

تأثير التجسير بدعامة من بوليمير الألمنيوم على البنية المسامية للغضار الطبيعي (البيلون)

الدكتور إبراهيم راهب*

الدكتور محمد نورس حسون**

الدكتور حسام الدين قواص***

تاريخ الإيداع 28 / 6 / 2007. قبل للنشر في 13/12/2007

□ الملخص □

أجرينا الدراسة على عينة من الغضار الطبيعي (البيلون الحلبى) حيث أخذنا عينة من الغضار وغسلناها بالماء المقطر وأعطيت الرمز B-H₂O. أخذنا قسماً من هذه العينة وعالجناه بمحلول كلوريد الصوديوم (0.1N) وأعطى الرمز B-Na. عالجنا ثلاث كميات معلومة من العينة المعالجة بكلوريد الصوديوم، بمحلول من بوليمير الألمنيوم (Al₁₃)، بحيث تكون نسبة البوليمير 10-20-30 meq/g وأعطيت الرموز التالية: B-Na-Al-10، B-Na-Al-20، B-Na-Al-30.

درسنا البنية المسامية لجميع العينات بعد تحليل البيانات الامتزازية الناتجة عن امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K، لاحظنا ازدياد السطح النوعي للعينات المجسرة ببوليمير الألمنيوم. يكون الازدياد للسطح النوعي أعظماً للعينة B-Na-Al-20، وأيضاً تكون نسبة المسام الدقيقة أكبر ما يمكن في هذه العينة، بينما يتناقص نصف قطر المسام الوسطي لهذه العينة، وتؤدي زيادة نسبة بوليمير الألمنيوم إلى انخفاض في قيمة السطح النوعي للعينة B-Na-Al-30.

كلمات المفتاحية:

الغضار، امتزاز، BET، تجسير.

* أستاذ - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.

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

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

Influence of the Pillared on Porosity Structure of Natural Clay (Beloon) by Piling with Al-Polymer

Dr. Ibrahim Raheb*

Dr. Mohamed Nawras Hassuon**

Dr. Husam Al-dien Kawass***

(Received 28 / 6 / 2007. Accepted 13/12/2007)

□ ABSTRACT □

Natural clay sample (Beloon) was studied. The sample was washed with distilled water and named B-H₂O. We treated the sample with sodium chloride solution (0.1N) and named B-Na. Three known amounts of the sample, treated with NaCl solution, were treated with solution of aluminum polymer (Al₁₃). The percentage of polymer in solution was 10,20 and 30 meq/g: the samples were named B-Na-Al-10, B-Na-Al-20, and B-Na-Al-30 respectively.

The porosity structure for all samples was studied using nitrogen adsorption method at 77K. The specific surface area increased for samples treated with aluminum polymer, and the maximum value of specific surface area was for B-Na-Al-20 sample. The micropore volume was more than other samples. The medium pore radii decreased for the sample B-Na-Al-20.

Increasing of the amount of aluminum polymer leads to decreasing of surface area B-Na-Al-30 sample.

Key Words:

Clay, Adsorption, BET, Pillared.

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

** Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

*** Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

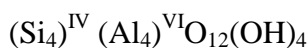
تصنف المواد الغضارية إلى عدة مجموعات أهمها:

- المجموعة الأولى وتدعى Talc وهي من نوع T-O-T أي أنها تملك بنية من طبقة ثمانية الوجوه من MgO محاطة بطبقتين من ثمانية الوجوه من SiO₂ وهي لا تملك شحنة على سطحها وتمتلك الصيغة العامة التالية:

$$(Si_8)^{IV} (Mg_4)^{VI} O_{20}(OH)_4$$
- المجموعة الثانية وتسمى Smectites وهي أيضاً من نوع T-O-T وتمتلك شحنة تتراوح بين (-0.4) Charge/Cell (1.2) ولها الصيغة العامة التالية:

$$(Si_{8-x}-Al_x)^{IV} (Al_{4-y}-Mg_y)^{VI} O_{20} (OH)_4 M_z^+$$

فإذا كانت X=0 يسمى الغضار Montmorillonite، أما إذا كانت Y=0 يسمى الغضار Beidellite، وحيث M أحد العناصر القلوية المعدلة للشحنة و Z=X+Y.
- المجموعة الثالثة مجموعة Kaollinite وهي من نوع T-O ولا تملك شحنة على سطحها [1]، وتمتلك الصيغة العامة التالية:

