

تحضير وتوصيف بنية زيوليتية الومينوسيليكاية ميكرو- ميزومسامية منتظمة

الدكتور ابراهيم راهب *

الدكتور عقل رومية **

ياسر خضر ***

(تاريخ الإيداع 31 / 3 / 2010. قُبل للنشر في 24 / 5 / 2010)

□ ملخص □

تم في هذا البحث تحضير عينات من الألمينوسيليكاات ذات البنية الميزومسامية عند نسب مختلفة من $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20,40,80$ ، وذلك في درجة حرارة الغرفة، وكذلك بالمعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة 100°C لمدة 24 ساعة باستخدام سيتيل ثلاثي ميتيل أمونيوم بروميد كعامل موجة للبنية . لوحظ تشكل بنية منتظمة ميزومسامية من النوع MCM-41 بوجود العامل الموجة للبنية، و عدم تشكل البنية في العينات المحضرة بغياب العامل موجة للبنية . استخدمنا طرائق مختلفة لتوصيف العينات الناتجة، وهي طريقة امتزاز النيتروجين عند الدرجة 77K لتحديد البنية النسيجية للعينات من خلال تحليل بيانات الامتزاز، وطريقة التحليل الحراري الوزني التفاضلي TG-DTA لمعرفة الآثار الحرارية المرافقة و ثبات البنية ، طريقة FTIR لمعرفة الارتباطات الموجودة داخل البنية المتشكلة و طريقة XRD لتحديد الطور المتشكل . تمت دراسة إمكانية امتزاز أزرق الميتيلين من محاليله المائية، وذلك لتحديد الفة هذه البنى لامتزاز الألوان من المحاليل .

الكلمات المفتاحية: ميزومسام ، MCM41 ، معالجة هيدروحرارية ، امتزاز ، DTA ، 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 .

Preparation and Characterization of a Systematic Micro-Mesoporous Aluminosilicate Zeolite Structure

Dr. Ibrahim Raheb *

Dr. Akel Romie **

Yasser Khuder ***

(Received 31 / 3 / 2010. Accepted 24 / 5 / 2010)

□ ABSTRACT □

In this work, some samples of Aluminosilicate with mesoporous structure were prepared at different molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20, 40, 80$, at room temperature and hydrothermal treatment (100°C) for 24 hours. This treatment was done using acetyl trimethyl-amonium bromide as a structural directing agent. It has been remarked a formation of a ordered mesoporous structure (MCM-41). There is no structural formation without a directing agent. The methods used to characterization the resulting structure were : Nitrogen adsorption at 77K to determine the textural structure ,TG- DTA to determine the thermal effects and stability of the structure, FTIR to determine the types of surface bonds and XRD to verify the type of crystalline phase, was studied to determine the affinity of resulting structures to adsorption of colors from solutions .

Key words: Mesoporous, MCM-41 hydrothermal treatment, adsorption, DTA, FTIR, XRD.

* Prof , Dept. Of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University Latakia, Syria .

** Prof, Dept. Of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria

*** Postgraduate Student, Dept. Of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University Latakia.

مقدمة:

تنتمي البنى الميزومسامية المنتظمة الألومينوسيليكاتية الى عائلة البنى الزيوليتية من النوع M41S إذ تتشكل المسامات داخل البنية من وحدات أساسية ذات بنية سداسية hexagonal، و تحوي على ارتباطات مختلفة لتشكل بنى مختلفة مثل MCM-41 و MCM-48 وتصنف هذه المركبات ضمن البنى الزيوليتية عالية الانتظام [1,2]، تتمتع هذه البنية بمسامات ذات أقطار متغيرة °15-100A، و هذا ما يؤهلها للاستخدام في مجالات الحفز الكيميائي بشكل جيد وفصل الجزيئات الكبيرة التي لا تستطيع فصلها الزيوليتات و لها قدرة جيدة على تكسير الهيدروكربونات و تحويلها الى الغازولين .وتستخدم في عملية الامتزاز وتكنولوجيا النانو، حيث تصل قيمة السطح النوعي لها إلى أكثر من $2 \cdot 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [2].

لقد شهدت السنوات الأخيرة تطوراً كبيراً في مجال تحضير المركبات الألومينوسيليكاتية الميزومسامية وكان للباحثين في شركة Mobil Oil Corp الدور البارز في تحضير المركبات الميزومسامية و دعيت عندئذ بـ M41S، وكان هذا الاكتشاف حافزاً للكثير من الباحثين في العالم لتركيز أبحاثهم حول هذا النوع من المركبات لما لذلك من أهمية بالغة في مجال استخدام هذه المركبات [2,3].

تتشكل المسامات داخل البنية نتيجة استخدام مركبات عضوية ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة و تحوي على مجموعات وظيفية خاصة المركبات الفعالة سطحياً إذ تلعب هذه المواد دور العامل الموجه للبنية (SDA)، وهي التي تسهم في تشكيل البنية المسامية عالية الانتظام للمركبات الميزومسامية . يتم اصطناع هذه البنى بإضافة المادة الفعالة سطحياً كأملح الأمونيوم الرباعية الكاتيونية $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{X}^-$ ومصادر مختلفة للسيليكا (سيليكات الصوديوم، تترائيثيل أورثو السيليكات) ومصدر الألمنيوم في شروط المعالجة الهيدروحرارية أو في درجة حرارة الغرفة ومن ثم معالجة الناتج حرارياً من أجل طرد العامل الموجه للبنية ويبين الشكل (1) آلية تشكل البنية MCM-41 [4,5,6]. تحدث في الجملة المتشكلة في أثناء تحضير المركبات الميزومسامية عمليات معقدة تؤدي إلى تشكل ترتيبات مختلفة منها تشكل الميسيلات الاسطوانية والبنية السداسية و بنى مكعبية و بنية صفائحية مؤلفة من خيوط أنبوبية مرتبة فوق بعضها بأشكال منتظمة، و هذا بدوره يؤدي إلى تشكل بنى نهائية عالية الانتظام تحوي مسامات انتقالية على شكل اسطوانات مفتوحة مرتبة فوق بعضها بعضاً. تعتبر البنية MCM-41 أهم فرد في عائلة المركبات الألومينوسيليكات الميزومسامية مؤلفة من قنوات ذات أبعاد متساوية مرتبة بشكل منتظم لتشكل بنية فراغية سداسية . يمكن لهذه البنية أن تستخدم كحفاز أو حامل للحفاز، حيث يمكن تحميل بعض الحفازات داخل بنية المركبات الميزومسامية، و ذلك لزيادة القدرة الحفزية من جهة وزيادة انتقائية التفاعل الحفزي من جهة ثانية [7,8].

