

تعيين شروط اصطناع بنية زيوليتية و توصيفها

الدكتور ابراهيم راهب*

الدكتور عقل رومية**

ياسر خضر***

(تاريخ الإبداع 18 / 8 / 2009. قُبِلَ للنشر في 15 / 12 / 2009)

□ ملخص □

تم في هذا البحث تحضير عينات من الألمينوسيليكات عند نسب مختلفة من Si/Al باستخدام طريقة المعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة 100°C لمدة خمسة أيام بوجود ثلاثي ايثيل أمين كعامل موجه للبنية . لاحظنا تشكل البنية الزيوليتية من النوع Y بشكل أساسي . تتشكل البنية الزيوليتية بغياب العامل الموجه للبنية في هذه الشروط بعد سبعة أيام من المعالجة الهيدروحرارية ولكن بشكل جزئي . استخدمنا طرائق مختلفة لتوصيف العينات الناتجة، وهي طريقة امتزاز النيتروجين عند الدرجة 77K لتحديد البنية النسيجية للعينات من خلال تحليل بيانات امتزاز النيتروجين ، وطريقة التحليل الحراري التفاضلي لمعرفة الآثار الحرارية الناتجة و ثبات البنية ، و طريقة التبادل الأيوني لتحديد السعة التبادلية للعينات، ثم طريقة FTIR لمعرفة الارتباطات الموجودة داخل البنية المتشكلة، ومن ثم طريقة XRD لتحديد الطور البلوري المتشكل .

الكلمات المفتاحية: زيوليت - معالجة هيدروحرارية - امتزاز - DTA - تبادل ايوني - FTIR XRD .

* 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 .

Determination of Synthesis Conditions of Zeolitic Structure and Characterization It

Dr. Ibrahim Raheb *

Dr. Akel Romie**

Yasser Khuder ***

(Received 18 / 8 / 2009. Accepted 15 / 12 /2009)

□ ABSTRACT □

The different samples of aluminosilicate were synthesized in different conditions , and the ratio Si/Al was changed. We used hydrothermal method at 100°C for 5days in present the triethylamine as structure directing agent (SDA). The zeolit phase formed was type Y mainly . The zeolitic structure formed particuly after 7 days in these conditions when SDA was absent. The methods used to characterization the resulting structure were : Nitrogen adsorption at 77K to determine the textural structure, DTA to determine the thermal effects and stability of the structure, Ion – exchange to determine the exchange capacity, FTIR to determine the types of surface bonds and XRD to verify the type of crystalline phase .

Key words: zeolit, hydrothermal treatment, adsorption, DTA,Ion –exchange, FTIR, XRD .

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

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

*** Postgraduate Student , Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

الزيوليتات عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية التي تمتلك بنية بلورية، تنتمي الى السيليكات الفراغية التي تتشكل نتيجة ارتباط رباعيات الوجوه (SiO_4) و (AlO_4) عن طريق الرؤوس. تحوي الزيوليتات في داخل البنية على كاتيونات من عناصر المجموعة الأولى و الثانية في الجدول الدوري. ولها الصيغة العامة التالي:



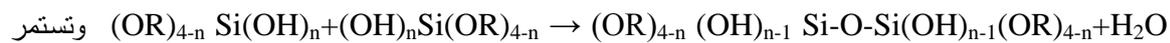
تتشكل الفراغات أو ما يعرف بالمسامات داخل البنية الزيوليتية نتيجة ارتباط الرباعيات (SiO_4) و (AlO_4) و تحوي هذه الفراغات على الكاتيونات و جزيئات الماء و تكون الكاتيونات حرة الحركة و يمكن استبدالها بعناصر أخرى معطية بذلك خاصية التبادل الشاردي . تتشكل الزيوليتات الطبيعية في ظروف جيولوجية مختلفة و لكنها غالباً ما تكون مختلطة مع مركبات و خامات أخرى ، أما الزيوليتات الصناعية فيتم تحضيرها في شروط مخبرية محددة ، تختلف هذه الشروط من بنية إلى أخرى [1,2] .

يتم اصطناع البنى الزيوليتية من خلال مزج المكونات الأساسية بنسب محدودة في وسط مائي لتشكيل جملة هلامية تعتبر الأساس في عملية تحضير الزيوليت ، ومن ثم المعالجة الهيدروحرارية للجملة الهلامية للحصول على البنية الزيوليتية ، تكمن الصعوبة في الحصول على الهلام المناسب من حيث الخواص الفيزيو كيميائية الملائمة لتشكيل البنية الزيوليتية، ان لكثرة العوامل المؤثرة على تشكل الهلام وتداخل هذه العوامل تأثير كبير على خواص البنية الزيوليتية الناتجة، من الخواص الأساسية للجملة الهلامية أبعاد الجسيمات الغروية المشكلة للهلام ومصدر المكونات المشكلة للهلام و نسب هذه المكونات و درجة الحرارة ودرجة حموضة الوسط الخ [2، 3، 4]

يتشكل الهلام من خلال عمليتين أساسيتين هما : تفاعلات الحلمة والتكاثف للمكونات الموجودة داخل الجملة و تحدث عملية الحلمة بالنسبة لـ Si مثلاً بالشكل التالي :



حيث يمكن ان تكون R عبارة عن ألكيل ، و تحدث الحلمة الكاملة عندما $n = 4$ و ماعدا ذلك تحدث حلمة جزئية، أما في حالة التكاثف ترتبط جزيئات من الناتج عن عملية الحلمة وينتج عن ذلك تحرير جزيئة H_2O أو ROH كما يلي :



وتستمر عملية التكاثف لتأمين العدد الأعظمي من الارتباطات M - O - M وتقليص المجموعات الهيدروكسيلية الطرفية إلى الحد الأصغري من خلال عملية التكاثف الداخلي ، ومن ثم تتشكل المونوميرات المسؤولة عن تشكل الحلقات و تشكيل البنية الفراغية الزيوليتية [5, 6, 7] . تؤثر النسبة Si/Al في المزيج التفاعلي على الخواص الفيزيائية و الكيميائية للبنية الزيوليتية [8] ، كما تتأثر خواص البنية الزيوليتية بتركيز المجموعات OH داخل المزيج التفاعلي وهذا بدوره يؤثر على نمو البلورات المشكلة [9, 10] . تعتبر درجة الحرارة والضغط و تركيب المزيج التفاعلي من أهم المتحولات الترموكيناميكية التي تؤثر على عملية اصطناع الزيوليت و لكن تغير هذه المتحولات لا يحدد دوماً التركيب النهائي الناتج عن عملية الاصطناع خلال العمليات الهيدروحرارية و حيث تتم عمليات الاصطناع من الجمل غير المتجانسة لذلك فإن سير التفاعل و نمو البلورات يتأثر بشكل مباشر بالمتحولات الحركية فيتشكل في النهاية الطور الزيوليتي الأكثر ثباتاً وفق شروط التفاعل المستخدمة [1]. تضاف بعض المركبات العضوية و خاصة الأمينات و التي تساهم في تحديد أبعاد المسامات الناتجة في البنية المسامية وتستخدم عادة من أجل ذلك

أملاح الأمونيوم الرباعية ، مثل الأسس العضوية الأمينية كالبيريدين وثلاثي إيثيل أمين و المركبات الفعالة سطحياً مثل سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم برميد [11]

أهمية البحث وأهدافه :

تأتي أهمية البحث في أنه يتناول عملية اصطناع الزيوليتات ذات الأهمية البالغة في مجالات صناعية مختلفة من حيث كونها حفازات أو حاملة للحفازات وتعتبر مبادلات شاردية عالية الكفاءة كما يمكن استخدامها في عمليات الفصل والتنقية، بالإضافة أن هذا البحث يعتبر من الأبحاث الأولى في القطر العربي السوري في مجال اصطناع الزيوليتات وما لذلك من أهمية كبيرة في دفع عملية التنمية في سورية. يهدف هذا البحث إلى تعيين شروط تحضير الزيوليت الصناعي المكون من السيليكا والألومينا وتوصيف البنى الناتجة .