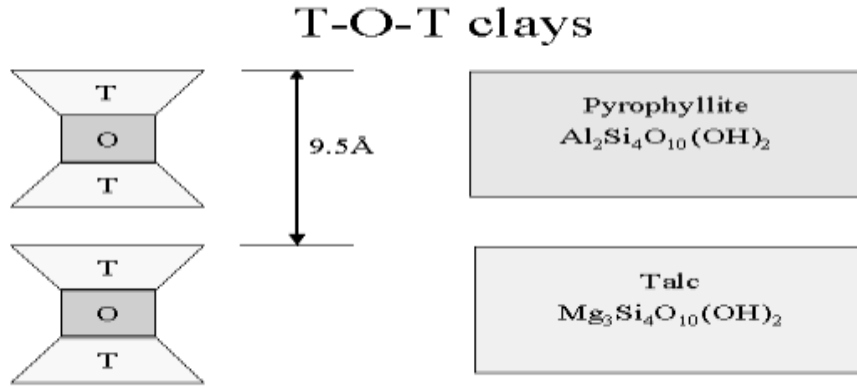


لكن بشكل عام تحمل معظم المجموعات الغضارية على سطحها شحنة سالبة نتيجة لاستبدال أيونات ذات تكافؤ أقل مكان الأيونات الأساسية المشاركة في البناء Si, Al ذات التكافؤ الأعلى، ويتم تعديل الشحنة بواسطة العناصر القلوية أو القلوية الترابية.

يملك الغضار ميزات هامة، وجود فراغات بين الوريقات الغضارية، يمكن الاستفادة منها بوضع دعائم معدنية أو عضوية، تعمل على زيادة المسافة بين الوريقات وتزيد من حجم المسامات بشكل كبير [1]. ثبات الغضار الحراري الكبير يجعله من أكثر المواد استعمالاً في العمليات الحفزية المختلفة في الفترة الأخيرة مثل (التكسير، الهدرجة،.... إلخ)، وفي عمليات التنقية [2,3,4].

يمكن الاستفادة من الشحنة السالبة الموجودة على سطح الغضار في عملية التبادل الأيوني وعمليات التنقية [4]. ترتبط وريقات الغضار فيما بينها بروابط فاندرفالز الضعيفة، لذلك تكون هذه الوريقات قادرة على الانتفاخ، إن إعادة ترتيب هذه الوريقات بشكل فوضوي يمكن أن يؤدي إلى زيادة في سطحها النوعي [1]. لقد تم استغلال الفراغ الموجود بين الوريقات بإدخال مفهوم تجسير الغضاريات بدعامة معدنية وبالتالي إمكانية الزيادة في حموضة لويس و برونشند لهذه المركبات أو يمكن وضع جسور من مركبات عضوية هيدروكربونية مختلفة [5]، وبالتالي تشكل مراكز فعالة مختلفة المصدر ضمن هذه المركبات.

يمكن زيادة d 001 التي تمثل المسافة بين الوريقات بالإضافة إلى سماكة الوريقة الواحدة الشكل (1)، بواسطة عملية التجسير ويمكن أن تصل قيمة d 001 إلى 28Å عند إضافة دعامة من التيتانيوم، ويمكن باستخدام دعامة من الكروم أن تزداد قيمة d 001 من 9.5Å إلى حوالي 21Å [5,1].



الشكل (1): بنية الغضار من نوع T-O-T

أكد الباحث Vaughan عام 1981 أنه من أهم الدعامات المسؤولة عن عملية التجسير هي الدعامة البوليميرية المعدنية: $[Al_{13}O_4(OH)_{24} \cdot 12H_2O]Cl_7$. يبلغ قطر هذه الدعامة 9 Å وهي ثابتة في درجات الحرارة حتى $400^\circ C$ [6]، ويمكن أن تؤدي عملية التجسير بواسطة Al_{13} إلى ازدياد المسامية الدقيقة الكلية ويزداد مقطع المسام إلى حد قد يتجاوز 10 \AA الأمر الذي يعطي هذه المركبات أهمية بالغة بالإضافة إلى تشكيل مسامات كبيرة تتراوح بين 9-29 mic التي تتولد نتيجة لتسوية ترتيب الوريقات الغضارية بشكل فوضوي [7].

لقد تم تجسير بعض المركبات الغضارية بواسطة الجسر Al-Fe واستخدمت كمحفزات في تفاعل فيشر-ترويش (H_2/CO)، وقد تبين بأنها تملك فعالية حفزية عالية وثبات حراري كبير بالإضافة إلى انتقائية حفزية جيدة للمركبات الهيدروكربونية (ألكانات) [8,9]. استخدم الغضار المجسر بالحديد فقط في عمليات إزالة المعادن من الزيوت الثقيلة الغنية بالنيكل والفناديوم [4].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمّن أهمية البحث في إمكانية استخدام الغضار المجسر في عمليات تنقية المياه وإزالة الشوائب من الزيوت وتحسين التربة الزراعية، بالإضافة إلى استخدامها كمحفزات في التفاعلات الحفزية المختلفة ناهيك عن سهولة الحصول عليها بكميات كثيرة، وبتكاليف رخيصة.

يهدف هذا العمل إلى محاولة إضافة جسر (دعامة) معدنية من البوليمير الألوميني Al_{13} إلى الغضار الطبيعي السوري (البيلون) ودراسة تأثير ذلك على البنية المسامية للغضار.

