  $V_p$  بوحدة ml/g وذلك عن طريق تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي  $P/P_0 = 0.95$  إلى الحالة السائلة، ويعتبار أن كثافة النتروجين السائل تساوي  $0.808 \text{ g/cm}^3$  عند الدرجة 77 [16] K، وذلك بعد ضربه بالثابت  $15.47 \times 10^{-4}$ ، ومن ثم حسبنا نصف قطر المسام الوسطي  $\bar{r}$  الذي يعد من عوامل البنية المسامية الهامة، وذلك باستخدام العلاقة:

$$\bar{r} = (2V_p / S_{\text{BET}}) 10^3 \text{ nm} \quad (5)$$

لحساب حجم المسامات الدقيقة في العينات استخدمنا علاقة دوبينين - رادوشكيفيتش [20] الآتية:

$$\text{Log } V = \text{Log } V_0 - D \log (P/P_0)^2 \quad (6)$$

حيث تمثل  $V_0$  حجم المسامات الدقيقة،  $V$  حجم الغاز الممتز،  $D$  ثابت دوبينين، الذي يرتبط مع الطاقة المميزة للامتزاز بالعلاقة:

$$E_0 = 2.8574 / (D)^{1/2} \quad (7)$$

ومن ثم حسبنا عرض المسام من العلاقة التجريبية الآتية [21]:

$$L = 16.5 / E_0 \quad (8)$$

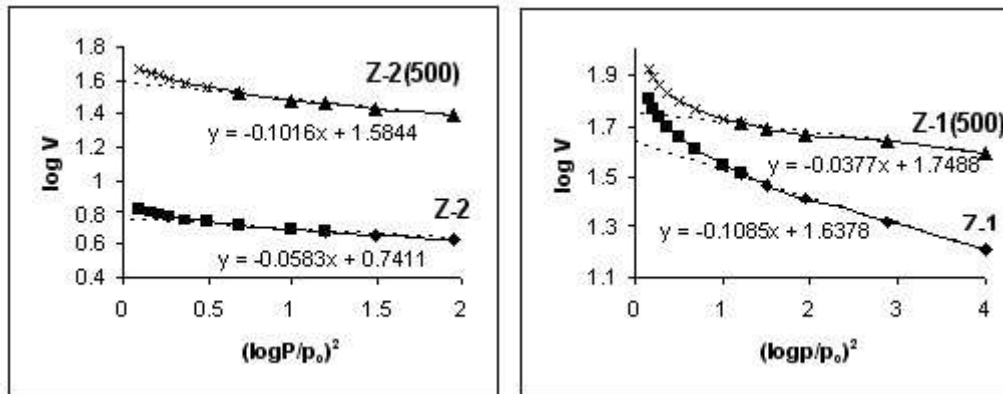
وبيين الجدول (2) عوامل البنية المسامية للعينات المحضرة.

الجدول(2): عوامل البنية المسامية للعينات المحضرة

Sample	$V_p$ ml/g	$V_0$ ml/g	$\bar{r}$ nm	L nm	D	$E_0$ kJ/mol	$V_0/V$ %
Z-1	0.3971	0.0671	4.47	2.38	0.1085	6.93	16.7
Z-1(500)	0.6312	0.0878	5.57	1.14	0.0392	14.4	13.9
Z-2	0.0225	0.0082	2.32	1.57	0.0477	10.5	36.4
Z-2(500)	0.0896	0.059	1.36	-	0.101	9.0	66