يعدّ MCM-41 من أشهر المركبات الميزومسامية حيث يتكون من السيليكا بشكل أساسي و تكون جدران المسامات المتشكلة غير بلورية فهي تعطي انعكاسات في طيف الأشعة السينية X.R.D في مجال الزوايا الصغيرة جداً، يملك هذا المركب بنية منتظمة تحوي على مسامات ميزومسامية فقط وتكون هذه المسامات مرتبة من بنى سداسية. حيث تكون المسامات مفصولة عن بعضها بواسطة جدران رقيقة من السيليكا سماكتها 1-1.5 nm لذلك تكون كثافة هذا النوع من المركبات صغيرة [9,10].

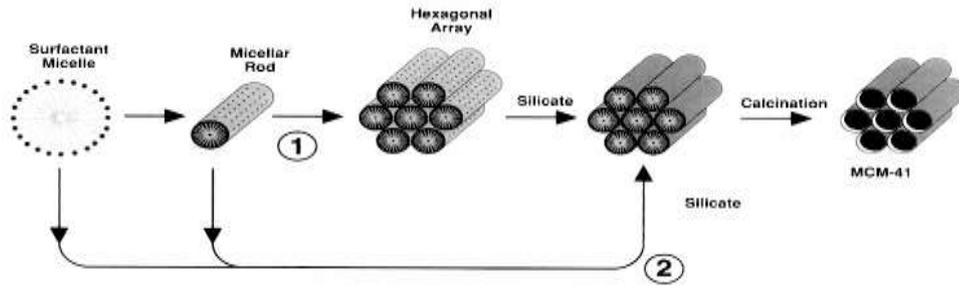


Fig. 9. Possible mechanistic pathways for the formation of MCM-41: (1) liquid crystal phase initiated and (2) silicate anion initiated (from [6])

الشكل (1) يبين مراحل تشكل مركب MCM-41

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية البحث في أنه يتناول عملية اصطناع بنى ميزومسامية ذات أهمية بالغة في مجالات صناعية مختلفة من حيث كونها حفازات أو حاملة للحفازات كما يمكن استخدامها في عمليات الفصل والتنقية والامتزاز بالإضافة إلى ذلك يعدّ هذا البحث من الأبحاث الأولى في القطر العربي السوري في مجال اصطناع البنى الميزومسامية وما لذلك من أهمية كبيرة في دفع عملية التنمية في سورية . يهدف هذا البحث إلى تعيين شروط تحضير بنية ميزومسامية مكونة من السيليكيا والألومينا وتوصيف البنية الناتجة .

طرائق البحث ومواده:

1 - تحضير العينات .

تم إضافة 0.72g من العامل الموجه للبنية (مركب سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد) إلى 20 ml من الماء المقطر مع التحريك في بيشر سعة 100 ml ثم أضفنا 10ml من الكحول الايتيلي النقي و 3.5ml من محلول الامونيا 25% وحرك المزيج لمدة 15min .

نضيف إلى المحلول السابق محلول نترات الألمنيوم 0.094g في 15ml من الماء المقطر مع التحريك لمدة 15min ، ثم نضيف إلى المزيج السابق محلول سيليكات الصوديوم 0.53g في 10ml من الماء المقطر مع التحريك لمدة نصف ساعة ثم نضيف حمض الكبريت المركز حتى $pH = 10$ فنحصل على هلام حيث يكون التركيب المولي للمزيج الابتدائي الناتج كما يأتي:



وتكون النسبة في هذا المزيج $SiO_2/Al_2O_3 = 20$ تم تحضير النسب 20 , 40 , 80 ، وذلك بزيادة كمية السيليكات، تم تقسيم المزيج الابتدائي الى قسمين الأول يترك لمدة 24 ساعة ثم يرشح و يغسل من أجل التخلص من أيونات الكبريتات ، ويجفف عند الدرجة $120\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 4 ساعات و القسم الثاني يوضع في مفاعل مصنوع من الكروم ويحوي كاس من النفلون المعزول بشكل كامل، و يعالج هيدروحرارياً لمدة 24 ساعة عند الدرجة $100\text{ }^\circ\text{C}$ ، ثم يبرد المفاعل يرشح الناتج و يغسل بالماء المقطر و يجفف عند الدرجة $120\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 4 ساعات. تم يكلس الناتج عند الدرجة $500\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة أربع ساعات لطرده العامل الموجه للبنية .

تم تحضير عينات من دون عامل موجه للبنية، وذلك عند النسبة $SiO_2/Al_2O_3 = 80$ ، أعطيت العينات المحضرة رموزاً تدل على البنية الناتجة فمثلاً الرمز SNC(20)-100-24 ترمز S لسيليكات الصوديوم و N لنترات

الألمنيوم و C للسيتيل و 20 للنسبة SiO_2/Al_2O_3 و 100 لدرجة المعالجة الهيدروحرارية و 24 لزم المعالجة الهيدروحرارية مقدرة بالساعات.

2- تحديد بعض عوامل البنية النسيجية .

أجرينا تحديد بعض عوامل البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية ، حجم المسام الكلي، نصف قطر المسام الوسطي المسام الدقيقة و توزع حجم المسام) من خلال تحليل بيانات امتزاز N_2 عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gimini III 2375، وذلك بعد تفريغ العينات باستخدام مفرغة ملحقة بالجهاز عند الدرجة $200^\circ C$ والضغط 10^{-4} torr لمدة 24 ساعة .

3- التحليل العنصري .