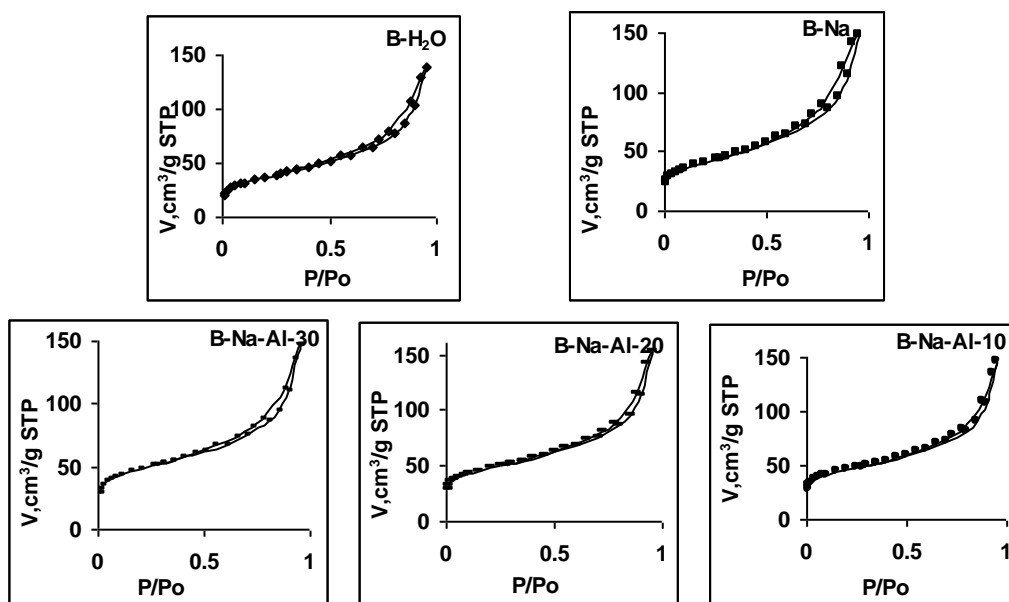
طريقة العمل:

أخذنا عينة من الغضار الخام (البيلون الحلبى) وطحننا العينة على شكل بودرة ناعمة، ثم غسلناها بالماء المقطر مرات عدة (5-7)، وبعد الترشيح والتجفيف في الدرجة العادية من الحرارة (حرارة المختبر)، أعطيت الرمز B- H_2O . عولجت العينة السابقة بمحلول $NaCl$ (0.1N) (أربع مرات)، وتركت في المحلول لمدة ست ساعات في كل مرة. غسلت العينة المعالجة بالماء المقطر أربع مرات بعد ترشيحها بالإبانة في كل مرة [1]. وبعد الترشيح والتجفيف

في الدرجة العادية من الحرارة (حرارة المختبر)، أعطيت الرمز B-Na. قسمت هذه العينة إلى ثلاثة أجزاء معلومة الوزن. حضرنا بوليمير الألمنيوم $[Al_{13}O_4(OH)_{24}.12H_2O]^{+7}$ من خلال مزج محلولين من $NaOH$ و $AlCl_3$ وبتركيز قدره (0.1M)، لكل منهما بنسبة $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 1.2$ مع مراعاة التحريك المستمر عند درجة حرارة المختبر (C^0) (20) للحصول على محلول رائق. تمت معالجة العينات السابقة بمحلول بوليمير الألمنيوم، وذلك بعملية تبادل أيوني بين الصوديوم الموجود في الفراغ بين الوريقات و بوليمر الألمنيوم $[Al_{13}O_4(OH)_{24}.12H_2O]^{+7}$ ، وذلك بإضافة محلول البوليمير الحاوي على كمية محددة من الألمنيوم الموجود ضمن هذا البوليمر إلى وزن العينة قدرها 10,20,30meqAl/g. تركت العينات لعدة ساعات، تم فصل العينات عن المحلول بالإبانة ثم قمنا بغسل العينات بالماء المقطر أربع مرات، وذلك للتخلص من الأيونات (Ca^{++}, Na^+) ، وكذلك الأيونات الزائدة من Al^{3+} . وبعد التجفيف حصلنا على العينات B-Na-Al-30، B-Na-Al-20، B-Na-Al-10 درسنا البنية المسامية لجميع العينات بعد تحليل البيانات الامتزازية الناتجة عن امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حجمي مبرمج من نوع Gemini أمريكي الصنع، بعد تفريغ العينات حتى الضغط المنخفض 10^{-4} torr باستخدام مفرغة ملحقة بالجهاز، وذلك عند الدرجة $250^{\circ}C$ لمدة ست ساعات.

النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (2) منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة ويظهر من هذا الشكل أن جميع المنحنيات تنتمي إلى النوع IV حسب تصنيف سينغ ورفاقه [10]، وتظهر منحنيات الامتزاز لجميع العينات ازدياداً في قيمة الامتزاز، وتظهر الأنشطة التخلفية على جميع منحنيات الامتزاز والتي تنغلق عند قيمة الضغط النسبي ~ 0.5 مما يدل على حدوث التكاثر الشعري في المسامات الانتقالية. تظهر ركة منحنيات الامتزاز تدوراً بسيطاً مما يدل على احتواء العينات على نسبة من المسامات الدقيقة.



الشكل (2): يبين منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة

حسبنا المساحة السطحية النوعية للعينات من تحليل معطيات البيانات الامتزازية باستخدام الشكل الخطي لعلاقة BET [11].

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

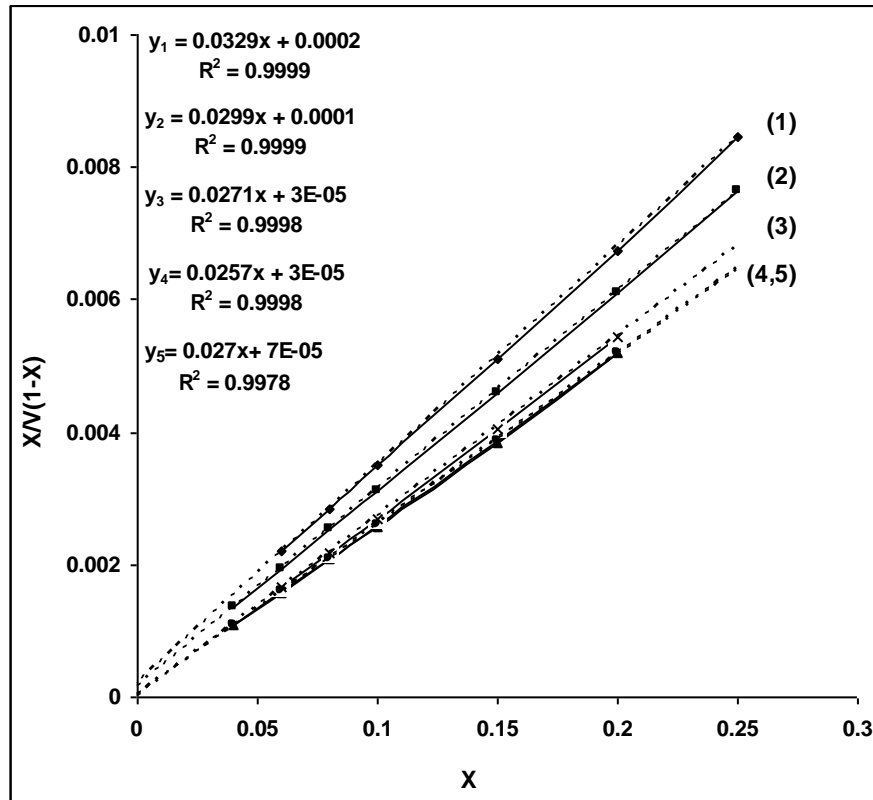
حيث:

$X = P/P_0$ قيمة الضغط النسبي،
 V - حجم الغاز الممتز في الشروط النظامية،
 V_m - سعة الطبقة الأحادية،
 C - ثابت.

يبين الشكل (3) رسومات BET الخطية. استخدمنا رسومات BET لحساب قيمة الثابت C وسعة الطبقة الأحادية V_m ، والتي تستخدم لحساب المساحة السطحية النوعية وذلك من خلال قيمتي الميل والنقاط من العلاقة:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4.37 V_m \quad (2)$$

تبين رسومات BET علاقة خطية واضحة في مجال الضغط النسبي لتطبيق هذه العلاقة (0.05-0.25). استخدمنا أيضاً طرائق المناحي القياسية لحساب المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة وفق طريقة t التي تعتمد على سماكة الطبقة الإحصائية، وطريقة المنحني القياسي المختزل والتي تدعى بطريقة α_s [12].