طرائق البحث ومواده:

1 - تحضير العينات .

حضرننا أربع عينات باستخدام محلول مائي من سيليكات الصوديوم $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (BDH) ومحلول مائي من ألومينات الصوديوم $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ باستخدام عامل موجه ثلاثي إيثيل أمين (Et_3N) . تم إضافة محلول السيليكات إلى محلول الألومينات مع التحريك حتى تشكل الهلام ثم أضفنا ثلاثي إيثيل أمين (Et_3N) ، مع التحريك البطيء حتى التجانس حيث كان التركيز المولي لمكونات الهلام على الشكل التالي :

$$[1.5 \text{ Et}_3\text{N} : x \text{ SiO}_2 : y \text{ Al}_2\text{O}_3 : z \text{ H}_2\text{O}]$$

وكانت النسبة $x/y = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2, 3, 4, 5$ وبالتالي يصبح التركيب المولي

$$[1.5 \text{ Et}_3\text{N} : 1 \text{ SiO}_2 ; 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 257 \text{ H}_2\text{O}]$$

$$[1.5 \text{ Et}_3\text{N} : 1.5 \text{ SiO}_2 : 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 259.5 \text{ H}_2\text{O}]$$

$$[1.5 \text{ Et}_3\text{N} : 2 \text{ SiO}_2 : 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 262 \text{ H}_2\text{O}]$$

$$[1.5 \text{ Et}_3\text{N} : 2.5 \text{ SiO}_2 : 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 264.5 \text{ H}_2\text{O}]$$

تم وضع الهلام الناتج في مفاعل يتألف كأس من التفلون مغلف بوعاء من الكروم محكم الإغلاق ثم وضع المفاعل في فرن تسخين عند الدرجة 100°C لمدة خمسة أيام ، ثم يبرد بشكل مفاجئ إلى درجة حرارة الغرفة بواسطة تيار مائي ، ثم قمنا بترشيح الناتج وغسله بالماء القطر وتجفيفه عند الدرجة 110°C لمدة 6 ساعات وأعطيت العينات الرمز التالي $\text{Z-SAT (X/Y) -100-5}$ حيث ترمز Z للبنية الزيوليتية و S للسيليكا و A للألومينا و T للعامل الموجه (Et_3N) و الرقم 100 يدل على درجة التسخين و الرقم 5 على زمن التسخين مقدراً بالأيام. و من أجل دراسة تأثير العامل الموجه للبنية و زمن المعالجة الهيدروحرارية قمنا بتحضير العينات التالية: العينة SAT(2)-25-5 بدون معالجة هيدروحرارية والعينة SAT(2)-100-2 معالجة هيدروحرارياً لمدة يومين والعينة SAT(2)-100-4 معالجة هيدروحرارياً لمدة أربعة أيام والعينة SAT(2)-100-7 معالجة هيدروحرارياً لمدة سبعة أيام كذلك تم تحضير عينات بدون عامل موجه وهي العينة SA(2)-25-5 غير المعالجة هيدروحرارياً والعينة SA(2)-100-4 المعالجة هيدروحرارياً لمدة أربعة أيام والعينة SA(2)-100-6 المعالجة هيدروحرارياً لمدة ستة أيام والعينة SA(2)-100-7 المعالجة هيدروحرارياً لمدة سبعة أيام .

2 - تحديد بعض عوامل البنية النسيجية .

أجرينا تحديد بعض عوامل البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية ، حجم المسام الكلي، نصف قطر المسام الوسطي المسام الدقيقة) من خلال تحليل بيانات امتزاز N_2 عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي ميرمج من نوع Gimini III 2375، وذلك بعد تفريغ العينات باستخدام مفرغة ملحقة بالجهاز عند الدرجة $200^\circ C$ والضغط 10^{-4} torr لمدة يوم .

3 - التحليل الحراري التفاضلي - الوزني TG – DTA

أجرينا قياسات التحليل الحراري التفاضلي باستخدام كميات صغيرة من العينات 40-50 mg حيث وضعت الكمية في بوتقة من البلاتين موجودة على حامل داخل فرن جهاز التحليل الحراري التفاضلي من نوع Labsys فرنسي الصنع، يتم تسخين العينة وفق برنامج حراري في المجال $25-1000^\circ C$ بسرعة تسخين $10^\circ C/min$ ويتدفق غاز الأرجون .

4 - قياسات XRD : استخدمنا العينات الناتجة على شكل بودرة ناعمة متجانسة من أجل الحصول على

طيوف الأشعة السينية باستخدام جهاز من نوع STOE Powder Diffraction System مزود بمصعد من النحاس طول موجته $1.5401A^\circ$ و مرشح من النيكل .

5- قياسات الأشعة تحت الحمراء FTIR

أُنجزت طيوف الأشعة تحت الحمراء FTIR للعينات باستخدام جهاز من نوع JASCO FTIR – 400 PLUS وذلك بخلط كمية صغيرة من العينة مع كمية كبيرة من بروميد البوتاسيوم بنسبة حوالي (1/100) في جفنة من العقيق حتى التجانس وأخذنا جزءاً من هذا المزيج وتم ضغطه باستخدام أداة ضاغطة مرفقة مع الجهاز للحصول على فلم رقيق شفاف يوضع في حجرة الجهاز .

