

## تأثير بعض العوامل على تشكل الزيوليت الألمينوسيليكاتي

\* الدكتور ابراهيم راهب

\*\* الدكتور عقل رومية

\*\*\* ياسر خضر

(تاريخ الإيداع 21 / 10 / 2008. قُبِلَ للنشر في 18/2/2009)

### □ الملخص □

حضرنا عينتين من الزيوليت الألمينوسيليكاتي باستخدام المعالجة الهيدروحرارية و درسنا تأثير مصدر الألمنيوم و دور العامل الموجه على تشكيل هذا الزيوليت . استخدمنا طرائق امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77 K لتحديد بعض عوامل البنية المسامية . و التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA لمعرفة الآثار الحرارية المرافقة أثناء تسخين العينات ، و طريقة الأشعة السينية XRD للتأكد من وجود الأطوار البلورية. استخدمنا نترات الألمنيوم و كلوريد الألمنيوم كمصدر للألمنيوم ، وتبين أن اختلاف المصدر لا يؤثر بشكل واضح على تشكل الزيوليت . و درسنا أيضاً تأثير اختلاف العامل الموجه للبنية على تشكيل الزيوليت و تبين أن مركب سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTMABr) يجعل البنية الناتجة أقل ثباتاً منه في حالة استخدام مركب ثلاثي إيتيل أمين ( $Et_3N$ )، بينما يكون التبلور بشكل أفضل في حالة استخدام مركب السيتيل . و أن المعالجة الحرارية تؤثر بشكل واضح على البنية المسامية للعينات الحاوية على مركب السيتيل ، بينما يكون تأثير هذه المعالجة أقل في حالة استخدام مركب ثلاثي إيتيل أمين .

**الكلمات المفتاحية:** زيوليت ، اصطناع هيدروحراري، معالجة حرارية، امتزاز، التحليل الحراري التفاضلي الأشعة السينية

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

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

\*\*\* طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

## Influence of Some Factors on the Formation of Aluminosilicate Zeolite

Dr. Ibrahim Raheb \*

Dr. Akel Romie \*\*

Yasser Khuder \*\*\*

(Received 21 / 10 / 2008. Accepted 18/2/2009)

### □ ABSTRACT □

We used the hydrothermal method to synthesize the aluminosilicate zeolite , we studied the influence of alumina source and the role of the structural directing agent on the formation of zeolite .We had used nitrogen absorption method at 77<sup>0</sup> K to determine some textural factors , defferential themal analysis ( TG-DTA) to determine thermal effects and X.R.D to certify the cristanility . The source of alumina didn't show clearly any difference in the structure, while the CTMABr makes the structure less stable and leads to better cristanility than Et<sub>3</sub>N .The thermal treatment showed clear effect on the textural in the case of CTMABr while this treatment showed low influence in the case of using Et<sub>3</sub>N.

**Key words :** zeolit , hydrothermal synthesis , thermal treatment , adsorption , defferential thermal analysis , X.R.D .

مقدمة:

---

\*Professor , Dep. Of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\* Professor, Dep. Of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\*\* Postgraduate Student , Dep. Of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria .

عرفت الزيوليتات الطبيعية منذ النصف الثاني من القرن الثامن عشر من قبل مهندس التعدين السويدي كرونسد و قد أطلق عليها هذه التسمية اللاتينية و تعني الحجر الذي يغلي حيث لاحظ انطلاق أبخرة أثناء تسخينها . منذ ذلك الحين بدأ استخدام الزيوليت الطبيعي في مجالات عدة مثل تجفيف السوائل و الغازات و تنقيتها وكمبادلات شاردية .

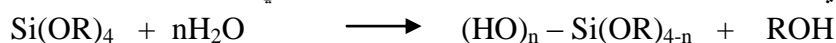
تتألف بنية الزيوليت الطبيعي من الألمينوسيليكات البلورية و هي عبارة عن ارتباط رباعيات وجوه من  $(SiO_4)$  و  $(AlO_4)$  ، عن طريق رؤوس رباعيات الوجوه بواسطة جسر أو كسجيني لتشكيل البنية الفراغية للزيوليت و احتوائها على قنوات تدعى بالمسامات . تحمل البنية العامة للزيوليت شحنة سالبة نتيجة وجود رباعيات الوجوه  $AlO_4$  و تعدل هذه الشحنة بواسطة شوارد العناصر القلوية أو القلوية الترابية ، و يعرف حالياً أكثر من ستين نوعاً من الزيوليت الطبيعي لكن هناك 6-7 أنواع أساسية هي الأكثر استخداماً و انتشاراً ، تكون أبعاد المسامات في الزيوليت الطبيعي من مرتبة أبعاد الجزيئات لذلك يطلق على الزيوليت اصطلاح المناخل الجزيئية (Molecular Sieves). و قد بدأت الدراسات الفعلية للزيوليتات الطبيعية و خاصة الخواص الامتزازية و التبادل الشاردي عام 1926/ من قبل بريك Breck [1, 2] .

و قد تبين نتيجة الدراسات أنه يمكن تحضير بنية مشابهة للبنية الزيوليتية الطبيعية و ذلك في شروط مخبرية (هيدروحرارية) ، و كان بارير (Barrer) أول من بدأ بتحضير الزيوليت الصناعي [3] .

عرفت الزيوليتات الصناعية A . X . Y في بداية الخمسينات من القرن العشرين من قبل ميلتون Milton وتم تصنيع هذه الأنواع على المستوى التجاري في قسم الإنتاج في شركة الكريبد المتحدة في الولايات المتحدة ولها الصيغة العامة التالية  $M_2nO : Al_2O_3 : X SiO_2 : YH_2O$  حيث n تكافؤ العنصر الذي يعدل شحنة البنية و تكون عادة  $X < 2$  [4] . لقد بدأ التطور النوعي في تحضير الزيوليتات الصناعية في منتصف الثمانينات من القرن العشرين و ذلك بعد أن بدأ الباحثون باستبدال أحد العناصر الأساسية (Si , Al) بعنصر آخر مثل الفوسفور حيث عرف بالزيوليت الفوسفاتي  $Al (PO_4)$  أو إضافة الفوسفور الى البنية الأساسية و عرف بالزيوليت SAPO أو إضافة أكثر من عنصر إلى البنية الزيوليتية مثل الجرمانيوم ، الكوبالت ، التيتانيوم ، الحديد [5,6]

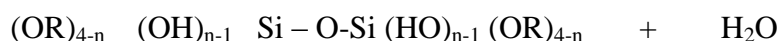
تعتبر عملية اصطناع الزيوليت من العمليات المعقدة جداً وذلك نتيجة التداخلات الكثيرة في عملية الاصطناع، و كثرة العوامل المؤثرة على عملية الاصطناع مثل تركيب المزيج الأساسي ونسبة المكونات و درجة pH ودرجة حرارة الاصطناع ، وزمن البلورة .