الشكل (3): يبين رسومات BET الخطية للعينات المدروسة

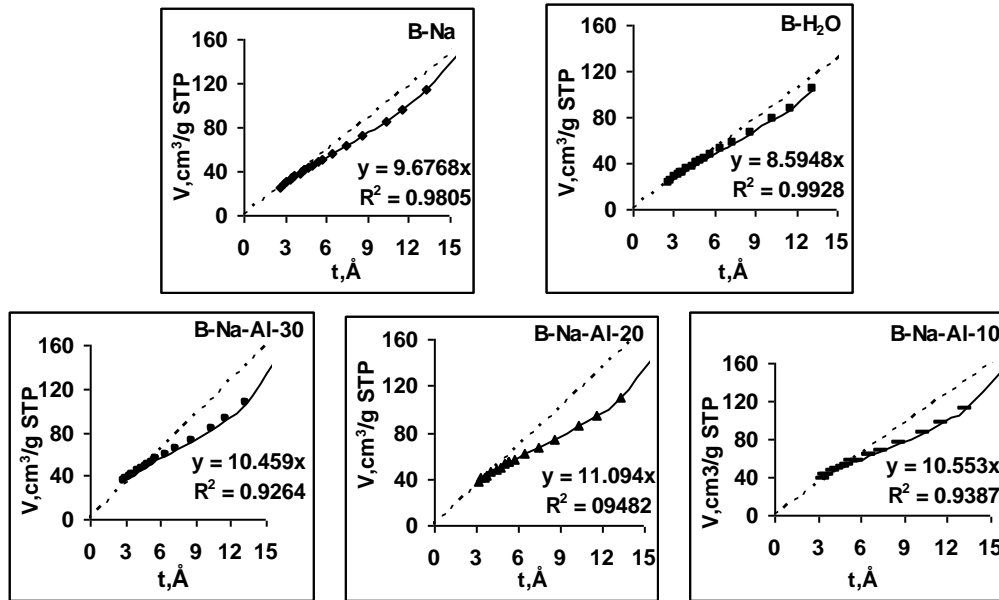
يبين الشكل (4) رسومات طريقة t ويظهر من هذا الشكل انحراف المنحني نحو الأعلى الأمر الذي يدل على

وجود المسامات الانتقالية في العينات المدروسة في المجال $t \geq 6, \alpha_s \geq 0.95$.

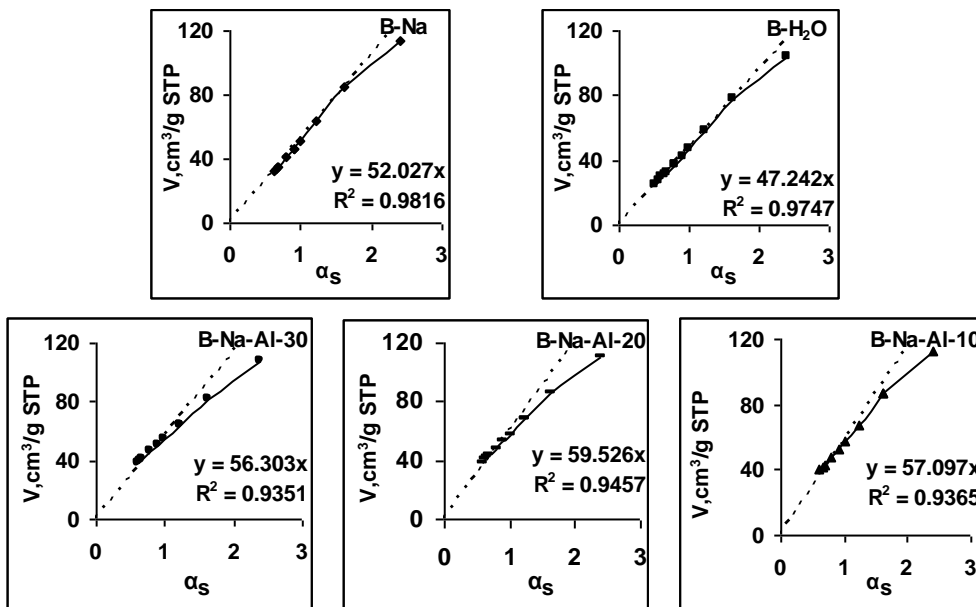
تم حساب المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة باستخدام العلاقة:

$$S_t = 15.47 \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

حيث يمثل dV/dt ميل المستقيم المار من المبدأ. يظهر الشكل (5) رسومات α_s للعينات المدروسة، ويبدو من هذا الشكل أن العينات تحتوي على مسامات انتقالية بشكل أساسي.



الشكل (4): يبين رسومات طريقة t للعينات المدروسة



الشكل (5): يبين رسومات α_s للعينات المدروسة

حسبت المساحة السطحية النوعية للعينات وفق طريقة α_s باستخدام العلاقة:

$$S_\alpha = 2.89 \frac{dV}{d\alpha} \quad (4)$$

يبين الجدول (1) قيم المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة والمحسوبة بالطرائق الثلاث المختلفة ونلاحظ تطابقاً جيداً بين هذه القيم.