تم تحديد التركيب الكيميائي للعينات الناتجة باستخدام تقنية الليزر Laizer . mass spectroscopy باستخدام جهاز من نوع Emal.2 لتحليل المواد الصلبة . وذلك بتسليط شعاع ليزري عالي الطاقة و ضيق الحزمة مصدره أوكسيد الايتيريوم ، حيث تتشكل بلازما و يتولد تيار من الأيونات يخضع لفرق جهد يؤدي الى فصل الأيونات حسب طاقة كل منها ، يتم تحديد كمية العنصر باستخدام كاشف يعتمد على فرق طاقة الأيونات .

4 - التحليل الحراري الوزني - التفاضلي 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 $20^\circ C/min$ ويتدفق غاز الأرجون .

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

طيوف الأشعة السينية باستخدام جهاز من نوع STOE Pwder Diffraction System مزود بمصعد من النحاس طول موجته 1.5401\AA و مرشح من النيكل .

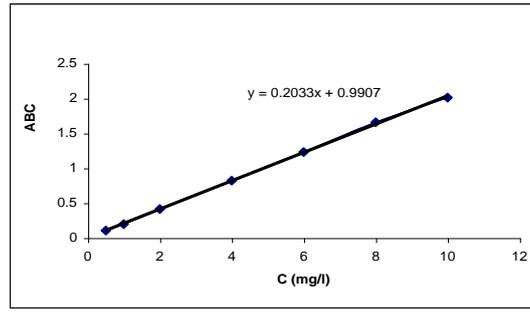
6- قياسات الأشعة تحت الحمراء FTIR

أنجزت طيوف الأشعة تحت الحمراء FTIR للعينات باستخدام جهاز من نوع JASCO FTIR – 400 PLUS و ذلك بخلط كمية صغيرة من العينة مع كمية كبيرة من بروميد البوتاسيوم بنسبة حوالى (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 .

7- امتزاز أزرق الميتلين (MB)

تحديد المنحني القياسي : حضرت عدة محاليل مائية لأزرق الميتلين مختلفة التراكيز 0.25-8mg/l. وقيست

امتصاصيتها عند طول الموجة 663 nm (الموافق لامتصاصية الأعظمية) بدلالة التركيز فحصلنا على خط مستقيم يمثل المنحني القياسي بالشكل (2) ، حيث استخدم لاحقاً لتحديد تراكيز المحاليل بعد عملية الامتزاز .



الشكل (2): يبين المنحني القياسي لأزرق الميتيلين .

النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (3) أن منحنيات الامتزاز لعينات المحضرة هي من النوعين II و IV وفق تصنيف سينغ ورفاقه [11]، وتحتوي على أنشودة تخلفية . نلاحظ أنه من أجل العينات المحضرة عند درجة الحرارة 25°C أن النسبة SiO_2 / Al_2O_3 تؤثر على منحنيات الامتزاز حيث نلاحظ في العينة SNC(20)25-24 أنه عند الضغوط المرتفعة $P/P_0 > 0.8$ يحدث ازدياد في قيمة الامتزاز وتكون الأنشودة التخلفية طويلة وضيقة، أما للعينة SNC(40)-25-24 فيكون الازدياد في قيمة الامتزاز عند الضغوط المرتفعة أقل من العينة الأولى ويزداد عرض الأنشودة التخلفية، أما في العينة SNC (80) 25 - 24 فتكون الأنشودة التخلفية أكثر وضوحاً وأكثر عرضاً. أما بالنسبة إلى العينات المعالجة هيدروحرارياً عند الدرجة 100°C ولمدة 24 ساعة فنلاحظ تغير في شكل الأنشودة التخلفية، حيث تزداد عرضاً، وذلك بازدياد النسبة SiO_2 / Al_2O_3 ، لكن الشيء المميز لجميع المنحنيات هو وجود الازدياد في قيمة الامتزاز الذي يبدو على شكل كتف على منحنيات الامتزاز لجميع العينات، وذلك عند قيمة $\frac{P}{P_0} \approx 0.15 - 0.2$ وتبين المراجع أن هذا الكتف يكون مميزاً للكتائف الشعري في الميزومسام الإسطواني والمميز للبنية الميزو مسامية من النوع MCM-41 [12].

أما منحنيات الامتزاز المحضرة من دون عامل موجه فهي من النوعين II و IV وفق تصنيف سينغ ورفاقه وتحتوي على أنشودة تخلفية طويلة وضيقة وتتميز بازدياد قيمة الامتزاز قرب الضغط الإشعاعي بشكل واضح ما يعني مساهمة السطح الخارجي في عملية الامتزاز SNC (80) 25 - 24 و SN (80) 100 - 24 ، وهي مختلفة من حيث الشكل عن منحنيات العينات المحضرة باستخدام السيتيل .

1- تحديد عوامل البنية النسيجية:

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

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

حيث تمثل C ثابت علاقة BET [13] ويعبر عن التأثيرات المتبادلة بين الماز و الممتز، عند رسم

بتابعية الضغط النسبي $\frac{P}{P_0} = X$ 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 وقيمة C_{BET} و يبين الشكل (4) نموذجاً لرسومات BET الخطية .

ترتبط سعة الطبقة الأحادية V_m بالمساحة السطحية النوعية بالعلاقة التالية :