تبدأ عملية التحضير من تشكل الهلام الذي يتمتع بقدرة تفاعلية كبيرة . وبعد تشكل الهلام تبدأ عمليات الحلمة و التكاثف لتشكيل شبكة بوليميرية متفرعة ، ويعتمد تشكل الشبكة على نوع العناصر المستخدمة فمثلاً يشكل Si الذي يكون عدده التساندي 4 شبكة متفرعة و تمثل عمليات الحلمة بالشكل التالي :



أما في تفاعل التكاثف فترتبط الجزيئات الناتجة عن الحلمة و يتحرر نتيجة ذلك جزيئات من  $H_2O$  أو

ROH ويمكن تمثيل تفاعل التكاثف بالشكل التالي :



و تستمر عملية التكاثر حتى تحقيق النسبة العظمى من الارتباطات M-O-M و أقل عدد ممكن من مجموعات الهيدروكسيل ، ثم بعد ذلك تتجمع المونوميرات الناتجة لتشكيل بنية ثلاثية الأبعاد (3-D) و ذلك عن طريق مغادرة مجموعات الهيدروكسيل . تشكل البنية ( 3-D ) نواة للبنية الزيوليتية التي تتطور لاحقاً حيث يزداد حجم الجسيمات و يتناقص عددها ، أي أن الجسيمات الصغيرة تتجمع لتشكيل جسيمات كبيرة [7] .

تتعدد العوامل المؤثرة على تشكيل البنية الزيوليتية [7,8,9,10] . و هي تركيب مزيج التفاعل من حيث النسبة Si/Al و التي تؤثر على شكل البنية البلورية الزيوليتية الناتجة و الخواص الفيزيائية و الكيميائية للبنية [11,12,13,14]. و يؤثر تركيز مجموعات الهيدروكسيل على زمن تشكل نوى التبلور حيث يعزز نمو البلورات على نفاوة الطور الناتج [15] . بينما تؤثر الكاتيونات المضافة على توازن شحنة الطور الصلب الناتج ونفاوة البلورات الناتجة [11] . تؤثر درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية على سرعة التبلور [8] . يبدى pH الوسط تأثيراً واضحاً على ثبات الهلام المتشكل من جهة و على حجم البلورات الناتجة [16] . يتم التحكم بأنصاف أقطار المسامات داخل البنية الزيوليتية من خلال إضافة عوامل موجهة للبنية (SDA) .

Structur Directing Agent . و تستخدم عادة أملاح الأمونيوم الرباعية و الأمينات العضوية [17-18] يؤثر العامل الموجه للبنية SDA على أبعاد المسامات الناتجة و يعمل على تحسين الخواص الفيزيائية- الكيميائية للبنية [21] .

### أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في أنه يأتي كجزء من الأبحاث الجارية في أنحاء العالم في مجال تحضير البنى الزيوليتية . وتأتي أهميته في أنه ولأول مرة في القطر العربي السوري تجري محاولة لتحضير الزيوليتات الصناعية ، ويهدف البحث إلى معرفة بعض الأسس العامة التي تعتمد عليها عملية تحضير الزيوليتات و تحديد بعض الشروط التي تؤثر على ذلك و دراسة بعض الخواص السطحية للبنى المحضرة .

### طريقة البحث ومواده:

1-تحضير العينات : حضرنا عينتين على الشكل التالي :

العينة الأولى : أذبنا 2.12 g من سيليكات الصوديوم المائية  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  إنتاج شركة (BDH) في 5ml من الماء المقطر وأضفنا 18ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH (BDH) تركيزه 3M/L ثم أضفنا إلى المزيج السابق محلولاً مكوناً من 7.5 g من نترات الألمنيوم المائية  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (BDH) المنحلة في 8ml من الماء المقطر .حركنا الهلام الناتج حتى التجانس ثم أضفنا إلى هذا المزيج 1.8g من مركب سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTMABr) ذي الصيغة  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$  إنتاج شركة (Mereck) . المنحل في 5ml من الماء المقطر ثم حركنا المزيج مدة نصف ساعة حيث كان تركيب المزيج الناتج على الشكل التالي . [ 0.5 CTMABr : 1  $\text{SiO}_2$  : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 194  $\text{H}_2\text{O}$  ]

وترك المزيج الناتج للتعتيق مدة 24 ساعة و وضع في كأس من التيفلون الموجود في وعاء من الستالس ستيل ، تم إغلاق المفاعل بإحكام و وضع للمعالجة الهيدروحرارية في فرن تسخين ماركة (Janat) عند الدرجة  $200\text{C}^0$  لمدة 8 ساعات . بعد التسخين بردنا المفاعل بشكل مفاجئ تحت تيار من الماء و أخذنا الناتج و رشحناه و غسلناه بالماء

المقطر و تم تجفيفه عند الدرجة  $110C^{\circ}$  لمدة 24 ساعة وأعطيت هذه العينة الرمز (1) SNC حيث يشير S إلى السيليكات و N إلى النترات و C إلى السيتيل و الرقم (1) إلى نسبة  $SiO_2/Al_2O_3$  في مزيج التفاعل. العينة الثانية : أذبنا 2.12g من سيليكات الصوديوم في 5ml من الماء المقطر ثم أضفنا 18 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) (BDH) تركيزه 3M/L ثم أضفنا إلى هذا المزيج محلولاً مكوناً من 2.67g من كلوريد الألمنيوم ( $AlCl_3$ ) المذاب في 8ml من الماء المقطر ، حركنا المزيج حتى التجانس ثم أضفنا إلى هذا المزيج 2.1ml من مركب ثلاثي إيثيل أمين ( $ET_3N$ )، مع التحريك لمدة نصف ساعة وكان تركيب المزيج الناتج كما يلي 1.5 [  $Et_3N : 1 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 176 H_2O$  ] ثم اتبعنا الخطوات نفسها كما في العينة الأولى و أعطيت هذه العينة الرمز (1) SCT ، حيث يشير الحرف S إلى السيليكات و C إلى كلوريد الألمنيوم و T إلى ثلاثي إيثيل أمين أما الرقم 1 فيشير إلى نسبة السيليكات إلى الألومينا .