يبين الشكل(5) المنحنيات وفق علاقة DR أي رسم  $\log V$  بدلالة  $(\log P/P_0)^2$ . نلاحظ من خلال هذه المنحنيات أن المجال الخطي يقع في مجال الضغوط النسبية المنخفضة حتى  $0.08 \sim$  للعينات Z-1 و Z-1(500)، ثم يبدأ بعد ذلك بالانحراف نحو الأعلى، مما يدل على احتواء العينات على مسامات انتقالية، أما للعينات Z- و Z-2(500) فيصل المجال الخطي حتى الضغوط النسبية  $0.2 \sim$  ونلاحظ أن رسومات DR لهذه العينات أقل انحرافاً عن الخطية من العينات Z-1 و Z-1(500) نتيجة النسبة العالية للمسامات الدقيقة فيها، الجدول(2). حسبنا من خلال هذه المنحنيات قيمة  $V_0$  و  $D$  وذلك من الميل والتقاطع، ثم حسبنا نسبة المسامات الدقيقة في العينات وقيمة الطاقة المميزة للامتزاز  $E_0$ ، ويتبين من الجدول (2) أن قيمة الطاقة  $E_0$  تقع في مجال الامتزاز الفيزيائي، مما يدل على التأثيرات المتبادلة الضعيفة بين ماز-ممتز.





الشكل(5): يبين رسومات DR للعينات المحضرة

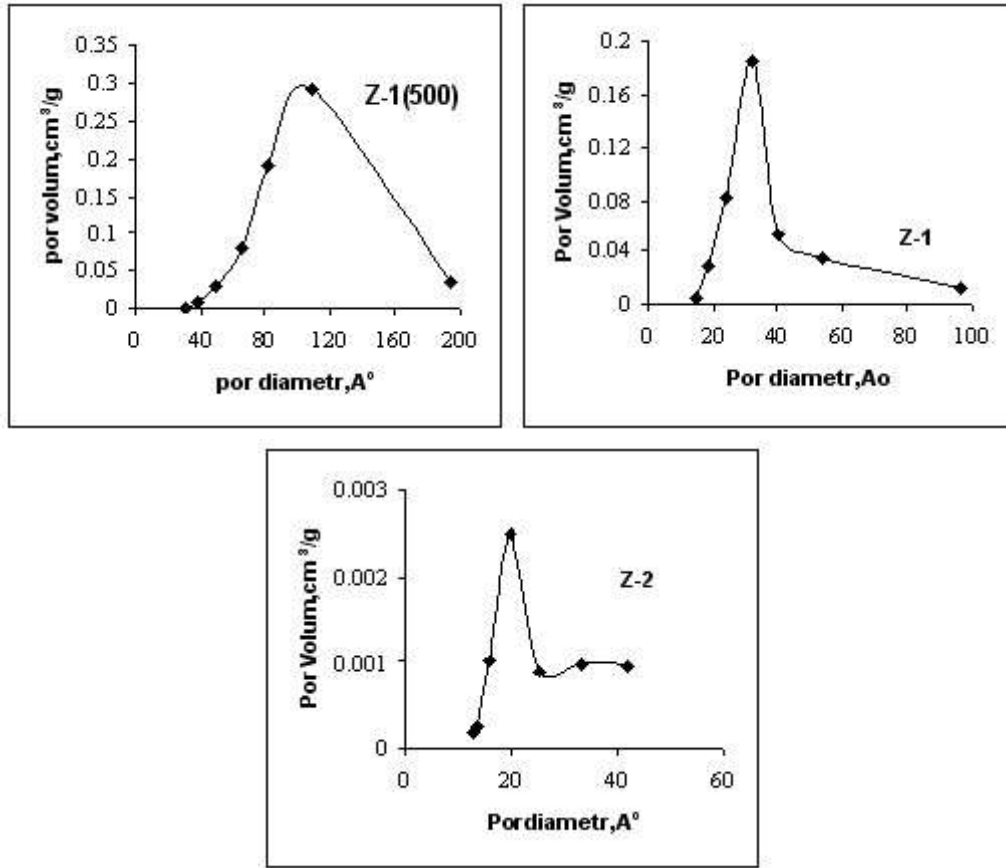
يبين الجدول (2) أن نصف قطر المسام للعينة Z-1 المعالجة هيدروحرارياً أكبر من قيمته للعينة Z-2 غير المعالجة هيدروحرارياً، ويعزى ذلك إلى وجود نسبة عالية من المسامات الانتقالية في العينة Z-1 الناتجة عن تأثير المادة الموجهة للبنية SDA في شروط المعالجة الهيدروحرارية، في تشكيل المسامات. إذ تتألف جزيئة SDA من سلسلة هيدروكربونية طويلة، تلتف حول بعضها في شروط المعالجة الهيدروحرارية وتشكل ميسيلا داخل مزيج التفاعل، وتحدث عملية تجمع للجسيمات المكونة للمزيج (سيليك، ألومينا) حول الأجزاء المحبة للماء من السلسلة العضوية المستخدمة، والذي يساهم بدوره في عملية بناء جدران المسامات في البنية الصلبة، ولكن هذه الآلية معقدة، ومازالت حتى الوقت الراهن غير واضحة بشكل كاف [10,22]. بينت الأبحاث الجارية في هذا المجال أن الأجزاء المنحلة في مزيج التفاعل تتجمع وتحدث عملية البلورة، والتي تتألف من عمليات التكتاف والبلمرة لهذه الأجزاء على السطح المتشكل [6] بينما العينة Z-2 التي لم تخضع للمعالجة الهيدروحرارية فكان سطحها النوعي وحجم مسامها صغيراً.