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

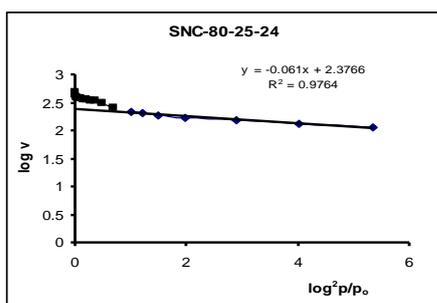
حيث تمثل L عدد أفوكادرو و A_m سطح مقطع الجزيئة الممتزة و 22414 الحجم المولي لأي غاز في الشراطين النظاميين (STP) بوحدة cc/mol ومن أجل النتروجين الممتز تكون $A_m = 16.27 \text{ \AA}^2$ و تؤول العلاقة (2) إلى الشكل

$$S_{BET}(m^2/g) = 4.37 \cdot V_m \quad (3)$$

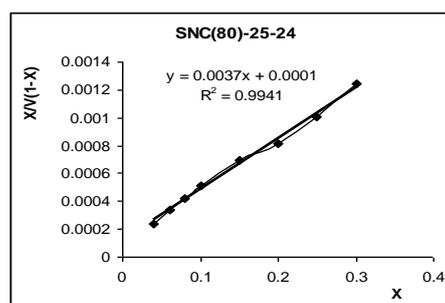
حدد حجم المسام الكلي من العلاقة $V_{0.95} (ccSTP/g) = 15.47 \cdot 10^{-4} \cdot V_p (ml/g)$ ، وذلك بتحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $X=0.95$ إلى سائل بعد ضربه بالثابت $15.47 \cdot 10^{-4}$ على اعتبار أن كثافة النتروجين عند الدرجة 77K تساوي 0.808g/ml [14] . و يحسب نصف قطر المسام الوسطي على اعتبار أن المسام اسطوانة مفتوحة الطرفين من العلاقة :

$$r_p (\text{\AA}) = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}} \right) \cdot 10^4 \quad (4)$$

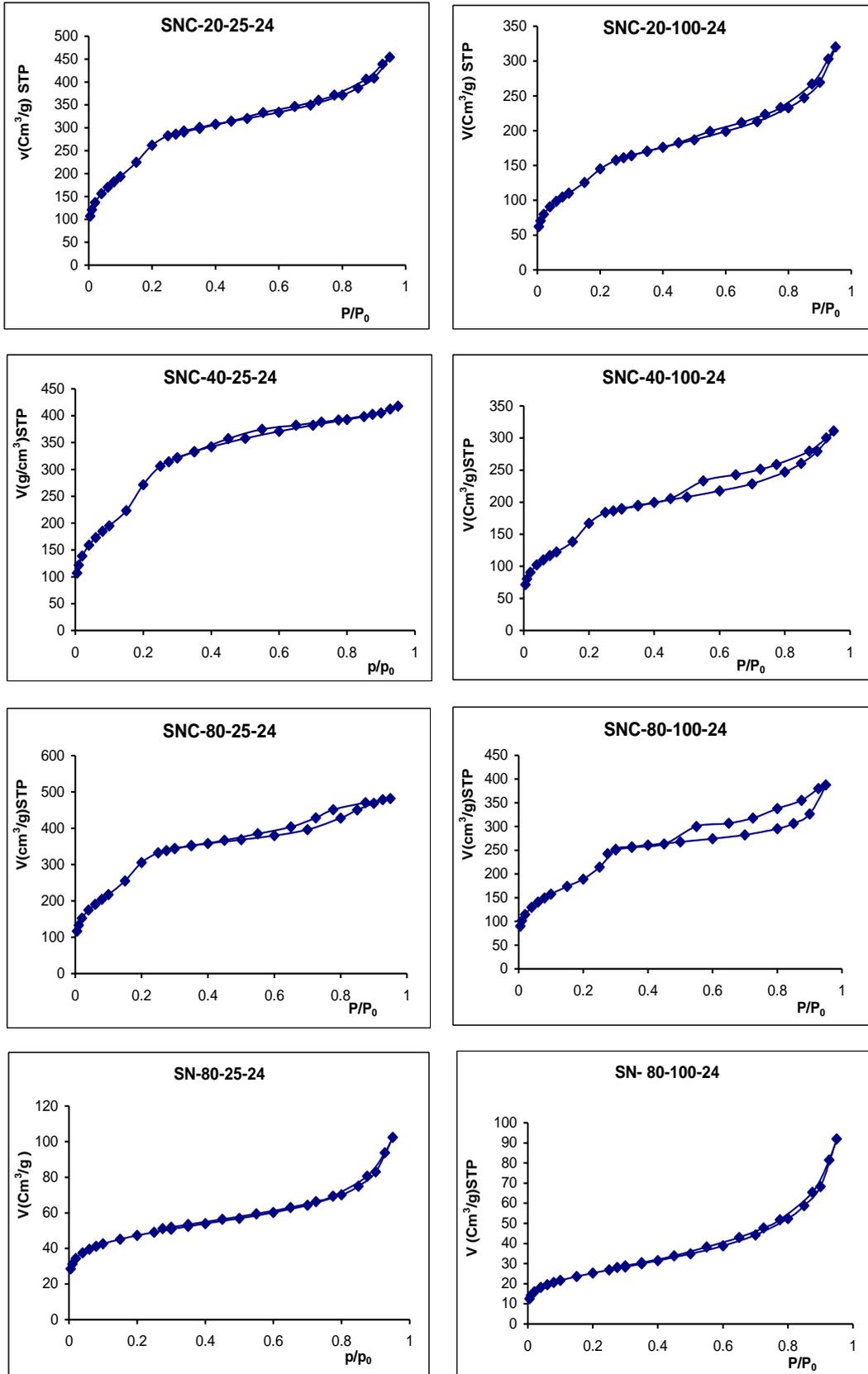
أما حجم المسام الدقيقة V_0 فقد تم تحديده باستخدام علاقة دوبينين - رادوشكيفينش (DR) الخطية [15] التالية. (5) $\text{Log}V = \text{Log}V_0 - D \text{Log}^2 p/p_0$ حيث D ثابت دوبينين و ذلك من خلال رسم $\text{Log}V$ بتأبعية $\text{Log}^2 p/p_0$ حيث ينتج خط مستقيم و من تقاطعه يمكن تحديد $\text{Log}V_0$ وميله $-D$. و يبين الشكل (5) نموذجاً لرسومات DR لبعض العينات المحضرة .



الشكل (5) يبين نموذجاً لرسومات DR للعيينة SNC (80) -25-24



الشكل (4) يبين نموذجاً لرسومات BET الخطية للعيينة SNC (80) -25-24 .