## 2 - المعالجة الحرارية :

أخذنا كميات محددة من العينتين (1) SNC و (1) SCT وعالجناها عند درجات حرارة مختلفة في فرن تكليس من نوع Carbolite وحفظت العينات في زجاجات مصنفة من أجل الدراسة اللاحقة و أضيفت إلى رمز كل عينة درجة حرارة المعالجة الحرارية فمثلاً SNC(1)-400 تعني العينة الأولى المعالجة حرارياً عند الدرجة  $400C^{\circ}$  .

3 - تحديد بعض عوامل البنية النسيجية : حددنا بعض عوامل البنية النسيجية مثل المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام الوسطي ، نسبة المسامية الدقيقة . و توزع حجم المسام لجميع العينات، و ذلك من خلال تحليل بيانات امتزاز غاز الأزوت عند الدرجة  $77K^{\circ}$  باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini أمريكي الصنع . و ذلك بعد تفريغ جميع العينات باستخدام مفرغة ملحقة بجهاز الامتزاز عند درجة الحرارة  $200C^{\circ}$  و الضغط  $10^{-4}$  Torr لمدة ليلة كاملة .

## 4 - التحليل الحراري التفاضلي : TG - DTA

أجرينا قياسات التحليل الحراري التفاضلي باستخدام جهاز من نوع Labsys فرنسي الصنع وذلك للعينتين (1) SNC و (1) SCT حيث توضع كمية محددة في بوتقة من البلاتين موجودة على حامل داخل فرن الجهاز وتسخن العينة ضمن برنامج حراري في المجال  $25 - 1000 C^{\circ}$  بسرعة تسخين  $10C^{\circ}/min$  ويتدفق غاز الأرجون .

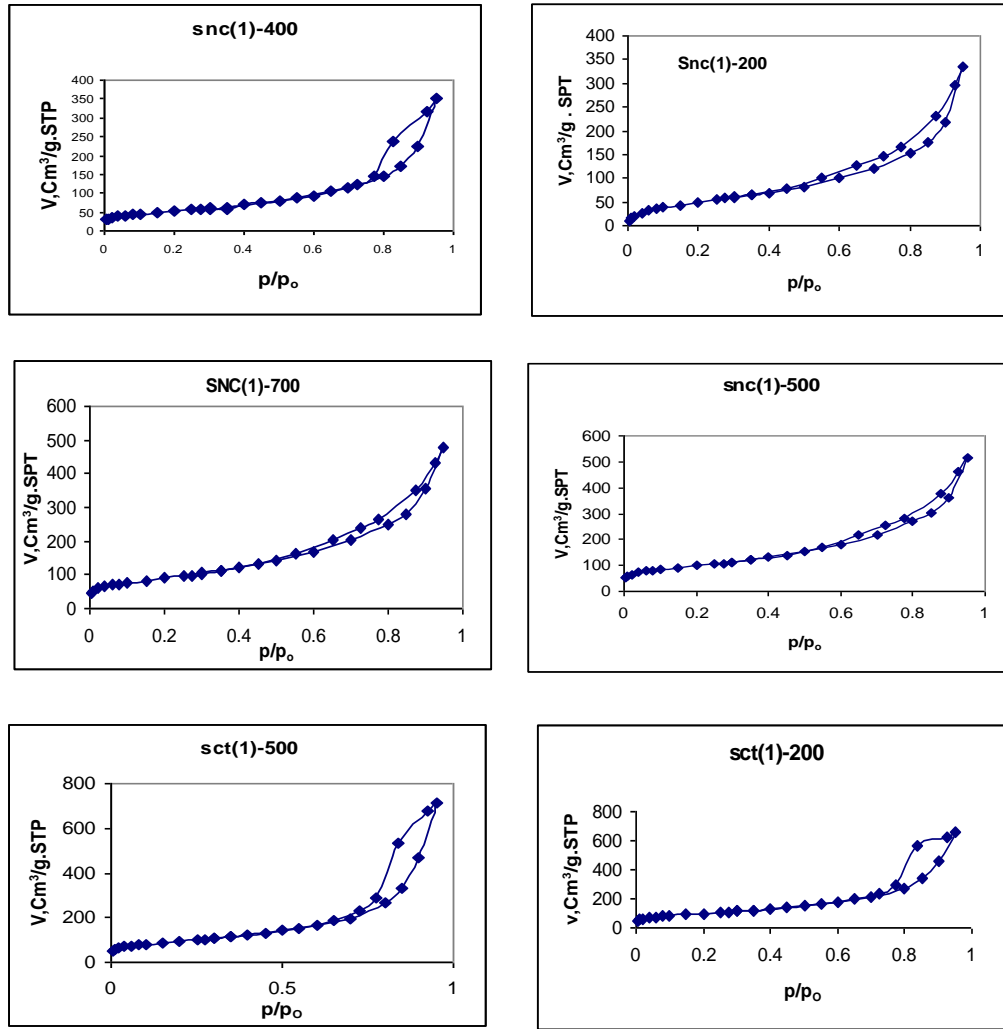
## 5 - قياسات الأشعة السينية : ( X . R . D )

تم سحب طيوف الأشعة السينية بعد طحن العينتين (1) SNC و (1) SCT على شكل بودرة ناعمة وذلك باستخدام جهاز من نوع Philips مزود بمصعد من النحاس طول موجته  $1.5401 A^{\circ}$  و مرشح من النيكل .