6 - التبادل الأيوني Ion –exchange

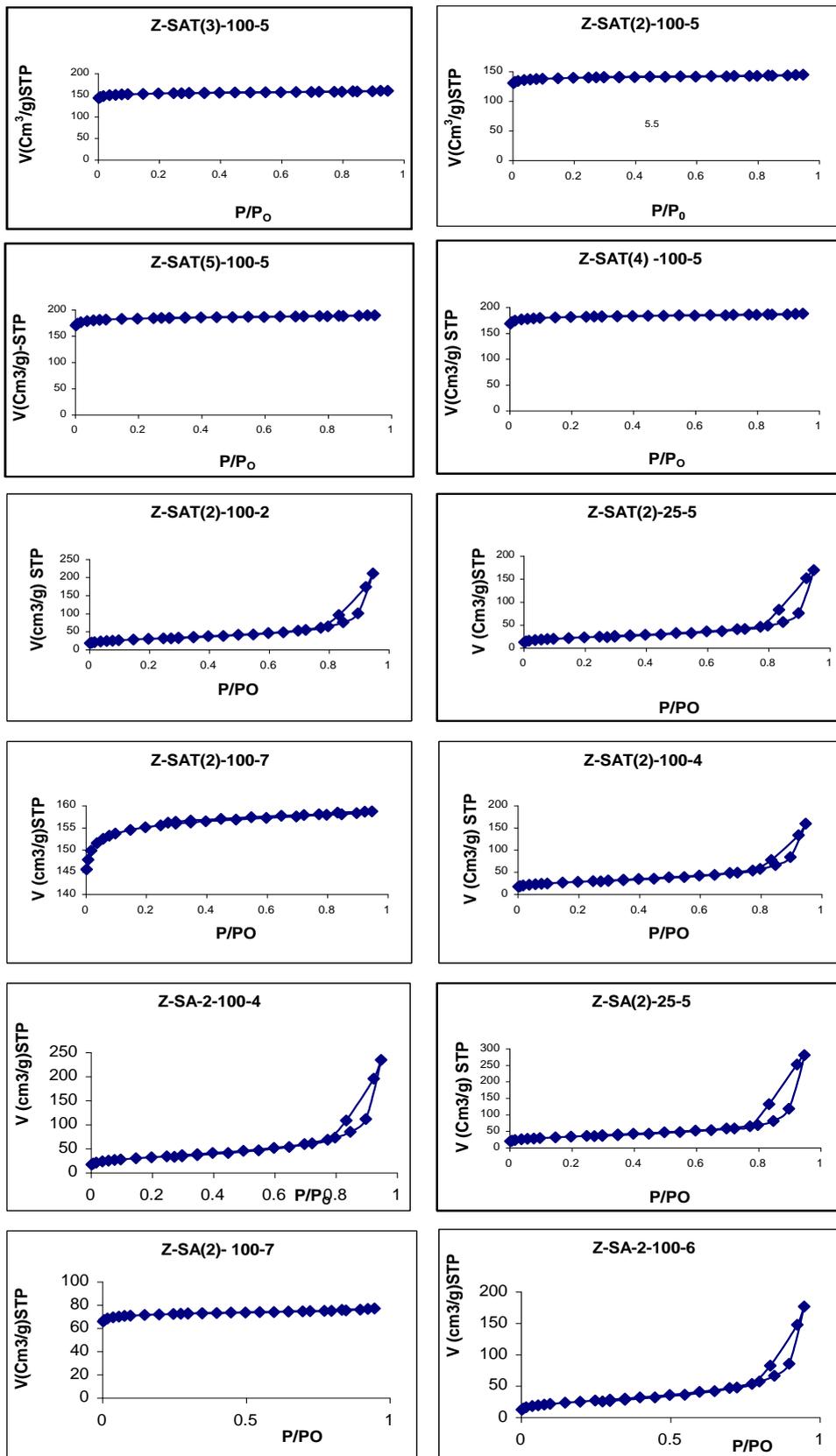
باعتبار أن الزيوليتات مبادلات أيونية جيدة لذلك قمنا باختبار العينة Z- SAT(2)-100-5 في عملية التبادل الأيوني باستخدام أيون الأمونيوم NH_4^+ وذلك من خلال محلول مائي معلوم التركيز لكلوريد الأمونيوم حضرنا عدة محاليل من كلوريد الأمونيوم بتركيز ابتدائي C_0 مختلف ناتج عن تمديد محلول أصلي لكلوريد الأمونيوم ووضعنا كمية من العينة قدرها 100mg في حجم 50mg من كل محلول ابتدائي من كلوريد الأمونيوم مع التحريك المستمر باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 8 ساعات عند الدرجة $25^\circ C$ و من ثم قمنا بترشيح المعلق (زيوليت + الأمونيا) وتعيين تركيز NH_4^+ في الرشاحة وفق طريقة نسلر التي تعتمد على تشكيل معقد مع كاشف نسلر مع الأمونيا ومن ثم قياس الكثافة الضوئية ، وتم حساب كمية الأمونيا المستبدلة وبعد تحديد التركيز الابتدائي الموافق لكمية الأمونيا المستبدلة الأعظمية أجرينا عملية التبادل الأيوني للأمونيا للعينات Z- SAT(3)-100-5 و Z- SAT(4)-100-5 و Z- SAT(5)-100-5 .

النتائج والمناقشة:**1- تحديد عوامل البنية النسيجية : أوضحت النتائج أن الامتزاز في العينات المتبلورة يكون سريعاً ويبلغ**

التوازن في نقاطه الأولى في حدود 25-42min ومن ثم يصبح التوازن أسرع مما يدل على عدم حدوث انتشار منشط في المسام الدقيقة وكذلك عدم وجود تضيقات في مدخل المسام [12 . 13] .

يبين الشكل (1) منحنيات امتزاز النتروجين على العينات المحضرة أن العينات Z-SAT(2)-100-5 ، Z-SAT(3)-100-5 ، Z-SAT(4)-100-5 ، Z-SAT(5)-100-5 تبدي منحنيات امتزاز من النوع اللانغوميري I وفقا لتصنيف سينغ ورفاقه [14]. مع غياب الأنشطة التخلفية، أي انطباق فرع المج على فرع الامتزاز ، تتميز هذه المنحنيات بوجود هضبة موازية لمحور الضغط في مجال واسع وهذه الخاصة مميزة للمواد ذات المسامية الدقيقة وفوق المسامية الدقيقة والزيوليتات نتيجة التأثير المتبادل بين جزيئات المادة الممتزة و جدران المسام [15]. كما أن العينتين Z-SAT(2)-100-7 و Z-SA (2)-100-7 تظهران منحنيات امتزاز من النوع الأول وهي مشابهة للعينات الأربعة الأولى .

أما بالنسبة لبقية العينات فيكون منحنى الإمتزاز مختلفاً عن العينات السابقة حيث ينتمي إلى النوعين II و IV حسب تصنيف سينغ و رفاقه [14]، ويتميز منحنى هذه العينات بثبات كمية المادة الممتزة حتى الضغط النسبي 0.8 و من ثم يزداد بشكل حاد وتظهر الأنشطة التخلفية على منحنى الإمتزاز نتيجة حدوث التكاثر الشعري في المسام الانتقالية.



الشكل (1) : يبين منحنيات امتزاز النروجين عند الدرجة 77k على العينات المحضرة

أنجز تحليل بيانات امتزاز النتروجين للعينات المحضرة باستخدام علاقة BET الخطية و التي تسمح بتحديد سعة الطبقة الأحادية، ومن ثم المساحة السطحية النوعية ، تعتمد هذه العلاقة على تغطية السطح بطبقات متعددة وتعطى بالشكل الآتي :

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

المتبادلة بين الماز و الممتز، عند رسم $\frac{X}{V(1-X)}$ بتابعية الضغط النسبي X في المجال 0.03-0.30 نحصل

على خطوط مستقيمة ، ومن التقاطع $i = \frac{1}{V_m C}$ والميل $m = \frac{C-1}{V_m C}$ حسب سعة الطبقة الأحادية V_m و قيمة

C_{BET} و يبين الشكل (2) نموذجاً لرسومات BET الخطية .

على اعتبار أن $A_m = 16.27A^\circ$ من أجل النتروجين تحسب المساحة السطحية النوعية من العلاقة : (2)

$$S_{BET} = 4.37 \cdot V_m$$

حدد حجم المسام الكلي V_p و ذلك بتحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $X=0.95$ إلى سائل بعد ضربه

بالتاب 10^{-4} . 15.47 على إعتبار أن كثافة النتروجين عند الدرجة 77K تساوي 0.808g/ml [16] .