الشكل (3) : يبين منحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على العينات المحضرة

الجدول (1) خواص البنية النسيجية لجميع العينات المحضرة عند الدرجة العادية و المعالجة هيدروحرارياً

العينة	$S_{BET}, m^2/g$	$V_p, ml/g$	$r (A^0)$	$V_m, Cm^3/g$	$V_0, ml/g$	$V_0/V_p, \%$	C_{BET}
SNC(20)-25-24	971	0.702	14.45	222.2	0.325	46.3	45
SNC(20)-100-24	533	0.495	18.57	121.95	0.186	37.7	41
SNC(40)-25-24	1092	0.646	11.82	250	0.331	51.3	40
SNC(40)-100-24	624	0.481	15.41	142.85	0.206	42.9	35
SNC(80)-25-24	1150	0.745	12.95	263.15	0.368	49.5	38
SNC(80)-100-24	780	0.564	14.45	178.57	0.274	48.8	56
SN (80)-25-24	156.6	0.158	20.17	35.85	0.07	44.6	279
SN (80)-100-24	90.8	0.142	31.2	20.79	0.040	28.7	160.3

نلاحظ من الجدول (1) ازدياد المساحة السطحية النوعية للعينات المحضرة عند الدرجة $25^\circ C$ بزيادة النسبة SiO_2 / Al_2O_3 ، وتبلغ قيمة عظمى $1150 m^2/g$ عندما تكون النسبة $SiO_2 / Al_2O_3 = 80$. كما تزداد المساحة السطحية النوعية للعينات المحضرة في شروط المعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$ بزيادة النسبة SiO_2 / Al_2O_3 وتبلغ قيمة أعظمية عندما $SiO_2 / Al_2O_3 = 80$ كما هو واضح في العمود 1 من الجدول (1) تكون المساحة السطحية النوعية للعينات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة أكبر من المساحة السطحية للعينات المحضرة في شروط المعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$. وعلى ما يبدو أن المعالجة الهيدروحرارية تؤدي إلى انحلال المكونات في هذه الشروط (ضغط بخار الماء العالي، وسط قلوي عالي)، ولا تنتقل هذه المكونات بشكل كامل إلى الطور الصلب الناتج ويبقى جزء كبير منها في الطور السائل وخاصة السيليكات التي تبقى بكمية كبيرة في الطور السائل، وهذا ما تبينه نتائج التحليل العنصري حيث إن النسبة SiO_2 / Al_2O_3 في الطور الصلب أقل بشكل واضح من النسبة المستخدمة في المزيج الابتدائي.

نلاحظ أن جميع العينات تحوي على نسبة من المسامية الدقيقة المحسوبة وفق علاقة DR. حيث تبلغ 46.3% للعينات SNC(20) 25 – 24 و 51.3% في العينة SNC(40)25 – 24 و 49.5% في العينة SNC(80) 25 – 24 وتتناقص نسبة المسامية الدقيقة بالمعالجة الهيدروحرارية ، لتصل إلى 37.7% للعينات SNC(20) 100 – 24 و 42.9% للعينات SNC(40) 100 – 24 ، بينما لا يلاحظ تغير يذكر في نسبة المسامية الدقيقة عندما تكون $SiO_2 / Al_2O_3 = 80$. للعينات المحضرة في درجة حرارة الغرفة أو بالمعالجة الهيدروحرارية كما هو واضح في العمود 6 في الجدول (1).

أما بالنسبة إلى نصف قطر المسام المتوسط r_p فيكون التغير غير منتظم بالنسبة إلى العينات المحضرة في درجة حرارة الغرفة، كما هو واضح في العينات (1,3,5) في العمود (3) الجدول (1) حيث يكون 14.45 \AA للعينات (1) ثم يتناقص ليصبح 11.82 \AA للعينات (3) ويعود ليزداد إلى 12.95 \AA للعينات (5) . بينما يتناقص نصف قطر المسام المتوسط للعينات المحضرة بالمعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$ ، وذلك بازدياد النسبة SiO_2 / Al_2O_3 كما هو واضح في العينات (2,4,6) في العمود (3) الجدول (1) حيث يكون 18.57 \AA للعينات (2) ويتناقص ليصبح 15.41 \AA للعينات (4) ويستمر التناقص ليصبح 14.45 \AA للعينات (6) ويتوافق ذلك مع ازدياد المسامية الدقيقة لهذه العينات كما يبين العمود (6) من الجدول (1) .