## النتائج والمناقشة :

### 1 - تحديد عوامل البنية النسيجية :

يبين الشكل (1) منحنيات الامتزاز للعينات المحضرة هيدروحرارياً و المعالجة حرارياً عند درجات حرارة مختلفة ، و التي تمثل تغير حجم الغاز الممتز ( SPT .  $Cm^3/g$  , V ) ، بتابعية الضغط النسبي  $X = P/P_0$  .



الشكل (1) منحنيات إمتزاز النتروجين على العينات المدروسة

نلاحظ من الشكل (1) أن منحنيات الامتزاز للنوع SNC(1) تنتمي إلى النموذج II بشكل أساسي وفقاً لتصنيف سينغ و زملائه مع وجود أنشودة تخلفية واضحة [22]. وتكون الأنشودة التخلفية عمودية و ضيقة وطويلة. من جهة ثانية تكون سعة الامتزاز نفسها تقريباً للعينتين SNC(1)-200 , SNC(1)-400<sup>0</sup> بينما تزداد بشكل كبير للعينات المعالجة حرارياً بعد الدرجة 400C<sup>0</sup>. أما بالنسبة للعينات من النوع SCT(1) فإن منحنيات الامتزاز تنتمي إلى النوع IV وفق تصنيف سينغ و زملائه [22]. و يختلف شكل الأنشودة التخلفية في هذه الحالة عن شكل الأنشودة التخلفية في حالة النوع SNC(1)، الأمر الذي يدل على وجود فجوات و كهوف كروية في البنية الناتجة و أن المعالجة الحرارية لا تبدي تأثيراً على شكل منحنى الامتزاز أو على شكل الأنشودة التخلفية .

حسبنا المساحة السطحية النوعية وفق طريقة BET [23] . حيث يبين العمود (1) في الجدول (1) قيم المساحة السطحية لجميع العينات .

الجدول (1) يبين عوامل البنية النسيجية للعينات المدروسة .

	1	2	3	4	5
Sampele	$S_{BET}$ $m^2/g$	$V_p$ $ml/g$	$V_o$ $ml/g$	$r$ , nm	$V_o/V_p$ %
SNC(1)-200	194.5	0.519	0.085	5.33	18.0
SNC(1)-400	188.4	0.542	0.073	5.75	13.4
SNC(1)-500	352.5	0.796	0.152	4.52	19.2
SNC(1)-700	326.6	0.741	0.131	4.53	17.7
SCT(1) -200	356.7	1.099	0.110	5.73	13.8
SCT(1) -500	337.2	1.022	0.116	5.52	14.3

يبين العمود (1) في الجدول (1) أن قيم المساحة السطحية النوعية تكون متقاربة للعينتين SNC(1) -200 , SNC(1)-400 بينما تزداد بشكل واضح للعينة SNC(1)-500 و يعزى ذلك إلى تفريغ المسام من العامل الموجه للبنية وهو مركب السيتيل ، و يتضح ذلك أيضاً من خلال ازدياد سعة الامتزاز بشكل كبير لهذه العينة ، بينما تتناقص المساحة السطحية النوعية للعينة SNC(1)-700 و على ما يبدو أن البنية المسامية تبدأ بالتخرب و تتحطم جدران المسامات ، بينما يكون التغير في المساحة السطحية النوعية للنوع SCT(1) صغيراً تتناقص من القيمة  $356.7m^2/g$  للعينة SCT(1)-200 إلى القيمة  $337.2m^2/g$  للعينة SCT(1)-500 .

حسبنا نصف قطر المسام الوسطي من العلاقة  $r (nm) = (2V_p / S_{BET}).10^3$  حيث تمثل  $V_p$  حجم المسام الكلي الذي يحسب من قيمة حجم الغاز الممتز عند الضغط النسبي  $P/P_0 = 0.95$  و ذلك بعد ضربه بالثابت  $15.47 . 10^{-4}$  لتحويله إلى الحالة السائلة .

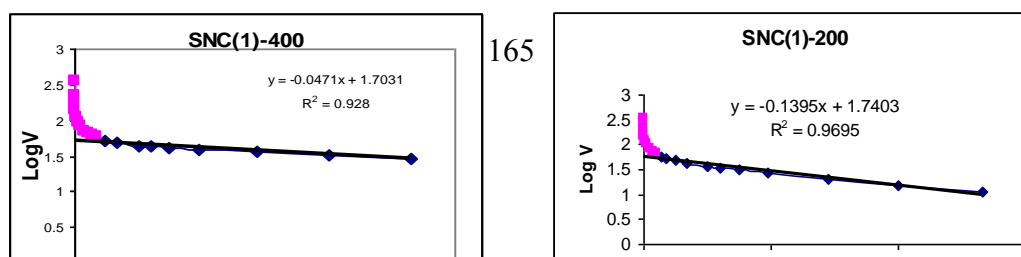
ويعين العمود 2 من الجدول (1) قيم  $V_p$  و العمود 4 قيم  $r$  الذي يشير إلى أن المسامات هي من النوع ميزو . و أن هناك اختلافاً بسيطاً بين قيم نصف قطر المسام الوسطي للعينتين SNC(1) -200 , SNC(1)-400 بينما يتناقص نصف قطر المسام الوسطي للعينة SCT(1)-500 بشكل ملحوظ و يكون التغير في نصف قطر المسام الوسطي صغيراً في حالة العينة من النوع SCT(1) كما يبين العمود (4) في الجدول (1) .