أما بالنسبة للعينة Z-1(500) الناتجة عن المعالجة الهيدروحرارية لمزيج التفاعل، ومن ثم المعالجة الحرارية عند الدرجة 500°C، فيزداد نصف قطر المسام الوسطي نتيجة المعالجة الحرارية، ويشير ذلك إلى توسع في حجم المسامات الكلي  $V_p$ ، ونلاحظ ازدياداً في كمية المادة الممتزة، الشكل(1). تشير منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA إلى أن المسامات عند درجة التفريغ 250°C أثناء إجراء عملية الامتزاز لا تتفرغ تماماً من جزيئات المادة الموجهة للبنية، ويتم التفريغ الكامل فوق الدرجة 450°C، ولذلك تزداد كمية المادة الممتزة داخل المسامات.

يكون حجم المسامات الكلي للعينة Z-2(500) أكبر من حجم المسامات للعينة Z-2، ونلاحظ ازدياداً كبيراً في نسبة المسامات الدقيقة لهذه العينة المعالجة حرارياً عند الدرجة 500°C لتصل إلى 66%، الجدول(2). يحدث تناقص في نصف قطر المسام الوسطي بشكل واضح، ويظهر الاختلاف الواضح في البنية المسامية لهاتين العينتين من خلال الاختلاف في شكل منحني الامتزاز، الشكل(1).