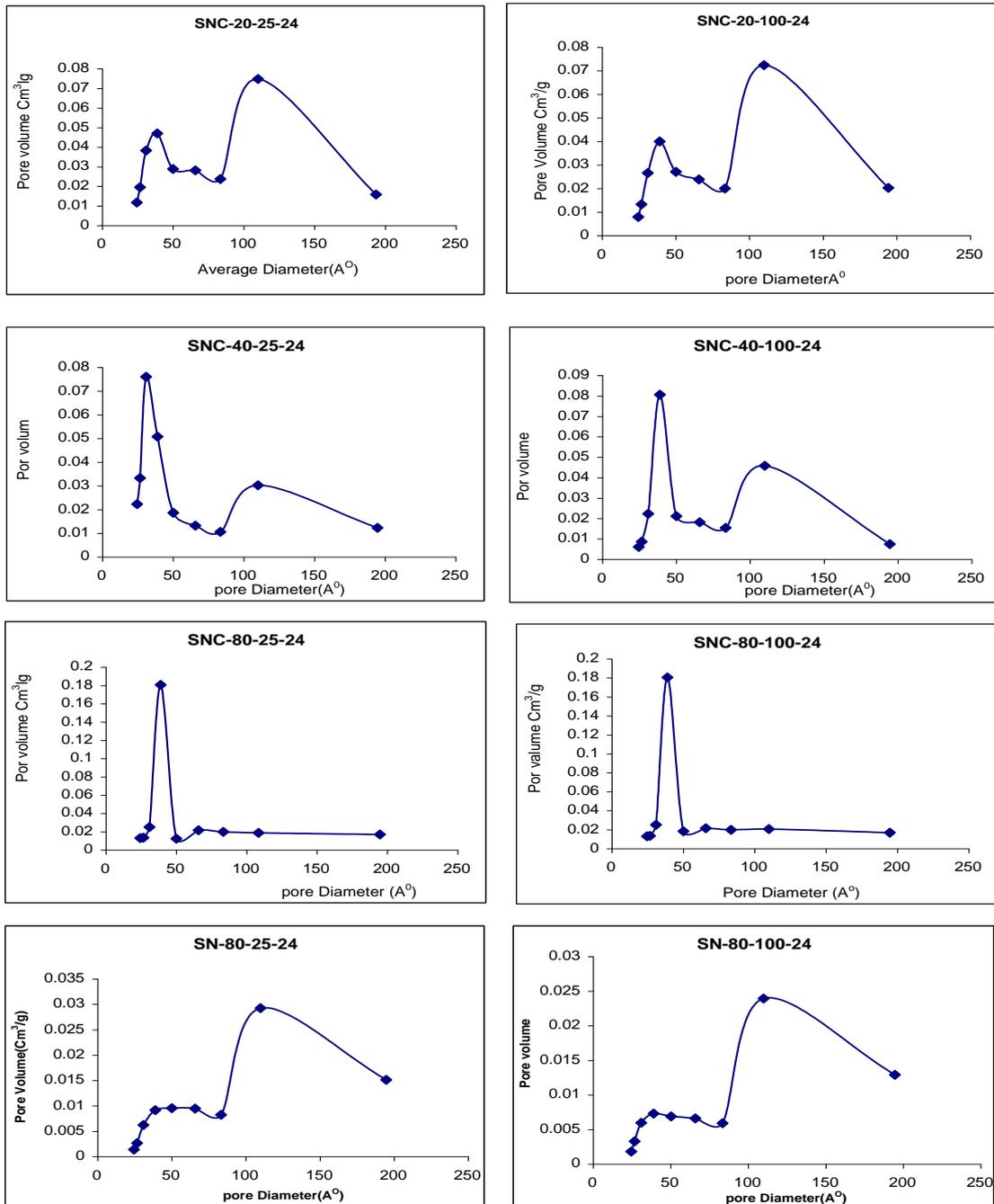
يكون تأثير درجة حرارة التحضير واضحاً على نصف قطر المسام الوسطي، و ذلك للعينة نفسها المحضرة عند الدرجتين 25°C و 100°C حيث نلاحظ أنّ نصف قطر المسام الوسطي يزداد بشكل واضح عند الانتقال من الدرجة 25°C الى الدرجة 100°C كما هو واضح في العينات (1,2) ، (3,4) ، (5,6) في العمود (3) الجدول (1) ويتوافق ذلك مع تناقص المسامية الدقيقة كما يبدو من العمود (6) من الجدول نفسه.

وبشكل عام تتطابق أنصاف أقطار العينات المحضرة $18-12^{\circ}\text{A}$ مع أنصاف أقطار البنية المسامية MCM-41 وهي في المجال $17-13^{\circ}\text{A}$ المحضرة من قبل Aguado ورفاقه [6] .

أما بالنسبة إلى العينات المحضرة بدون استخدام عامل موجه فتتمتع بسطح نوعي منخفض $156\text{ m}^2/\text{g}$ للعينة SN (80)-25-24 و $90.8\text{ m}^2/\text{g}$ للعينة SN (80)-100-24 ، وهذا ما يظهر الدور المهم للعامل الموجه للبنية في تشكيل البنية الميزومسامية .

توزيع حجم المسام :

يبين الشكل (6) منحنيات توزيع حجوم المسامات للعينات المحضرة باستخدام السيتيل حيث يلاحظ وجود قمة أساسية لجميع العينات عند نصف قطر حوالي 40°A وتزداد شدة هذه القمة بازدياد النسبة $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ وتصبح أكثر وضوحاً عند $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ وتكون ضيقة وحادة الأمر الذي يدل على التوزيع المنتظم للمسامات الانتقالية في البنية الناتجة . تظهر قمة عريضة عند نصف القطر 130°A ، وذلك عند النسبة $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20, 40$ ولا تظهر بالنسبة إلى العينة $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ يلاحظ من الشكل السابق أيضاً أن تغير درجة الحرارة لا يؤثر على توزيع حجوم المسامات. تتطابق منحنيات توزيع حجوم المسامات لهذه العينات مع توزيع حجوم المسامات للبنية الميزومسامية MCM - 41 [5]. بشكل عام يكون توزيع حجوم المسامات منتظماً، وخاصة للعينة المحضرة عند النسبة $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$. أما العينات المحضرة من دون استخدام عامل موجه للبنية تتميز بقمتين عريضتين ولا يوجد توزيع منتظم لحجوم المسامات، لذلك تركزت الدراسة اللاحقة على العينات المحضرة باستخدام مركب السيتيل كعامل موجه للبنية.



الشكل (6) يبين توزيع حجم المسام للعينات المحضرة عند الدرجة العادية و المعالجة هيدروحرارياً .

2-التحليل الكيميائي:

الجدول (2) التحليل الكيميائي للعينات المحضرة.