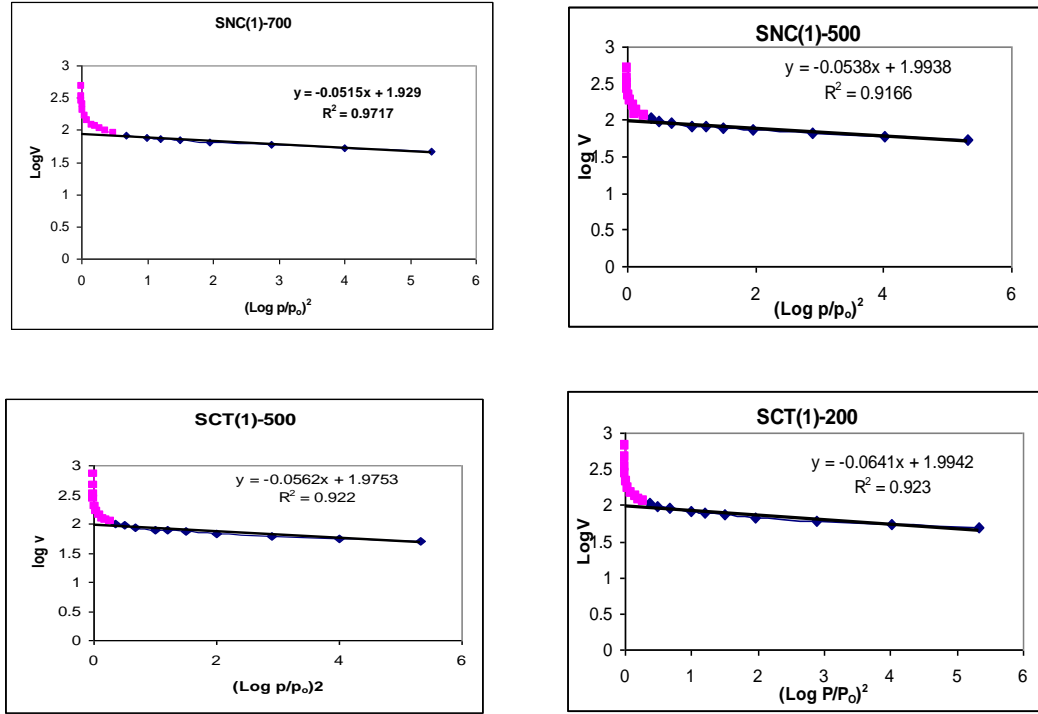
- لحساب حجم المسامات الدقيقة في العينات استخدمنا علاقة دوينين - رادوشكيفتش D.R التالية [22].

$$LgV = LgV_o - D (Lg P/P_0)^2$$

حيث  $V_o$  هو حجم المسامات الدقيقة و D ثابت دوينين

و يبين الشكل (2) المنحنيات البيانية العائدة للعلاقة المذكورة .



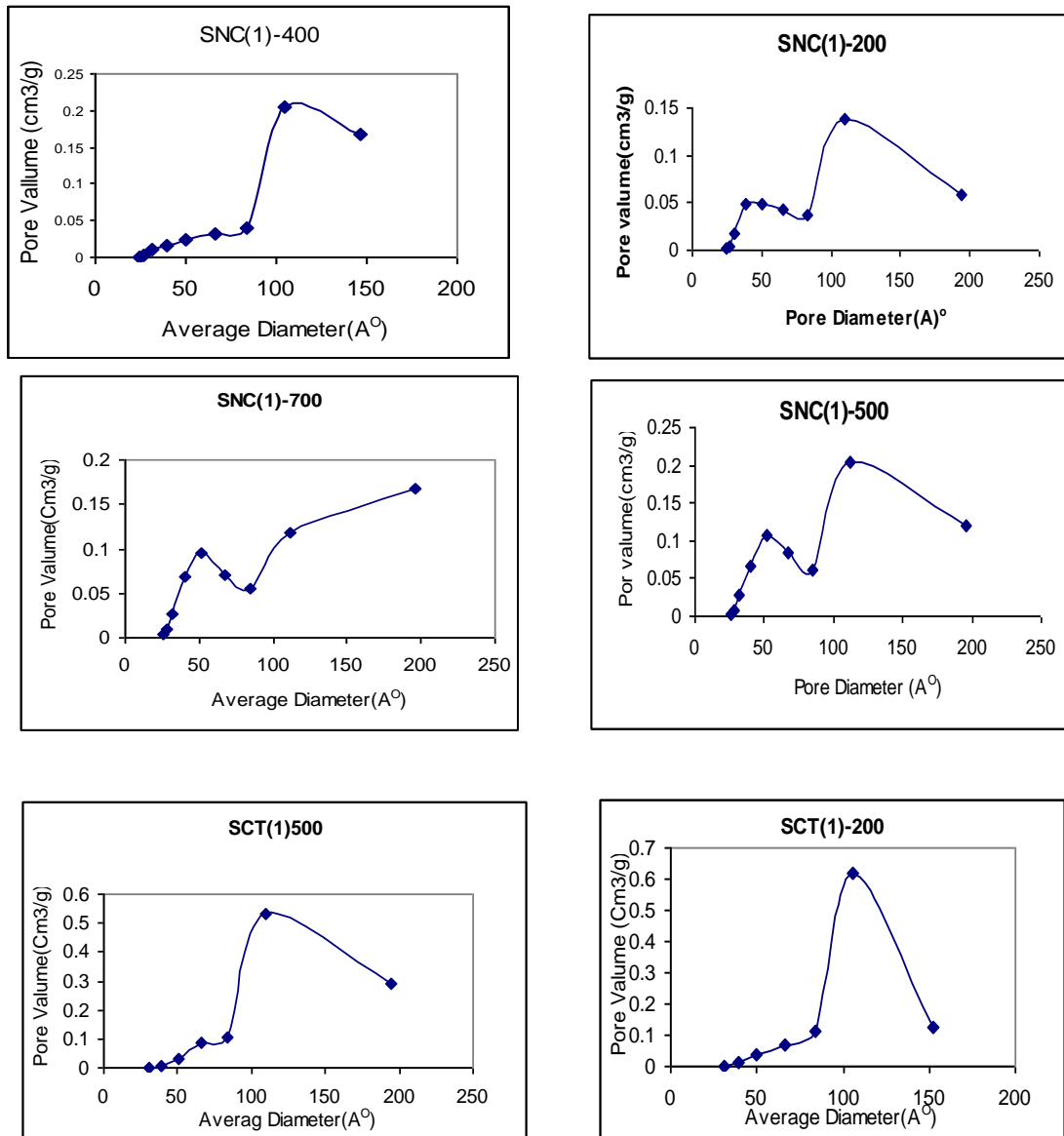


الشكل (2) يبين رسومات D.R للعينات المدروسة

نلاحظ من الشكل (2) أن المنحنيات جميعها متشابهة و تتحرف عن الخطية نحو الأعلى عند الضغوط النسبية الأكبر من 0.04 نتيجة امتلاء المسامات الانتقالية ، و يبين العمود 3 في الجدول (1) قيم حجم المسامات الدقيقة للعينات و نلاحظ أن حجم المسامات الدقيقة يكون صغيراً بالنسبة لحجم المسامات الكلي كما يبين العمود 5 من الجدول (1) .