و يحسب نصف قطر المسام الوسطي على اعتبار أن المسام اسطوانة مفتوحة الطرفين من العلاقة :

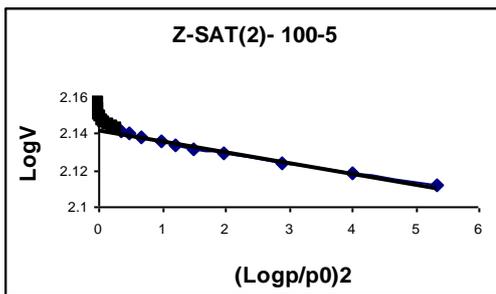
$$r_p (A^\circ) = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}} \right) \cdot 10^4$$

أما حجم المسام الدقيقة V_0 فقد تم تحديده باستخدام علاقة دويينين - رادوشكيفينش (DR) الخطية [16] التالية.

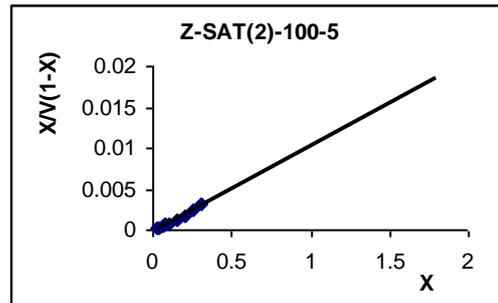
$$\text{Log} V = \text{Log} V_0 - D \text{Log}^2 p/p_0 \quad (4)$$

حيث ينتج خط مستقيم و من تقاطعه يمكن تحديد $\text{Log} V_0$.

ويبين الشكل (3) نموذجاً لرسومات DR لبعض العينات المحضرة .



الشكل (3) نموذجاً لرسومات DR للعينات
Z-SAT(2)-100-5 .



الشكل (2) يبين نموذجاً لرسومات BET الخطية للعينات
Z-SAT(2)-100-5 .

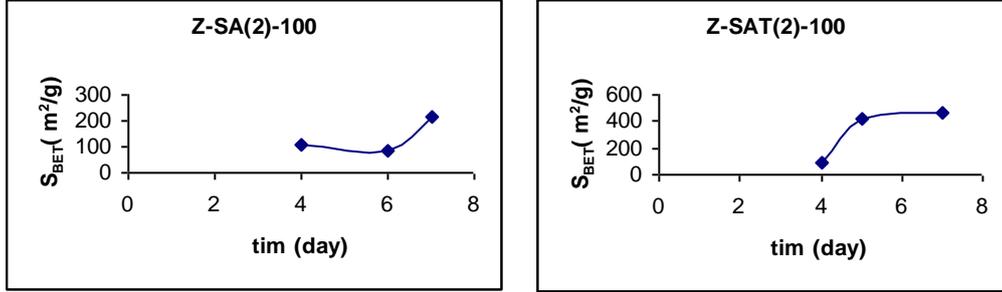
يبين الجدول (1) عوامل البنية المسامية للعينات المحضرة :

الجدول (1) بعض عوامل البنية المسامية للعينات المحضرة

العينة	$S_{BET}, m^2/g$	$r (A^\circ)$	$V_P (ml/g)$	$V_0 (ml/g)$	$V_0/v_p\%$
	1	2	3	4	5
Z-SAT(2) -100-5	414.1	10.72	0.221	0.214	96.8
Z-SAT(3) -100-5	455.6	10.74	0.244	0.235	96.6
Z-SAT(4) -100-5	539.2	10.68	0.288	0.279	97.0
Z-SAT(5) -100-5	545.7	10.66	0.291	0.282	96.9
Z-SAT (2) -25-5	76.2	68.04	0.259	0.031	12.2
Z-SAT(2) -100-2	97.6	66.07	0.322	0.041	12.8
Z-SAT(2) -100-4	91.6	53.17	0.243	0.038	15.5
Z-SAT(2) -100-7	464.2	10.56	0.245	0.240	98.1
Z-SA (2) -25-5	111.3	77.30	0.430	0.0457	10.6
Z-SA (2) -100-4	108.7	66.38	0.360	0.044	12.5
Z-SA (2) -100-6	84.8	64.22	0.271	0.035	13.1
Z-SA (2) -100-7	214.8	10.94	0.117	0.11	94.0

نلاحظ من الجدول (1) تأثير نسبة Si/Al على المساحة السطحية النوعية و حيث يتضح من أجل العينات التي أبدت منحنيات امتزاز من النوع اللانغوميري أن المساحة السطحية النوعية تزداد بازدياد النسبة Si/Al وذلك من القيمة $414.1 m^2/g$ للعينه Z-SAT(2)100-5 حيث $Si/Al = 1$ ($SiO_2/Al_2O_3=2$) إلى القيمة $545.7 m^2/g$ للعينه Z-SAT(5)100-5 حيث $Si/Al = 2.5$ ($SiO_2/Al_2O_3=5$) كما يظهر في العمود (1) من الجدول (1) . تكون أنصاف الأقطار المتوسطة للعينات الأربعة الأولى متقاربة وهي في مجال المسام الدقيق كما يبين العمود (2) من الجدول (1) وتتميز هذه العينات بأن بنيتها المسامية من النوع الدقيق بشكل كامل تقريباً (العمود 5 من الجدول (1) وهذا ما يميز الزيوليتات التي تكون منحنيات امتزازها من هذا النوع أما بالنسبة لدور العامل الموجه (ثلاثي إيتيل أمين) فنلاحظ أنه يلعب دوراً هاماً في إنقاص زمن تشكل البنية الزيوليتية كما نلاحظ من خلال العينتين Z-SAT(2)100-5 و Z-SA (2)100-7 ، وكذلك نلاحظ انخفاض المساحة السطحية النوعية في حال غياب العامل الموجه للبنية كما في العينة Z-SA(2)100-7 ، ويلعب زمن المعالجة الهيدروحرارية دوراً أساسياً في تشكل البنية الزيوليتية و ذلك بوجود العامل الموجه و غيابه كما يتضمن الشكل (4) .

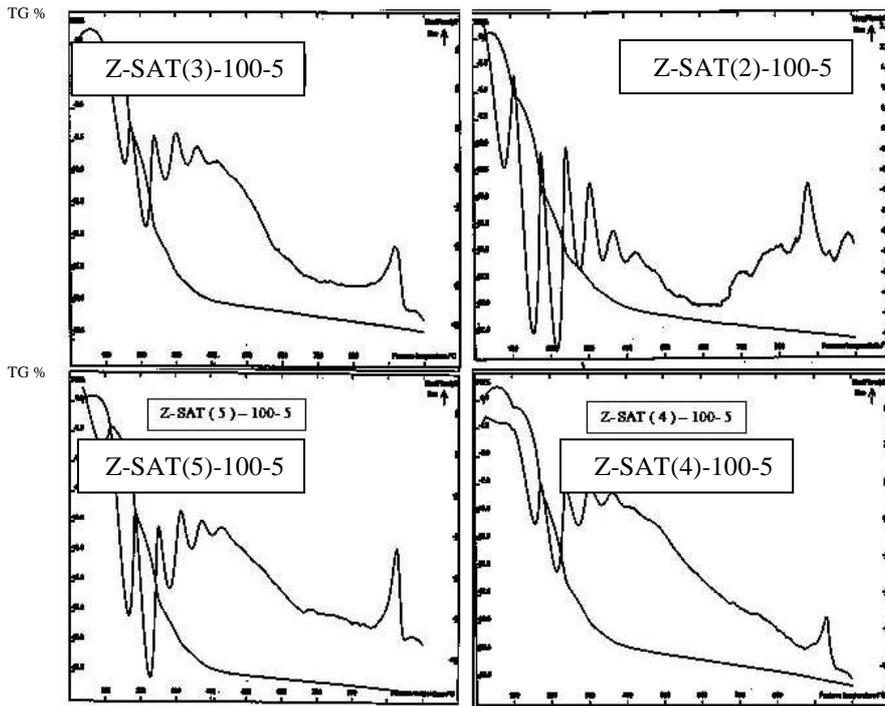
ويبين الشكل (4) تأثير زمن المعالجة الهيدروحرارية على المساحة السطحية النوعية .