الجدول(1): قيم المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة

SAMPLE	V _m CM ³ /G	S _{BET} M ² /G	S _t M ² /G	S _α M ² /G	C _{BET}
B-H2O	30.21	132.02	132.96	136.53	166.0
B-Na	33.33	145.65	149.70	150.36	300.0
B-Na-Al-10	36.94	161.42	163.25	165.01	904.0
B-Na-Al-20	38.86	169.8	171.62	172.03	857.7
B-Na-Al-30	36.89	161.21	161.80	162.72	386.7

نلاحظ من الجدول (1) ازدياداً في قيمة السطح النوعي بازدياد نسبة التجسير وذلك نتيجة عملية التبادل الأيوني بين الصوديوم الموجود في الفراغ بين الوريقات و بوليمر الألمنيوم $[Al_{13}O_4(OH)_{24}.12H_2O]^{+7}$. تبلغ هذه الزيادة قيمة عظمى للعينه B-Na-Al-20 ثم تعود لتتخف للعينه B-Na-Al-30، مما يدل على أن العينه B-Na-Al-20 قد تم تجسيرها بشكل أفضل وعند زيادة كمية الألمنيوم في الجسر المتوضع يؤدي ذلك إلى تناقص في المساحة السطحية النوعية، ونعتقد أن سبب ذلك يعود إلى أن الجسر الألوميني في هذه الحالة يعمل على إغلاق الفراغات المتشكلة وبالتالي التقليل من المساحة السطحية النوعية.

تم حساب قيمة حجم المسام الكلي V_p بوحدة ml/g وذلك عن طريق تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي P/P₀ = 0.95 إلى الحالة السائلة، وعلى اعتبار أن كثافة النتروجين عند الدرجة 77K تساوي 0.808g/cm³ [10]، وذلك بعد ضربه بالثابت 15.47×10^{-4} ، وبعد ذلك حسبنا نصف قطر المسام الوسطي \bar{r} والذي يعد من العوامل الهامة للبنية المسامية، وذلك باستخدام العلاقة:

$$\bar{r}(nm) = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}} \right) \cdot 10^3 \quad (5)$$

لحساب نسبة وحجم المسامات الدقيقة في العينات استخدمنا علاقة دويينين-رادوشكفيتش (DR) [10]:

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

تمثل V₀ حجم المسامات الدقيقة، V حجم الغاز الممتز، D ثابت دويينين، الذي يرتبط مع طاقة الامتزاز بالعلاقة:

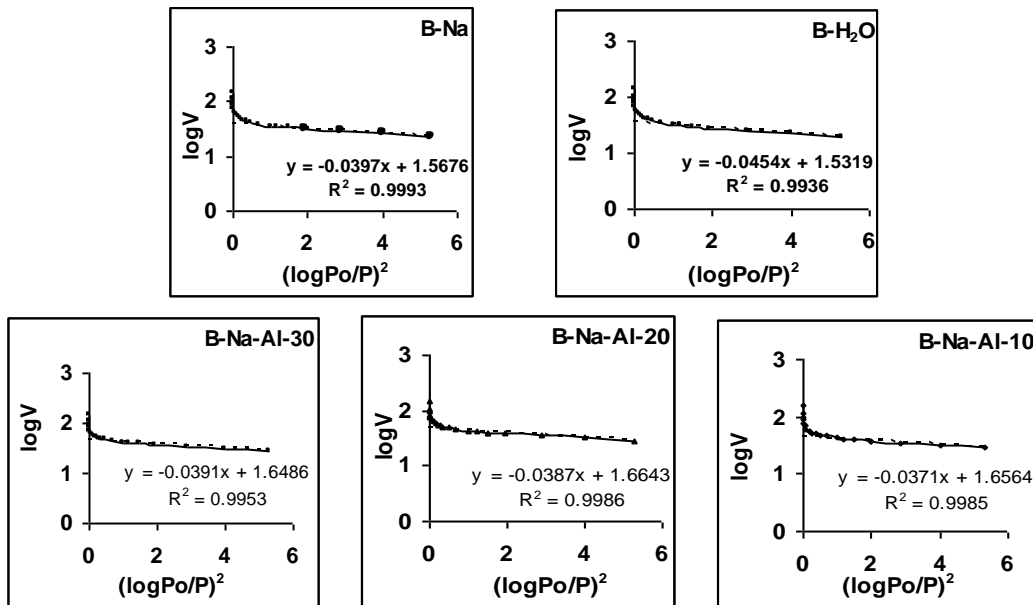
$$E_0 = 2.8574/(D)^{1/2} \quad (7)$$

يبين الجدول(2) عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

الجدول(2): عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

SAMPLE	V _p ml/g	V ₀ ml/g	\bar{r} nm	D	E ₀ kj/mol	v ₀ /v _p %
B-H2O	0.2137	0.0526	3.24	0.0454	13.41	24.61
B-Na	0.2300	0.0596	3.16	0.0441	13.61	25.91
B-Na-Al-10	0.2253	0.0716	2.92	0.0392	14.52	31.78
B-Na-Al-20	0.2358	0.0724	2.78	0.0401	14.27	30.70
B-Na-Al-30	0.2259	0.0689	2.80	0.0391	14.45	30.50