درسنا توزيع حجوم المسامات في العينات و ذلك من خلال تحليل البيانات الامتزازية لفرع الانتزاز وفق طريقة BJH [24] . و التي تعتمد على علاقة كلفن في حساب نصف قطر المسام و الحجم الممتز عند ضغوط نسبية مختلفة و يعطي منحنى التوزع نهايات عظمى توافق أنصاف أقطار المسامات الغالبة كما في الشكل(3) .



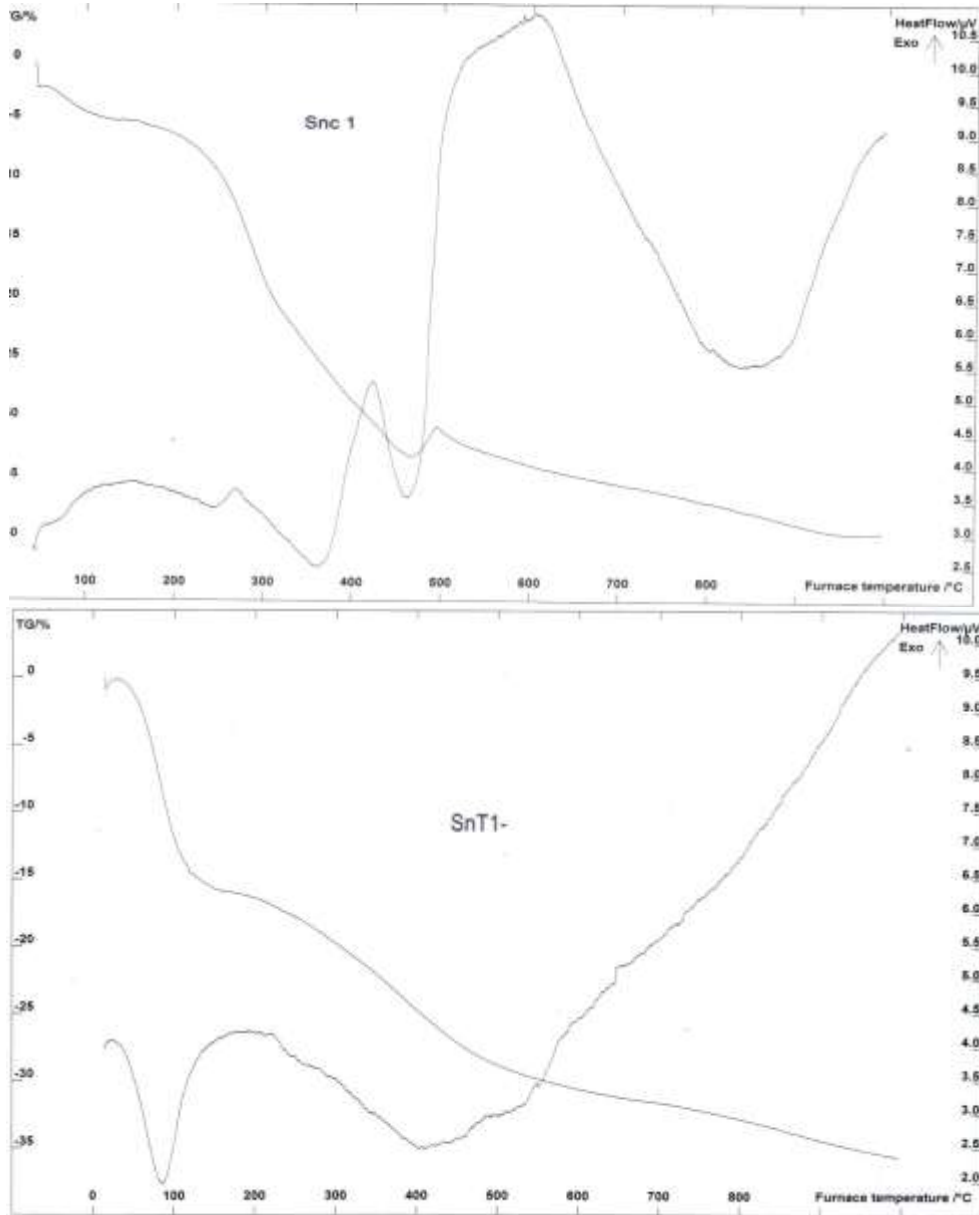


الشكل (3) : منحنيات توزيع حجوم المسام في العينات المدروسة .

نلاحظ من الشكل (3) أن منحنيات توزيع حجوم المسام لجميع العينات من النوع SNC(1) تكون متشابهة تقريباً و تظهر على جميع المنحنيات قمتان الأولى عند القيمة  $50A^{\circ}$  و الثانية عند القيمة  $120 A^{\circ}$  عدا العينة SNC(1)-400 حيث تختفي القمة عند  $50 A^{\circ}$  و يكون توزيع حجوم المسام للعينة من النوع SCT (1) متشابهاً أيضاً حيث تظهر قمة واحدة عند القيمة  $110A^{\circ}$  .

#### التحليل الحراري التفاضلي : TG - DTA

أجرينا التحليل الحراري التفاضلي للعينتين الأصليتين المعالجتين هيدروحرارياً فقط و ذلك لمعرفة الآثار الحرارية و مقدار الثبات الحراري . و كانت النتائج كما هي مبينة في الشكل (4) .