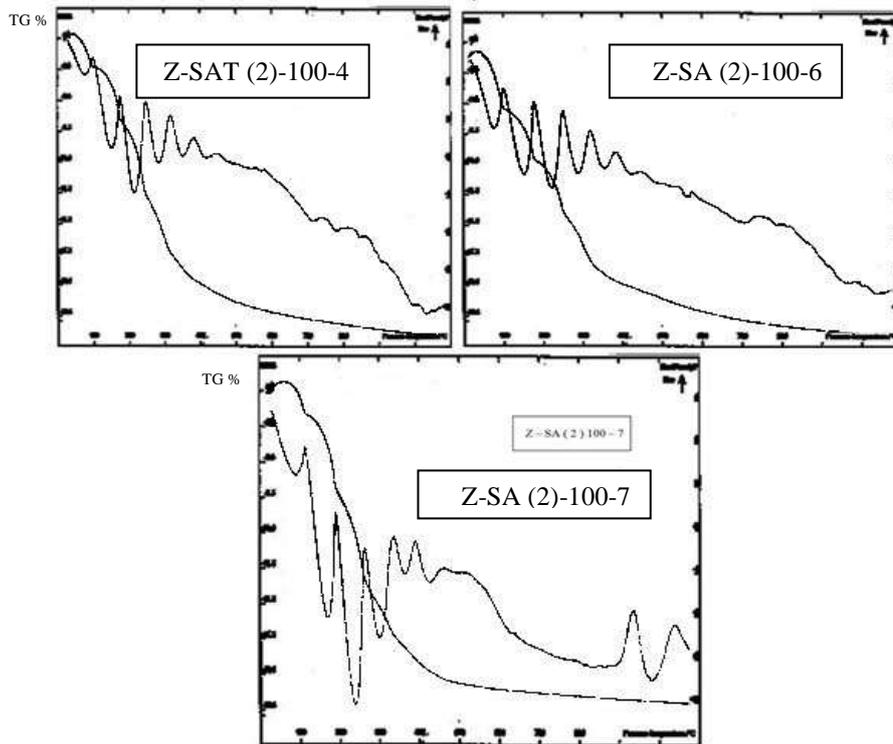


الشكل (4) يبين تأثير زمن المعالجة الهيدروحرارية على المساحة السطحية النوعية

2 - التحليل الحراري التفاضلي

يبيّن الشكل (5) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للعينات المدروسة





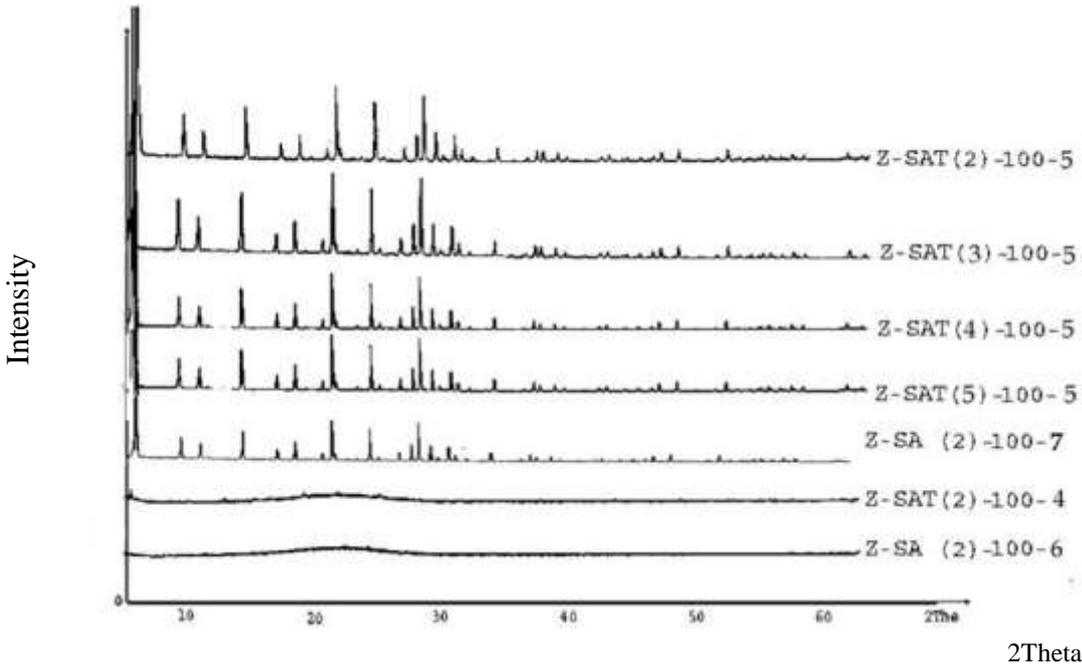
الشكل (5) : منحنيات التحليل الحراري التفاضلي الوزني TG-DTA

نلاحظ من الشكل (5) أن هناك تشابهاً من حيث الشكل العام لهذه المنحنيات وخاصة في المجال الحراري $50-500^{\circ}\text{C}$ حيث تظهر قمم متعددة وتعبّر عن آثار ماصة للحرارة يكون الأثر الأول في المجال $50-100^{\circ}\text{C}$ ويعبر عن فقدان الماء الممتز فيزيائياً لجميع العينات وتكون نسبة منخفضة في كل العينات و يبلغ الحد الأعظمي حوالي 4% في العينة Z-SAT(4)100-5 أما القمم الأخرى في المجال $100-400^{\circ}\text{C}$ فتعبّر عن آثار ماصة للحرارة ناتجة عن الفقد التدريجي لجزيئات الماء الموجودة في البنية الزيوليتية وتحول الهيدروكسيد إلى أوكسيد ويظهر هذا الاختلاف نتيجة وجود جزيئات الماء بأشكال مختلفة داخل البنية المسامية حيث من المعلوم أن جزيئات الماء في البنية الزيوليتية تحيط بالكابتونات التي تعوض الشحنة السالبة لبنية الزيوليت، وهي في هذه الحالة كابتونات الصوديوم Na^+ ، وأيضاً يرتبط الماء الزيوليتي داخل البنية مع ذرات الأوكسجين في البنية الزيوليتية بالإضافة إلى ارتباط جزيئات الماء مع بعضها، ونتيجة هذه الاختلافات في ارتباط جزيئات الماء نلاحظ الخروج التدريجي لهذه الجزيئات ومن ثم يصبح صغيراً جداً وتتغير كمية الفاقد الحراري في العينات وتكون في المجال 20 - 23% . ومن جهة أخرى فإن البنية الزيوليتية تحوي على المادة العضوية ثلاثي إيثيل أمين، والتي تلعب دور العامل الموجه للبنية وتبين الأبحاث الجارية في هذا المجال أن هذه المادة تخرج من داخل المسامات في المجال الحراري [17.18] $200-250^{\circ}\text{C}$ أما بعد الدرجة 400°C فيكون التغير في الفاقد الحراري صغيراً . نلاحظ في العينات Z-SAT(2)100-5 و Z-SAT(3)100-5 و Z-SAT(4)100-5 و Z-SAT(5)100-5 أثراً ناشراً للحرارة عند حوالي الدرجة 900°C ، و يعزى هذا الأثر الحراري إلى تحول البنية الزيوليتية وإعادة تشكل البنية البلورية و نعتقد أنه عند هذه الدرجة يتشكل الطور β كريسستو باليت أو التحول إلى البنية عديمة الشكل و يمكن تحديد ذلك من خلال قياسات X.R.D للعينات عند هذه الدرجة. [17] نلاحظ توافق منحنيات TG-DTA