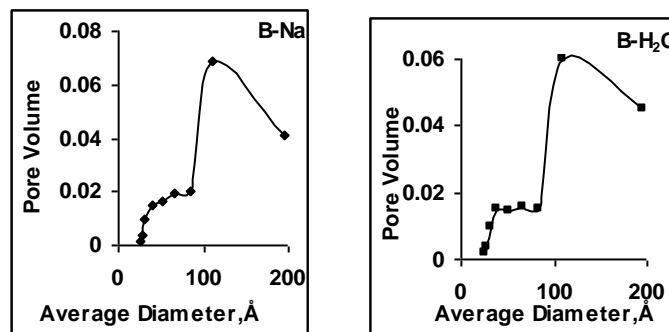
يبين الشكل(6) المنحنيات وفق علاقة DR ونلاحظ من خلال هذه المنحنيات أن المجال الخطي يقع في مجال الضغوط النسبية المنخفضة حتى 0.07 ثم يبدأ بعد ذلك بالانحراف نحو الأعلى، ونلاحظ أن المجال الخطي يتطابق تقريباً للعينات B-Na-Al-30، B-Na-Al-20، B-Na-Al-10 على تشابه هذه العينات من حيث احتوائها على المسامية الدقيقة. حسبنا من خلال هذه المنحنيات قيمة V_0 و D وذلك من الميل والتقاطع للجزء الخطي، ثم حسبنا نسبة المسامات الدقيقة في جميع العينات وقيمة الطاقة المميزة للامتزاز E_0 ، ويبين الجدول(2) أن قيمة E_0 تقع في مجال الامتزاز الفيزيائي مما يدل على التأثيرات المتبادلة الضعيفة بين ماز-ممتاز.

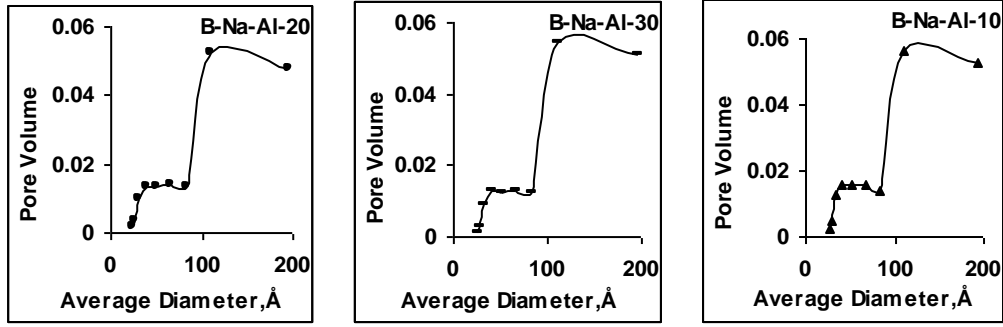


الشكل(6): يبين منحنيات علاقة DR للعينات المدروسة

نلاحظ من الجدول (2) أن أنصاف أقطار المسام الوسطية \bar{r} تتغير بشكل واضح حيث تنخفض إلى قيمة صغرى للعينة B-Na-Al-20 وتزداد بشكل طفيف للعينة B-Na-Al-30 وبالتالي ازدياد نسبة المسامية الدقيقة في العينتين B-Na-Al-20، B-Na-Al-10، كما يظهر في الجدول (2) ويتطابق ذلك مع القيم العظمى للسطح النوعي لهاتين العينتين كما يبين الجدول(1).

حددنا توزيع حجوم المسامات في العينات وذلك من تحليل البيانات الامتزازية لفرع المص (Desorption) وذلك في مجال الضغط النسبي $p/p_0 = 0.95-0.25$ باستخدام طريقة BJH [13]، والتي تعتمد على علاقة كيلفن في حساب نصف قطر المسام الوسطي والحجم الممتز عند ضغوط نسبية P/P_0 . يعطي المنحني الناتج لتوزيع حجوم المسامات نهايات عظمى توافق أنصاف أقطار المسام الغالبة، كما يظهر في الشكل (7).

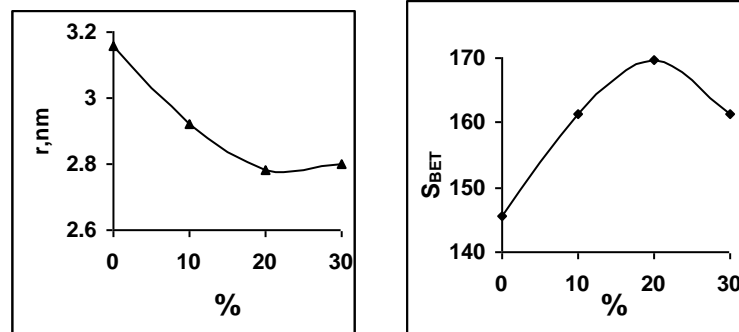




الشكل(7): يبين توزع حجوم المسامات للعينات المدروسة

يظهر الشكل(7) أن هناك تشابهاً في منحنيات التوزع للعينتين B-Na و B-H₂O من حيث حجم المسام، كما يظهر على المحور Y حيث تكون القيمة العظمى $0.06 \leq$ بينما تختلف العينات الثلاث المجسرة بالألمنيوم من حيث قيمة حجم المسام عن العينتين غير المجسرتين، وتنخفض قيمة حجم المسام للعينات الثلاث لتكون $0.06 \geq$ ، ولكن نلاحظ تشابهاً في النهايات العظمى لأنصاف أقطار المسامات الغالبة وإن كان هذا التشابه أكبر في العينات الثلاث المجسرة، وتكون النهايات العظمى في مجال المسامات الانتقالية.