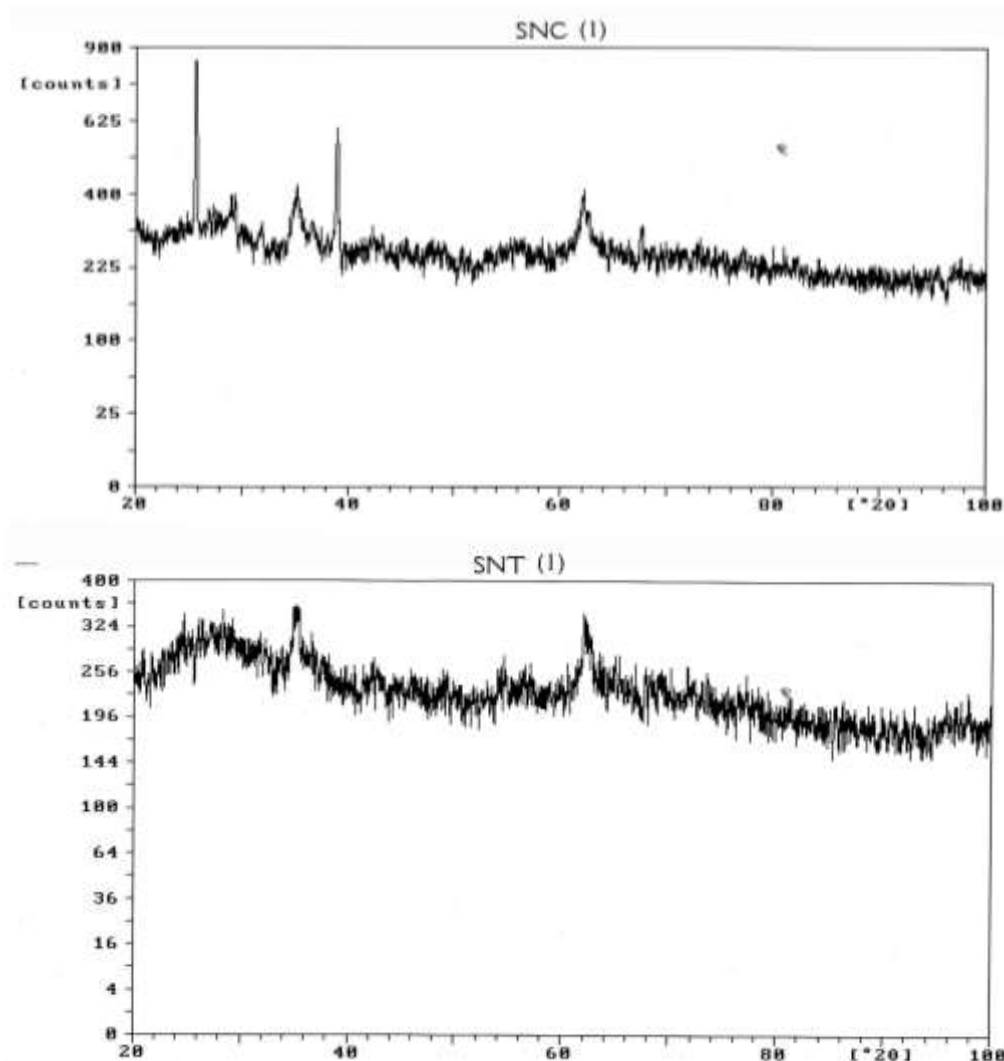


الشكل (4) : منحنيات التحليل الحراري التفاضلي TG – DTA للعينتين الأصليتين .

يبين الشكل (4) وجود آثار حرارية مختلفة أثناء تسخين العينتين في المجال الحراري  $25 - 1000^{\circ}\text{C}$  . يظهر على منحنى DTA للعينة (1) SNC أربعة آثار حرارية ماصة للحرارة ، تعبر الثلاثة الأولى منها عن عملية خروج تدريجي للمادة الموجهة للبنية و هي السيتيل من مسامات العينة و يكون هذا الخروج على ثلاث مراحل كما نلاحظ من الشكل (4) . حيث يعبر الأثر الأول عن تفكك مركب السيتيل في المجال  $180 - 250^{\circ}\text{C}$  . و يعبر الأثر الثاني عن تحطم السلسلة الهيدروكربونية للسيتيل في المجال  $300 - 420^{\circ}\text{C}$  ، ثم احتراقه و انطلاقه على شكل غازات و هذا ما يعبر عنه الأثر الحراري في المجال  $480 - 520^{\circ}\text{C}$  . [25] . و أن تغير المساحة السطحية النوعية لهذه العينة تدل على خروج السيتيل من العينة على مراحل ، كما هو مبين في العمود (1) في الجدول (1) . يكون الفاقد الحراري حتى هذه الدرجة حوالي % 35 كما يبين منحنى TG لهذه العينة في الشكل(4)

أما الأثر الرابع فيظهر بعد الدرجة  $600C^{\circ}$  وهو ماص للحرارة و هنا تبدأ البنية المسامية بالتخرب وتتناقص المساحة السطحية بشكل واضح ، و يكون الفاقد الحراري عند ذلك صغيراً حيث يكون الانحدار في منحنى TG طفيفاً نسبياً ، بينما يبدي منحنى TG – DTA للعينة SCT(1) سلوكاً مختلفاً حيث يظهر أثراً ماصاً للحرارة عند الدرجة  $95C^{\circ}$  و يعبر عن فقدان الماء المتمز فيزيائياً و تبلغ نسبته حوالي 15% كما يبين منحنى TG . أما الأثر الحراري الثاني فيكون عريضاً و يمتد حتى يصل الى الدرجة  $500C^{\circ}$  و يكون الفاقد الوزني في هذا المجال حوالي 15% أيضاً و على ما يبدو فإن مركب ثلاثي ايتيل أمين يخرج من المسام نهائياً حتى الدرجة  $200C^{\circ}$  أما بعد هذه الدرجة فيفقد السطح جزءاً من مجموعات الهيدروكسيل السطحية و ما يؤكد ذلك أن المعالجة الحرارية عند الدرجة  $500C^{\circ}$  لا تغير من السطح النوعي كما لاحظنا سابقاً في الجدول (1) . و تكون البنية المسامية ثابتة للعينة SCT(1) بعد الدرجة  $500C^{\circ}$  و هذا مانلاحظه من منحنى DTA لهذه العينة من الشكل (4) و يكون الفاقد الحراري طفيفاً في هذه الحالة .

#### قياسات الأشعة السينية X.R.D :



الشكل (5) : طيف الأشعة السينية X.R.D للعينتين الأصليتين .