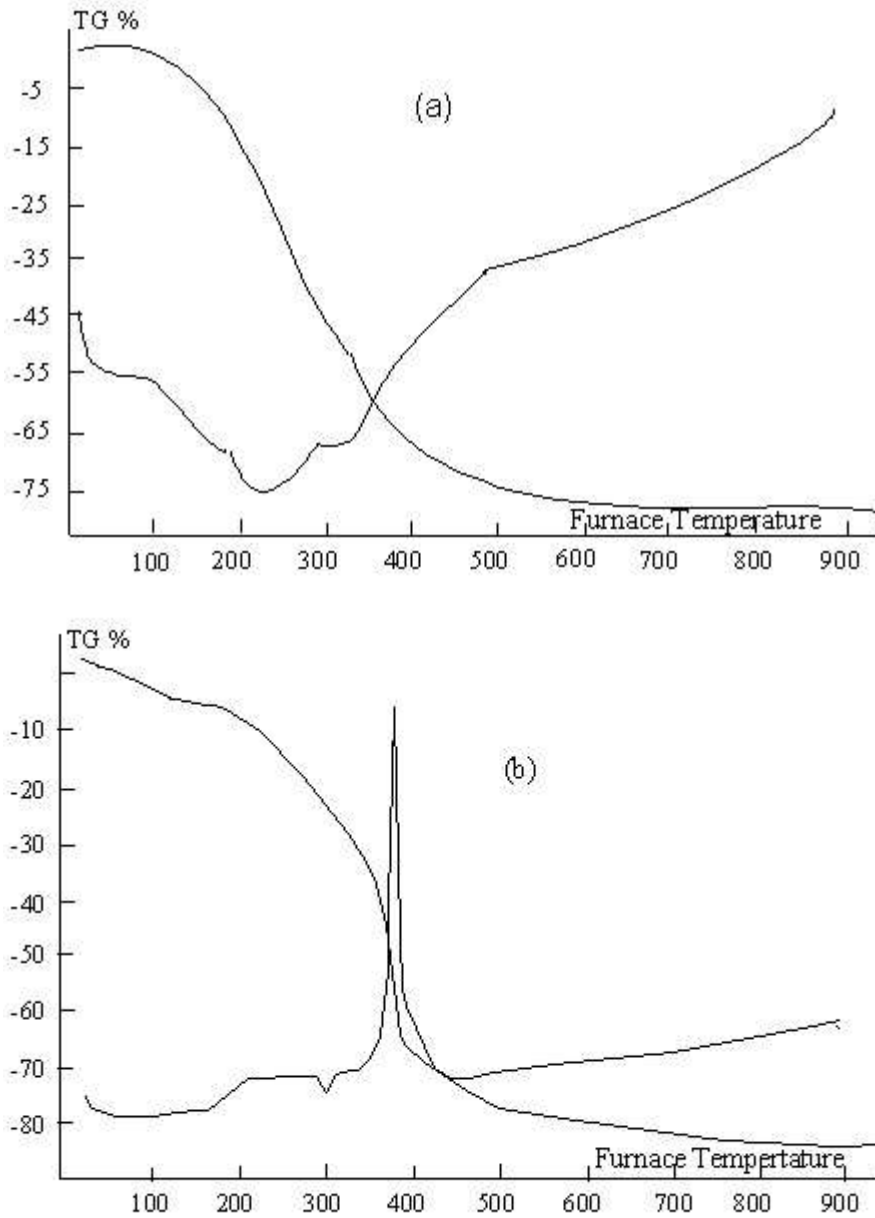
حددنا توزيع حجوم المسامات في العينات، وذلك من تحليل البيانات الامتزازية لفرع المح (Desorption)، وذلك في مجال الضغط النسبي  $P/P_0=0.3-0.95$  باستخدام طريقة BJH [23]، والتي تستند على علاقة كلفن في حساب نصف قطر المسام الوسطي والحجم الممتز عند ضغوط نسبية  $P/P_0$ . استنتجنا العينة Z-2(500) من هذه الحسابات لأن معظم المسامات فيها من النوع الدقيق، وباعتبار أن علاقة كلفن تطبق في حالة التكتاف الشعري التي تحدث في المسامات الانتقالية. يعطي المنحني الناتج لتوزيع حجوم المسامات نهايات عظمى توافق أنصاف أقطار المسامات الغالبة. نلاحظ من الشكل (6) أن منحني توزيع حجوم المسامات للعينة Z-1 يظهر قمة وحيدة مرتفعة وواضحة عند قيمة  $r \sim 3.2\text{nm}$  وذلك في مجال المسامات الانتقالية. أما منحني

التوزيع لحجم المسامات للعينه Z-2 فيظهر قمة واضحة في المجال  $r \sim 2.0\text{nm}$ ، والتي تقع على الحد الفاصل بين المسامات الدقيقة والانتقالية. أما العينه Z-1(500) فتظهر قمة عريضة لتوزع حجم المسام نهايتها العظمى عند  $r \sim 6\text{nm}$ .