لهذه العينات مع الشكل العام لمنحنيات التحليل الحراري التفاضلي لمعظم البنى الزيوليتية مما يشير إلى تشكل بنية زيوليتية واضحة ضمن الشروط المستخدمة في هذا العمل. بينما يكون منحنى TG-DTA للعينتين Z-SAT(2)100-4 و Z-SA (2)100-6 مشابهاً من حيث الشكل في الجزء الأول من المنحني حتى الدرجة 400 C° وتختلف في قيمة الفارق الحراري، بينما في الجزء الثاني من منحنى TG-DTA يكون الاختلاف واضحاً حيث لا يظهر الأثر الحراري الناشر للحرارة عند الدرجة 900 C° لهاتين العينتين، أما العينة Z-SA (2)100-7 فيكون منحنى TG-DTA مشابهاً للعينات الأربع الأولى في الجدول (1) الحاوية على البنية الزيوليتية .

3- قياسات الأشعة السينية X.R.D يبين الشكل (6) طيف الأشعة السينية للعينات الأربعة الأولى من

الجدول (1) .



الشكل (6) طيف X.R.D للعينات

نلاحظ من خلال هذا الشكل أن طيف X.R.D لجميع العينات متشابهة من حيث الشكل وتظهر القمم نفسها وفي المواقع نفسها للعينات الأربع الأولى، مما يدل على تشكل بنية بلورية واحدة. تختلف شدة القمم من عينة لأخرى، حيث نلاحظ ازدياد شدة القمم بازدياد النسبة Si/Al و بالتالي تزداد عملية البلورة بازدياد هذه النسبة. من جهة أخرى نلاحظ أن خط الأساس لجميع الطيف يكون واضحاً و منخفضاً و قريباً من المحور الأفقي الأمر الذي يعزى إلى التبلور الجيد للبنية المتشكلة. نجد من خلال الشكل (6) أن القمة الرئيسية تقع في مجال صغير لزاوية الانعراج و أيضاً تظهر قمم عالية الشدة نسبياً في المجال الأكبر لزاوية الانعراج، و تدل هذه القمم على وجود البنية الفراغية ثلاثية الأبعاد و البنية البلورية السداسية hexagonal وهذا ما يميز الزيوليتات [19]. تظهر القمم الرئيسية للبنية الزيوليتية الناتجة عند 2θ التالية :

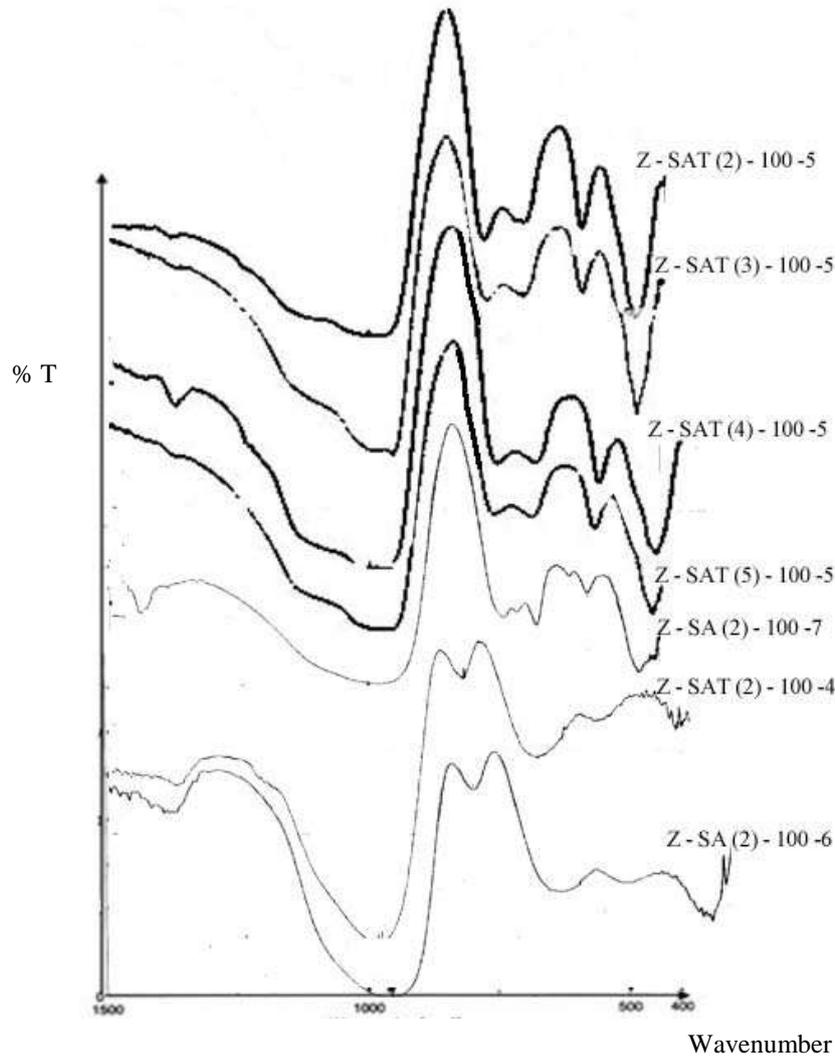
5.9 , 10.1 , 16.1 , 20.1 وتعزى هذه القمم إلى البنية البلورية للزيوليت Y [20] . كما تظهر في الطيف

قماً صغيرة في المجال $2\theta = 40 - 60$ و تعزى إلى تشكل الطور البلوري الزيوليتي للجسماندين Gismanidin

[1] ، وبالتالي نلاحظ أن البنية الناتجة هي الزيوليت Y مع نسبة قليلة من الطور Gis اللذان يشبهان في بنيتهما بنية الفاجازايت، الذي يتألف من حلقات مضاعفة سداسية وثمانية، وتكون نسبة Si/Al = 2.1 - 2.3 ويتألف الجسمانيين من حلقات رباعية و توزع منظم للألمنيوم في البنية وتكون نسبة Si/Al = 1.1 - 1.5 أما الزيوليت Y فتكون فيه القنوات متوازية ومشابهة للفاجازايت وتكون نسبة Si/Al = 1.5 - 3. نلاحظ أيضا إن طيف X.R.D للعينة Z-SA (2)100-7 يكون مشابهاً للعينات الأربع الأولى من حيث مواقع القمم لكن شدة هذه القمم تكون أقل من القمم السابقة، مما يدل على تشكل البنية الزيوليتية بشكل جزئي، وهذا ما لاحظناه من خلال قيمة S_{BET} المنخفضة لهذه العينة ($214.8m^2/g$) بينما لا تتشكل البنية البلورية الحاوية على العامل الموجه خلال أربعة أيام من زمن المعالجة الهيدروحرارية Z-SAT (2)100-4 ونلاحظ الشيء نفسه للعينة بدون عامل موجه خلال ستة أيام من زمن المعالجة الهيدروحرارية Z-SA (2)100-6 حيث يبين طيف X.R.D عدم وجود البنية البلورية .