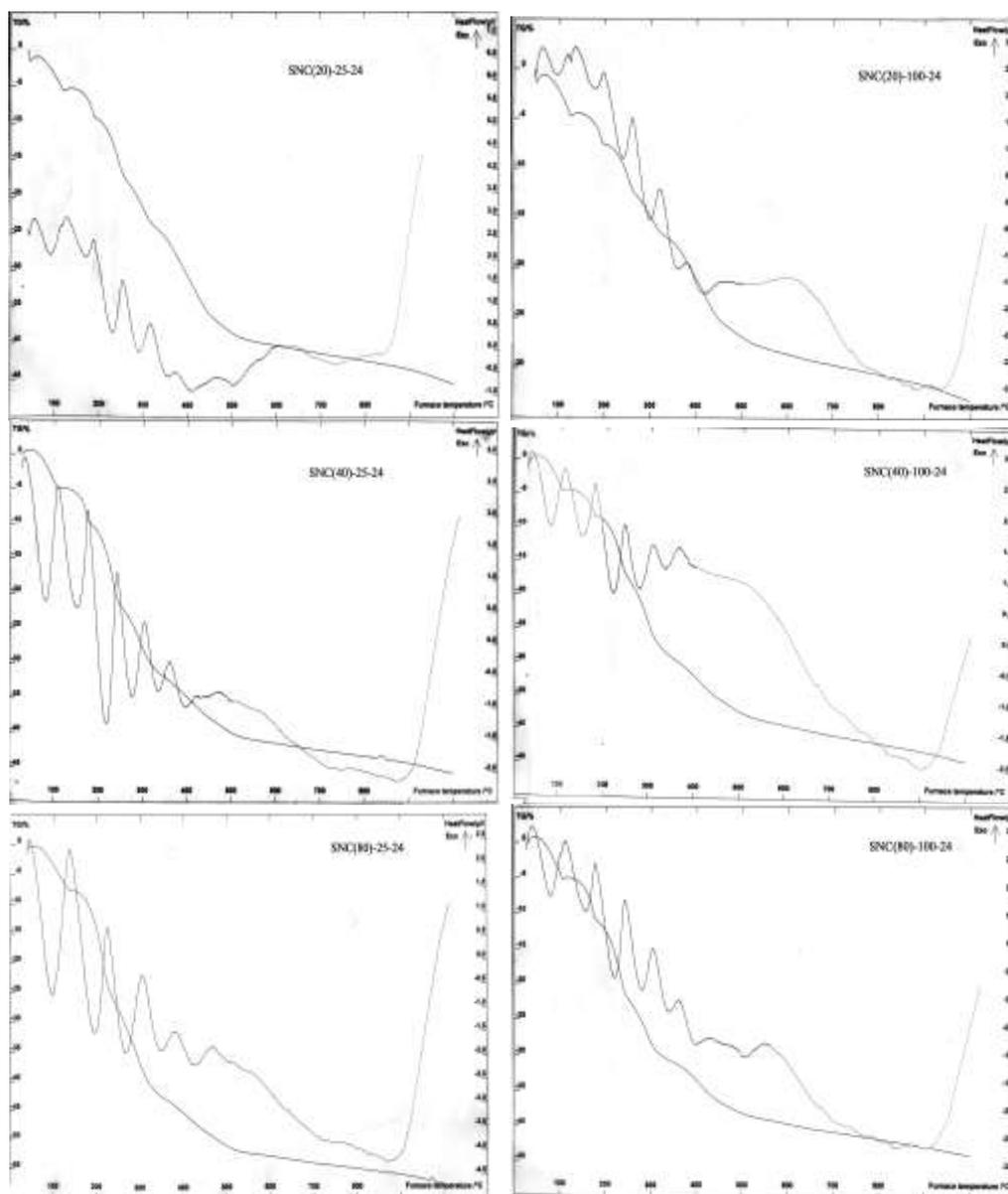
العينة	SiO2 mass %	Al2O3 mass %	Na2O mass %	Other mass%	SiO2 /Al2O3 النسبة المولية في الناتج	SiO2 /Al2O3 النسبة المولية في الهلام
SNC(20)-25-24	83.33	9.72	6.07	0.88	14.61	20
SNC(40)-25-24	91.02	4.80	3.14	1.04	32.23	40
SNC(80)-25-24	94.60	2.60	1.69	1.11	61.85	80
SNC(20)-100-24	85.20	7.99	5.79	1.02	18.12	20
SNC(40)-100-24	91.39	4.39	3.18	1.04	35.39	40
SNC(80)-100-24	94.42	2.61	1.88	1.09	61.49	80

نلاحظ من الجدول (2) أن البنية الناتجة مؤلفة من Na_2O و SiO_2 و Al_2O_3 بشكل أساسي، وأن النسبة في الناتج تتناقص عما هي عليه في المزيج الابتدائي (الهلام)، وهذا يدل على أن المكونات الابتدائية في الهلام لا تسهم بشكل كامل في تشكيل البنية الناتجة .

3 - التحليل الحراري التفاضلي:

يبين الشكل [7] منحنيات TG- DTA للعينات المحضرة في درجة حرارة الغرفة، وفي شروط المعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$ وجود سبعة آثار حرارية في المجال الحراري $50 - 500^\circ C$ وجميعها ماصة للحرارة ، وهي متشابهة يكون الأثر الأول في المجال $25 - 125^\circ C$ ويعزى إلى خروج الماء المتمز فيزيائياً وتبلغ نسبة الفاقد الوزني في هذا المجال حوالي 7% أما الآثار الحرارية الخمسة التالية $125 - 180^\circ C$ ، $180 - 250^\circ C$ ، $250 - 325^\circ C$ ، $325 - 375^\circ C$ ، $375 - 450^\circ C$ فيكون الفاقد الوزني نتيجة هذه الآثار حوالي 28 % ، ويعزى ذلك إلى ظاهرتين : الأولى هي تفكك العامل الموجه للبنية العضوي الموجود داخل المسامات نتيجة احتراقه وانطلاقه من داخل المسامات على شكل غازات . والظاهرة الثانية هي انطلاق الماء المتكاثف داخل المسامات [16]. والأثر السابع في المجال $450 - 520^\circ C$ ويعزى إلى عمليات تكاثف مجموعات السيلانول السطحية [2] وتكون نسبة الفاقد الوزني لهذا الأثر حوالي 5 % يشكل الفاقد الوزني للآثار السابقة حوالي 40 % وبعد الدرجة $520^\circ C$ ، ولا يتجاوز الفاقد الوزني خلال ذلك 5 - 3 % نتيجة فقدان المجموعات الهيدروكسيلية السطحية ليصبح الفاقد الكلي حوالي 50 % ~ تختلف هذه العينات في نسبة الفاقد الوزني حيث إنه ينخفض في العينات المحضرة بالمعالجة الهيدروحرارية، ولكنها تبقى في المجال 45 % .

تظهر منحنيات DTA للعينات المحضرة بدرجة حرارة الغرفة أو المحضرة بالمعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$ أن هذه العينات تتمتع بثبات حراري كبير يصل حتى الدرجة $900^\circ C$ ، وأن الفاقد الوزني الحراري يزداد بازدياد النسبة SiO_2/Al_2O_3 ويتناقص بالمعالجة الهيدروحرارية.