نلاحظ من الشكل (5) أن طيفي الأشعة السينية للعينتين SNC(1) و SCT (1) يبديان قمماً مختلفة مما يدل على تشكل أطوار بلورية مختلفة ، و تعزى قمم الامتصاص في طيف العينة SNC(1) بشكل أساسي لوجود الأناسيم Analcim 26;39  $2\theta =$  ، و الفاجازايت 36  $2\theta =$  ، و هناك طور آخر من الزيوليت A 62;68  $2\theta =$  [26]. بالإضافة إلى وجود طور غير متبلور . أما القمم في طيف العينة SCT (1) فتحتوي بالإضافة إلى الأنالسيم أطواراً أخرى غير معروفة . نلاحظ أن القمم تكون أوضح في طيف العينة SNC(1) و يكون التبلور في هذه الحالة أفضل ' و نعتقد أن الاختلاف في الأطوار البلورية يعزى بشكل أساسي إلى اختلاف العامل الموجه للبنية SDA [27] .

### الاستنتاجات و التوصيات:

- لا يظهر تأثير العامل الموجه للبنية بشكل واضح في البنية المسامية للعينات المحضرة ، حيث تكون المساحة السطحية النوعية متقاربة و شكل منحنيات الامتزاز متشابهة .
- لا يؤثر مصدر الألمنيوم على البنية المسامية حيث نلاحظ أنه في حالة استخدام نترات الألمنيوم أو كلوريد الألمنيوم فإن البنية المسامية تكون متشابهة .
- يكون الثبات الحراري في حالة العينة SNC(1) أقل حيث تبدأ العينة بالتخرب بعد الدرجة  $600C^{\circ}$  كما تبين منحنيات DTA أما في حالة العينة SCT(1) فتكون البنية أكثر ثباتاً و لا تظهر آثار حرارية بعد الدرجة  $500C^{\circ}$  .
- يكون خروج السيتيل من داخل المسامات بشكل تدريجي وعند درجات حرارة مختلفة و يتفرغ المسام تماماً عند الدرجة  $500C^{\circ}$  ، بينما يخرج ثلاثي ايتيل أمين من المسامات دفعة واحدة و المعالجة عند الدرجة  $200C^{\circ}$  تكون كافية لتفريغ المسام .
- تتشكل أطوار بلورية مختلفة و يكون التبلور في حالة استخدام مركب السيتيل كعامل موجه للبنية أفضل من التبلور في حالة استخدام ثلاثي ايتيل أمين .

### المراجع:

- [1]. BREK, D.W. *Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use*, Wiley New York, 1974, 860 .
- [2]. Mc Bain, J.W. *The Sorption of gases and vapors by solids* . J.SOC . Chem..Ind, 1932, 60-80 .
- [3] BARRER, R.M *hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic press, New York, 1982, 440.
- [4]. JACOBS, P., *Carbniogenic activity of zeolites*, Elsevier scientific, New York,1985, 433.
- [5].JOHN, D. SHERMAN. *Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves* . proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A,1999, 3471-3478.
- [6].SONG.M.Y; ZHOU.W.Z;LONG.C. *Preparation and characterization of fibrous crystal of boron- containing MTW- type zeolite*. Chines J.of chem., 2004, 119-121.
- [7].SIDDHARTH . PATWARDHAN . *sol-gel synthesis of zeolites: Effect of*

- process parameters project . zeolites: synthesis, characterization and applications.*2001, 680.
- [8].SZOSTA, R. *molecular sieves : principles of synthesis and Identification*, van nostrand reinhold , New York, 1989, 970 .
- [9].RYOO.R, JUM.S. *Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salts effects during the crystallization process.* J. Phys. Chem., B101, 1997, 317-320.
- [10].KIM, J.M; JUN.S. *Improvement of hydrothermal stability of mesoporous silica using salts*, J. phys . chem.. B103 ,iss.30, 1999, 6200-6205 .
- [11]. ROLLMANN, L .*Detal on the role of small Amines in zeolite synthesis*, J . Phs . chem. , B103, 1999, 7175-7183 .
- [12]. YI, H; IANG,J ; WU, T; LIU; WANG, LI, P. *synthesis of zeolite ZSM-2 using zeolite Na X as seeds .* Chinese J .Of chem. 2004, 126 -130.
- [13].MUTHU KUMARAN ; SHELU G ; KAPI SONI. *synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratio.* Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 103-109 .
- [14].CHIRANSEEVI . T ; MUTHU .G ;GUPTA . J . K ; MURALI DHAR . G .*thermochim . Acta* 2006, 43 - 87 .
- [15] . TERRES .E .*Influence of the synthesis parameters on textural and structural properties of MCM-41 mesoporous material ,* Microporous and Mesoporous Materials , 1996, 111,116 .
- [16]. YANG . Z ; LIN . Y . S . *sol-gel synthesis of silicales/r-alumina granules .* Ind . Eng . Chem. . res . 39 , 2000, 944-948 .
- [17].YONGMING LUO ; ZHAOYIN HOU ; RONGTAOLI ; XIAOMING ZHENG *synthesis of ultrastable ordered mesoporous aluminosilicates molecular sieves with ̃hard templatẽ .* Microporous and Mesoporous Materials , 110, 2008, 583-589 .
- [18]. TAO, S ; MICHAEL, W and GACKIE YIN,G., *synthesis of amorphous silica with adamantantanamine as a templating agent .*, royal society of chemistry , Chem. Chemmun . 2000, 2057-2058 .
- [19]. HEMMLER . C . L ; TAGBL . D . G ; MYERS . R . A .*Handbook of petroleum refining processes* , Mc Graw – Hill , New York , 1989, 1120 .
- [20]. MILLER . S. J ; WETTKAMP . *studies in surface science and catalysis science* , Amsterdam , 1994, 845 .
- [21]. ZHAO . X . S ; FABING SU ; QINGFENG YAN .*Templating method for preparation of porous structures* , J . of material chemistry , 2006, 637 - 648 .
- [22]. GREEGGS , J ; SING K . SW . *Adsorption surface area and porosity* , Acad .press . second Edit . 1984, 977 .
- [23]. BRUNAUER, S ; EMMETT, P . H ; TELLER E , J . Am . chem. . soc , 60, 1940, 309 – 319 .
- [24]. BARRET E. P; JOYNER L. G; HALEND A P. P., J. Am. chem. soc.1958, 73 -373.
- [25]. ROGERIO, A.A ; MARCUS, V . GONZALEZ.*MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization Mat. Res. vol. 2 n 2 Sao Carlos July 1999 784*