4- قياسات الأشعة تحت الحمراء FTIR

يعبر طيف FTIR بالنسبة للزيوليتات عن الاهتزازات الناتجة عن الارتباطات Al و Si مع O بشكل أساسي وهذه الارتباطات تشكل رباعيات وجوه TO_4 التي تعتبر الوحدات الأساسية في البنية الزيوليتية. تقع الاهتزازات في مجال أطوال الموجة الصغيرة و المتوسطة حتى $1300cm^{-1}$ وتتغير شدة القمم في كثير من الأحيان نتيجة تغير النسبة Si/Al، و تستخدم طيوف FTIR بشكل واسع كطريقة لتوصيف و تأكيد البنية الزيوليتية بالإضافة إلى طرائق أخرى [1] . يبين الشكل (5) طيوف FTIR للعينات الأربعة الأولى من الجدول (1) .



الشكل (7) طيف FTIR للعينات

نلاحظ من الشكل (7) أن طيف جميع العينات متشابهة من حيث الشكل العام ، ولكن يظهر بعض الاختلاف في شدة القمم وهذا يرتبط بتغير النسبة Si/Al ، تظهر عصابة امتصاص ضعيفة عند طول الموجة 430 cm^{-1} وهي تعبر عن الارتباطات لرباعيات الوجوه TO_4 المشكلة لفتحات المسامات و تظهر في جميع البنى الزيوليتية مثل A , X , Y في المجال $300 - 435 \text{ Cm}^{-1}$. أما القمة الثانية فتظهر عند طول الموجة 475 cm^{-1} فتعبر عن الاهتزازات التشوهية T - O ، و القمة الناتجة عند طول الموجة 570 cm^{-1} تعزى إلى اهتزازات الحلقات المضاعفة D4R و D6R و تظهر في جميع البنى الزيوليتية الحاوية على الحلقات المضاعفة مثل A , Y , X , ZK-5 ، ومجموعة الشابازيت و تكون عادة في المجال $500 - 650 \text{ Cm}^{-1}$ ، أما البنى الزيوليتية التي لاتحتوي حلقات مضاعفة، وإنما تحوي وحدات رباعية متعددة و التي تشكل الفراغات من النوع β مثل الزيوليت W و الماردينايت فتظهر لها عصابات امتصاص في المجال المذكور ولكن تكون شدتها أقل بكثير وتعتبر عن الإهتزازات التكافؤية. أما القمتان عند $720 , 770 \text{ Cm}^{-1}$ فتعبران عن الإهتزازات التناظرية للرباعيات، بينما نلاحظ ثلاث قمم صغيرة عند أطوال الموجة $935 , 1010 , 1026 \text{ Cm}^{-1}$ فتعزى إلى الإهتزازات التشوهية غير التناظرية للرباعيات وهي تختلف

في شدتها من بنية إلى أخرى ، و قد تظهر في بعض البنى ويكون بعضها ضعيفاً في بنى أخرى، و يرتبط على ما يبدو بتركيب البنية البلورية و نسبة Si/Al [11 , 22 ,21] و نلاحظ أنها تكون أوضح في طيف العينة Z-SAT 100-5 (3) و بالتالي استناداً الى ما سبق يمكن القول إن البنية الناتجة في العينات الأربعة هي بنية زيوليتية. نلاحظ أيضاً طيف FT/IR للعينة المتبلورة جزئياً Z-SA (2)100-7 مشابهاً للعينات الأربع الأولى و يدل على احتواء هذه العينة على بنية زيوليتية، لكن بالنسبة للعينة Z-SAT (2)100-4 و Z-SA (2)100-6 يكون طيف FT/IR مختلفاً عن العينات السابقة و بالتالي عدم وجود البنية الزيوليتية فيها .

5- التبادل الأيوني :

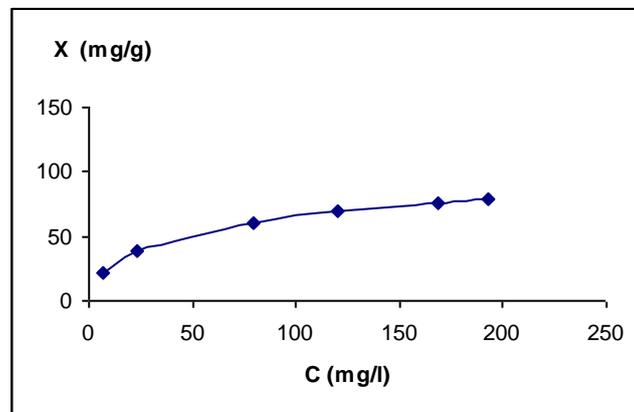
تتميز الزيوليتات بقدرة عالية على استبدال الكاتيونات الموجودة داخلها بأخرى موجودة في المحلول المائي وبالتالي يمكن استخدام هذه الخاصة كمؤشر إضافي على وجود البنية الزيوليتية من جهة وكتطبيق مباشر لقدرتها على التبادل الأيوني من جهة أخرى. تستخدم الزيوليتات من أجل الفصل الانتقائي لكثير من الشوارد في المحاليل المائية، كما ازدادت أهميتها في السنوات الأخيرة بسبب قدرتها على استبدال أيونات العناصر المشعة والتخلص من قساوة الماء، نتيجة التشابه في خواص العينات المحضرة، فقد أجرينا دراسة عملية التبادل الأيوني على العينة Z-SAT(2)100-5 عند تراكيز مختلفة من محلول كلوريد الأمونيوم و بعد تحديد كمية التبادل العظمى بالنسبة لهذه العينة أجرينا عملية التبادل الأيوني للعينات الأخرى عند التركيز الموافق للتبادل الأعظمي. استخدمنا تراكيز مختلفة من كلوريد الأمونيوم مقدرة بوحدة mg/l (50 , 100 , 200 , 250 , 300 , 350) و بعد حدوث التوازن و تحديد تركيز الأمونيوم في الرشاحة حددنا الكمية المتبادلة باستخدام العلاقة :

$$X = C_0 - \frac{C}{m}V$$

حيث C_0 ، C التركيز الابتدائي و التوازني بوحدة (mg/l) . m كمية الزيوليت المستخدم (100 mg) .
 V حجم محلول كلوريد الأمونيوم (50 ml) . X الكمية المتبادلة (mg/g) .

ويبين الشكل (6) منحنى التبادل الشاردي الناتج الذي يعبر عن تغير الكمية المتبادلة X بتابعية التركيز التوازني

. C



الشكل (6) منحنيات التبادل الشاردي لعينة الزيوليت Z-SAT(2)100-5 باستخدام محلول كلوريد الأمونيوم

نلاحظ من الشكل (6) أن منحنى الإمتزاز يتبع الشكل اللانغوميري بشكل عام، و نلاحظ ازدياد كمية المادة الممتزة بازدياد التركيز حتى يصل إلى هضبة تصبح موازية تقريباً لمحور التركيز و تبلغ نهاية عظمى مساوية 78.5 mg/g أو 4.36 m.mol/g الموافق للتركيز الابتدائي 350 mg/l وعند هذا التركيز أجرينا عملية التبادل الأيوني بالنسبة لبقية العينات و كانت النتائج وفق ما يلي .