الشكل(6): يبين منحنيات توزع حجم المسامات في العينات المحضرة

درسنا التغيرات الطورية باستخدام تقانة التحليل الحراري التفاضلي والوزني الحراري TG-DTA للعينتين Z-1 و Z-2. يبين الشكل (7) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي. نلاحظ من هذا الشكل أن منحنى TG للعينتين Z-1 و Z-2 متشابهاً، ونجد أن قيمة الفاقد الحراري وحتى حوالي الدرجة  $400^{\circ}\text{C}$  يشكل نسبة عالية، بينما نجد اختلافاً واضحاً في شكل منحنيات DTA للعينتين. يظهر على منحنى DTA للعينه Z-1، الشكل (7-b) أثراً ماصاً للحرارة في المجال الحراري  $100-150^{\circ}\text{C}$  والذي يعزى إلى فقد جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على العينه، ويظهر أثراً ثانياً ماصاً للحرارة حوالي الدرجة  $300^{\circ}\text{C}$  ويعزى إلى فقد مجموعات OH السطحية للماء الممتز كيميائياً. بينما يكون الأثر الحراري الرئيسي ناشراً للحرارة عند حوالي الدرجة  $375^{\circ}\text{C}$  وينتهي حوالي الدرجة  $450^{\circ}\text{C}$  مع قمة حادة عند الدرجة  $400^{\circ}\text{C}$ ، ونعتقد أن هذا الأثر يشير إلى أن جزيئات المادة المشكلة للبنية SAD تخضع لتغير في بنيتها ولم تستطع الخروج من المسامات أثناء تفرغ العينه عند الدرجة  $250^{\circ}\text{C}$  وتحت الضغط المنخفض. استناداً إلى منحنى التحليل الحراري التفاضلي لهذه العينه تمت



الشكل (7): يبين منحنيات TG-DTA للعينتين

Z-2 - (a)

Z-1- (b)

معالجتها حرارياً عند الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$ ، والذي أدى إلى تغير واضح في البنية المسامية لهذه العينة، وهذا ما نلاحظه من اختلاف منحنى الامتزاز لهذه العينة عن منحنى الامتزاز للعينة Z-1، وأيضاً من خلال تغير قيمة السطح النوعي وعوامل البنية المسامية الأخرى للعينتين Z-1، Z-1(500)، الجدول (2). يبين منحنى DTA للعينة Z-1، الشكل (7-b) أن البنية الزيوليتية تبقى ثابتة بعد الدرجة  $450^{\circ}\text{C}$ .

يبين منحنى TG-DTA للعينة Z-2، الشكل (7-a) أن هناك قيمة كبيرة للفاقد الحراري كما في حالة العينة Z-1 يصل إلى 75%، وهذا ما يبدو واضحاً من خلال منحنى TG لهذه العينة. يبدي منحنى DTA أثراً ماصاً للحرارة في

المجال  $100-150^{\circ}\text{C}$  والذي يعزى إلى فقدان جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً، أما الأثر الحراري الآخر الماص للحرارة عند حوالي الدرجة  $225^{\circ}\text{C}$  فيعزى إلى فقدان جزيئات الماء المرتبطة داخل المسامات، ويظهر أثراً آخر ماصاً للحرارة عند حوالي الدرجة  $350^{\circ}\text{C}$  والذي يشير إلى فقدان مجموعات OH السطحية.

### استنتاجات:

- تؤدي المعالجة الهيدروحرارية لمزيج التفاعل إلى الحصول على بنية مسامية محددة ومتطورة.
- تكون قيمة المساحة السطحية النوعية للبنية الزيوليتية أكبر بكثير من المساحة السطحية لنفس العينة غير المعالجة هيدروحرارياً.
- تختلف عوامل البنية المسامية للعينة الزيوليتية المحضرة بشكل واضح عن عوامل البنية لنفس العينة غير المعالجة هيدروحرارياً.
- تؤثر المعالجة الحرارية بوجود الهواء عند الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$  بشكل واضح على البنية المسامية للعينتين المعالجة وغير المعالجة هيدروحرارياً.
- هناك اختلاف واضح في شكل ونوع المسامات نتيجة تأثير المعالجة الهيدروحرارية.
- تبين منحنيات التحليل الحراري التفاضلي أن البنية الناتجة ثابتة حرارياً حتى مجال كبير لدرجات الحرارة يصل إلى  $900^{\circ}\text{C}$ .