يبين الشكل(8) العلاقة بين تغير المساحة السطحية النوعية ونصف قطر المسام الوسطي بتابعية كمية البوليمير الألوميني في المحلول الذي عولجت فيه العينات، حيث اعتبرنا أن العينة غير المجسرة B-Na تكون كمية البوليمير فيها تساوي الصفر.



الشكل(8): يبين تغير المساحة السطحية النوعية ونصف قطر المسام الوسطي

بتابعية كمية الجسر الألوميني

نلاحظ من الشكل(8) ازدياد قيمة المساحة السطحية النوعية بشكل مطرد حتى تبلغ قيمة عظمى موافقة للعينة B-Na-Al-20، ثم تتناقص مع ازدياد كمية بوليمير الألمنيوم حتى تبلغ قيمة دنيا عند العينة B-Na-Al-30. نلاحظ أيضاً أن نصف قطر المسام الوسطي يتناقص ليصل إلى قيمة صغرى عندما تكون كمية البوليمير الألوميني موافقة للعينة B-Na-Al-20، ثم تزداد بشكل طفيف للعينة B-Na-Al-30، ونلاحظ التوافق في تغيرات السطح النوعي ونصف قطر المسام الوسطي بتابعية كمية البوليمير الألوميني حيث يتناقص نصف قطر المسام الوسطي عند ازدياد السطح النوعي بسبب ازدياد المسامية الدقيقة كما هو واضح في الجدول (2).

الاستنتاجات:

- يكون التغير في عوامل البنية المسامية صغيراً للعينة الغضارية المعالجة بمحلول كلوريد الصوديوم مقارنة مع العينة الغضارية المغسولة بالماء.
- يزداد السطح النوعي للعينات المجسرة ببوليمير الألمنيوم.

- يكون الازدياد للسطح النوعي أعظماً، وأيضاً تكون نسبة المسام الدقيقة أكبر ما يمكن للعينة B-Na-Al-20، بينما يتناقص نصف قطر المسام الوسطي لهذه العينة.
- ازدياد نسبة بوليمير الألمنيوم في المحلول يؤدي إلى انخفاض في قيمة السطح النوعي للعينة B-Na-Al-30.
- تكون عوامل البنية المسامية أفضل ما يمكن للعينة B-Na-Al-20.

المراجع:

- [1]. HASSOUN, N. *These docteur de l' universite D' Orleans. Silicates lamellaires Pontes*. 1989, 3-21.
- [2]. BERGAYA, F.; HASSOUN, N. *Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al_{13-x}Fe_x] Pillars*. Clay minerals 1993, 28
- [3]. TIGHT, D. *These d Etat, Universite de Montpellier. Preparation et caracterisation de catalyseurs de craquages obtenus a partir d argiles*. France, 1986, 37-39.
- [4]. BURCH, R. *Pillared clays de metallisation catalyst*, applied catalysis. 1987, 33, 395-404.
- [5]. PLEE, D.; CATINEAU, L.; FRIPIAT, J. *Pillaring processes of smectites*. clay and clay min, 1987, 35, 81-88.
- [6]. VANGHAN, E. W.; LUSSIER, J. *Pillared under layered clay products*, 1981, U.S, Patent N° 4271043.
- [7]. PINNAVAIA, T.; AND ZOU, T. *The pillaring and de lamination of smectite clay Catalyses by poly oxocations of aluminum J*, of Molecular Catalysis, 1984, 27, 195-212.
- [8]. SADOK, L.; BLANCA C.; PILAR A.; et.at. *Fe-containing pillard clays as catalysts for phenol hedroxelation*. applied clay science, 2003, 22, 263-277. (22/11/2006) www.elsevier.com/locate/clay.
- [9]. SALERN, P.; MANDARIOROZ, S. *Al- Pillared montmorillonite- based Mo Catalysts of the impregnation conditions on there structure* applied clay science, 2003, 23, 287-192.
- [10]. GREGG, S.S.J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*, academic press, London, New York, 1984.15.
- [11]. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc, 1938, 60, 309-319.
- [12]. LEPPENNS, B.C.; LINSEN, B. G.; DE-BOER, J.H. *Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen, apparatus and calculation*. j. catalysis, 1964, 3, 32-57; 1965, 4, 319-323.
- [13]. BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P..P. *The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. computation from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380.