الجدول (2) كمية المادة المتبادلة للعينات المدروسة

اسم العينة	C° (mg/l)	C (mg/l)	X (mg/g)	X (m.eq/g)
Z-SAT (2)-100-5	350	193	78.5	4.36
Z-SAT (3)-100-5	350	184.7	82.6	4.59
Z-SAT (4)-100-5	350	178.4	85.8	4.76
Z-SAT (5)-100-5	350	169.9	90.09	5.00

نجد من نتائج التبادل الأيوني أن العينات المحضرة لها قدرة عالية على التبادل الأيوني لأيون الأمونيوم ونلاحظ ازدياد الكمية المستبدلة بازدياد النسبة Si/Al ومن جهة ثانية نلاحظ أن الكمية العظمى المستبدلة لأيون الأمونيوم متقاربة إذا ما قورنت مع الزيوليتات المختلفة، حيث تبلغ في الشابازيت 5 m.eq/g وفي الزيوليت X 6.4 m.eq/g وفي الماردينايت 2.6 m.eq/g [17]. وحيث أن كاتيون الأمونيوم يستبدل بكاتيون الصوديوم الموجود في البنية الزيوليتية، وباعتبار أن كمية الألمنيوم ثابتة فمن المفترض أن تكون الكمية المستبدلة أو السعة التبادلية واحدة للعينات، لكن نلاحظ من نتائج البنية النسيجية أن المساحة السطحية النوعية تزداد بازدياد نسبة SiO₂، وبالتالي يمكن لأيونات الأمونيوم أن تحتجز بشكل جزئي داخل مسامات البنية وبالتالي تزداد السعة التبادلية.

الاستنتاجات و التوصيات:

- تكون منحنيات الامتزاز للعينات الأربعة الأولى من النوع اللانغوميري العكوس.
- تتألف البنية المسامية لهذه العينات بشكل أساسي من مسامات دقيقة ويكون نصف قطر المسام الوسطي $\sim 10\text{Å}$.
- تزداد المساحة السطحية النوعية لهذه العينات بازدياد النسبة Si/Al .
- يلعب العامل الموجه ثلاثي إيثيل أمين دوراً هاماً في تشكيل البنية الزيوليتية الناتجة.
- تحدث عملية التبلور بعد خمسة أيام عند الدرجة 100°C بوجود العامل الموجه للبنية، ويكون التبلور جيد في هذه العينات.
- تتشكل البنية الزيوليتية بشكل جزئي بدون عامل موجه للبنية عند الدرجة 100°C بعد سبعة أيام ولا تتشكل بوجوده بدون معالجة هيدروحرارية، وذلك ضمن شروط هذا العمل .
- تتمتع البنية الناتجة بثبات حراري عالي وذلك ما نلاحظه من نتائج التحليل الحراري التفاضلي.

- تؤكد نتائج طيوف FTIR وجود الحلقات المضاعفة والارتباطات رباعيات الوجوه المؤلفة للبنى الزيوليتية.
- تمتلك البنية الزيوليتية الناتجة سعة تبادلية أيونية عالية مع كاتيون الأمونيوم ، الأمر الذي يدل على وجود الكاتيون الذي يعدل الشحنة السالبة للبنية الزيوليتية و له قدرة عالية على الاستبدال مع كاتيونات أخرى .
- تبين نتائج الأشعة السينية XRD التبلور الجيد للعينات الزيوليتية و وجود القمم التي تدل بشكل أساسي على تشكل الزيوليت Y .

المراجع:

1. DONALD, W . BRECK . *Zeolit Molecular Sieves, Structure , Chemistry and use . Wiley-Interscience Publication ,New York, 1974 .50-125.*
2. BARRER, R.M. *Hydrothermal Chemistry of zeolites*, Academic press, New York, 1982.76-134.
3. BRINKER, C.J. ; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry Of Sol-Gel Processing* , Academic press, Boston , 1990, 190-210.
4. KIM, J.M.; JUNS. *Improvement of hydrothermal stability of mesoporous silica using salts*, J. Phys . Chem., B103, ,iss.30, 1999, 6200-6205.
5. TIER , R.K. *The Chemistry of Silica : Solubility , polymerization, colloid and surface properties Biochemistry* , John Wiley, Sons, New york, 1979, 60-90.
6. SZOSTAK, R. *Molecular sieves : principles of synthesis and Identification*, van nostrand reinhold , New York, 1989 .231-254.
7. Influence of the Synthesis Parameters of Textural and Structural Properties of M C M - 4 1 Mesoporous Material Microporous and Mesoporous Material, 17, 2000, 137- 144.
8. YI . HONG – JIANG ; WU . TAI – LIU ; WANG . LI – PING. *Synthesis of zeolite ZSM- 2 using zeolite Na X as seeds* . Chinese J. of Chem., 22 , 2004, 126 -130.
9. MUTHU, K. ; SHELU, G. ; KAPI, S. *Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratio. Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 2008, 103-109.
10. CHIRANSEVI, T.; MUTHU, G.; GUPTA, J . K.; MURALI, D .G . *Thermochim. Acta*, 443, 2006, 87-99.
11. YONGMING, L. ; ZHAOYIN, H. ; RONGTAOLI ; XIAOMING, Z . *synthesis of ultrastable ordered mesoporous aluminosilicates molecular sieves with hard template* , Microporous and Mesoporous Materials , 110 , 2008, 583-589.
12. TAO, S. ; MICHAEL, W. ; GACKIE, Y. *Synthesis of amorphous silica with adamantantanamine as a templating agent*, royal society of chemistry chem. Commun, 2000, 2057-2058.
13. YOUSSEF, A.M.; MOSTAFA, M. R.; EL- NABRAWY, Th. *Surface Technoe.* 1978, 451-458.
14. SING , K.S.W.; EVERETT, D .H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUGUEROL , J. ; SIEMIENIEWSKA, T. *Pure and Appl.Chem.*, 57, 1985, 559 - 603.
15. EVERRET, D.H.; POWELL, J.C.; J. Chem . Soc. Faraday Trans., 1976, 92-119.

16. GREGG, S. J .; SING, K . S .W . *Adsorption surface Area and porosity*, Acad .press, 1982 ,195-231.
17. BARRER , R.M.; P.J.; FLANIGEN. EM., Pat .USA 3306922 , 1967.550.
18. BENNET, J.M .; SMITH, J.V. Mat . res . bull .3 ,1968, 633.
19. CONRAD. I . ; MARK, M . *Improved catalysts for heavy oil upgrading based on zeolite Y Nanoparticl s* . Report , Atlanta University, 2004, 315.
20. SAMIA, F . *Direct synthesis of zeolite Y with large particle size*. Int . J.of Inorg. Mat,Vol.3,7, 2001773-780 .
21. FLANIGN. M..A.; PEREZ P, J.*Zeolite*, 11, 1991, 202.
22. YONG , S. K.; WHA, S. A . *synthesis and characterization of zeolite L*. Bull .Korean Chem. . Soc .v.20 (2) , 1999,1-6.