### المراجع:

- [1]. SING, K, S, W; EVERETT, D, H; HAUL, R, A; MOSCOU, L; PIEROTTI, R, A; ROUQUEROL, J; SIEMIENIEWSKA, T. – *Pure and Applied Chem.* 1985, 57, 603.
- [2]. YING, J, Y. – *Mesoporous Molecular Sieves*, 1998, 117, 85.
- [3]. INTERRANTE, T, L; HAMPODEN-SMITH, M. - *J. C hemistry of Advanced Material, An Overview*, 1998, Willy-VCH.
- [4]. LUBOMIRA TOSHEVA. - *Zeolite Macrostructures, Licentiate Thesis*, 1999.
- [5]. BRECK, D, W. - *Zeolite Molecular Sieves*, Jhon Willy, New york, 1974, 4.
- [6]. BARRER, R, M. - *Hydrothermal chemistry of zeolite*, Academic press, London, 1982.
- [7]. ERICKE, R; KOSSLICK, H; LISCHKE, G; and RICHTER, M. - *Chemical Review*. 2000, 100, 2303.
- [8]. QIAO, Q, Z; YU, C, Z; ZHAO, X, Z. - *Control of ordered structure and morphology of large periodic mesoporous organosilicas by inorganic salt.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 91, 59-69.
- [9]. DOVIS, M, E; LOBO, R, F. - *Chem. Mater.* 1992, 4, 756.
- [10]. KREGE, C, T; LEONOWICZ, M, E; ROTH, W, J; VARTULI, J, C; BECK, J, S. - *Nature*, 1992, 359, 710.
- [11]. IBRAHIM RAHEB. - *Synthesis of Aluminophosphate Molecular Sieves  $\text{AlPO}_4-5$ .*, Ph.D Thesis, Moscow, 1991.
- [12]. ZHAO, X, S; FABING, SU; FINGFENG, YON. – *Templating method for preparation of porous structures*, *J. Material Chem.*, 2006, 16, 637-648.
- [13]. RYOO, R; JUM, S. - *J. Phys. Chem.* B101, 1997, 317.

- [14]. KIM, J, M; JUN, S; RYOO, R. - J. phys. chem. B103, 1999, 6200.
- [15]. DAS, D; TSAI, C, M; CHENG, S. - *Chem., Commun.*, 1999, 473.
- [16]. GREGG, S, J; SING, K, S, W.- *Adsorption, surface area and porosity*, Academic press, London, New York, 1984.
- [17]. DE-BOER, J, H and VLEESKENS, J, M.- Proc. Konin. Nederlandse Akad. 1985, 61B, 85.
- [18]. BRUNAUER, S; EMMET, P, H; and TELLER, E. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
- [19]. LIPPENNS, B, C; LINSEN, B, G; and DE-BOER, J, H.- *J. catalysis*, 1964,3, 32-37; 1965, 4, 319-323.
- [20]. GREGG, S, J; SING, K, S,W. - *Adsorption, surface area and porosity*, 1984, 232-240,2nd.,Acad.Press,London New York.
- [21]. SUZUKI, M. – *Water Sci. Tech.* 1991, 23, 1649.
- [22]. SZOSTOK, R. - *Molecular Sieves*, 2<sup>nd</sup> edn, Blackie, London, 1998.
- [23]. BARRETT, E, P; JOYNER, L, G; and HALENDA, P, P.- *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.