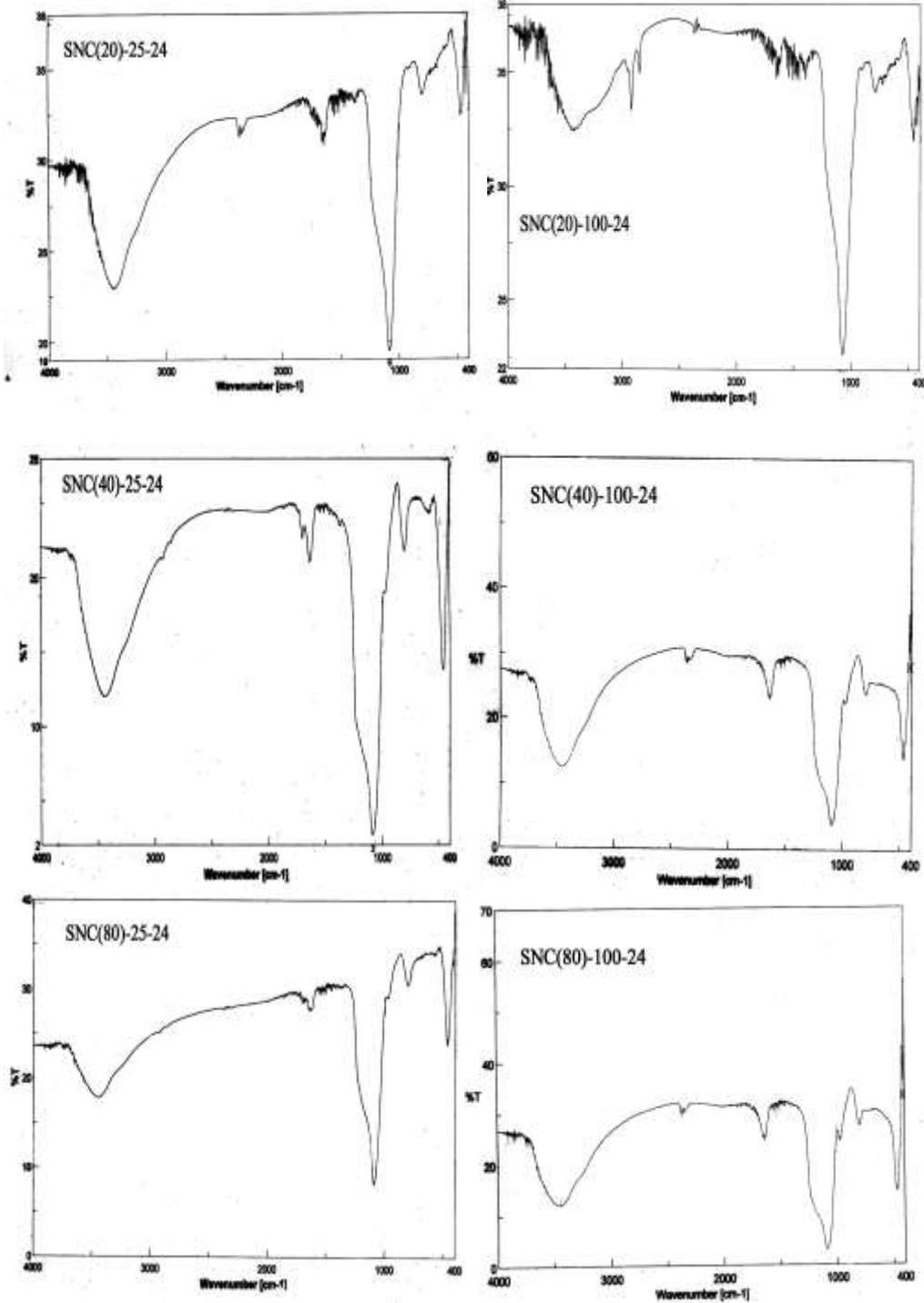


الشكل (7) : يبين منحنيات TG- DTA للعينات المحضرة

4 - قياسات الأشعة تحت الحمراء FTIR

تعدّ طريقة FTIR من الطرائق المهمة لتوصيف بنية المواد الصلبة المسامية حيث إنّ قمم الامتصاص في طيف FTIR في المجال $400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ تعطي معلومات دقيقة عن بنية المادة المدروسة. نلاحظ من الشكل (8) التشابه الواضح في طيوف FTIR للعينات المدروسة حيث نلاحظ وجود القمة التي تعبر عن اهتزاز رباعيات الوجوه TO4 في المجال $455- 470 \text{ Cm}^{-1}$ ، وهي دليل على وجود وحدات البناء الثانوية في العينات الناتجة [7]. والقمة الثانية في المجال $785 - 800 \text{ Cm}^{-1}$ وتعزى لوجود الاهتزازات التناظرية T-O-T (Si - O - Al , Si - O - Si) وتوجد قمة ثالثة في المجال $965 - 985 \text{ Cm}^{-1}$ التي تعبر عن اهتزاز مجموعات السيلانول الامتطاطية التي تميز البنية المسامية المنتظمة، أما القمة العريضة التي تظهر في المجال 1070

1095 Cm^{-1} – بالإضافة إلى القمة التي تظهر على شكل كتف في المجال $1225 - 1233 \text{ Cm}^{-1}$ فتعبران عن الاهتزازات اللا تناظرية للارتباطات T-O – T كذلك نلاحظ أنه بازياد نسبة الألمنيوم في العينات يحصل انزياح في موضع القمتين المعبرتين عن وجود البنية السداسية في المجال $450 - 480 \text{ Cm}^{-1}$ ، $785 - 801 \text{ Cm}^{-1}$ ، ويحصل ذلك على ما يبدو نتيجة استبدال Si بـ Al ويعزى ذلك لدور الرابطة T- O الموجودة في بنية جدران المسامات حيث Si^+ ذات نصف قطر 0.26 \AA تستبدل بـ Al^{3+} ذات نصف قطر 0.39 \AA [17,18].



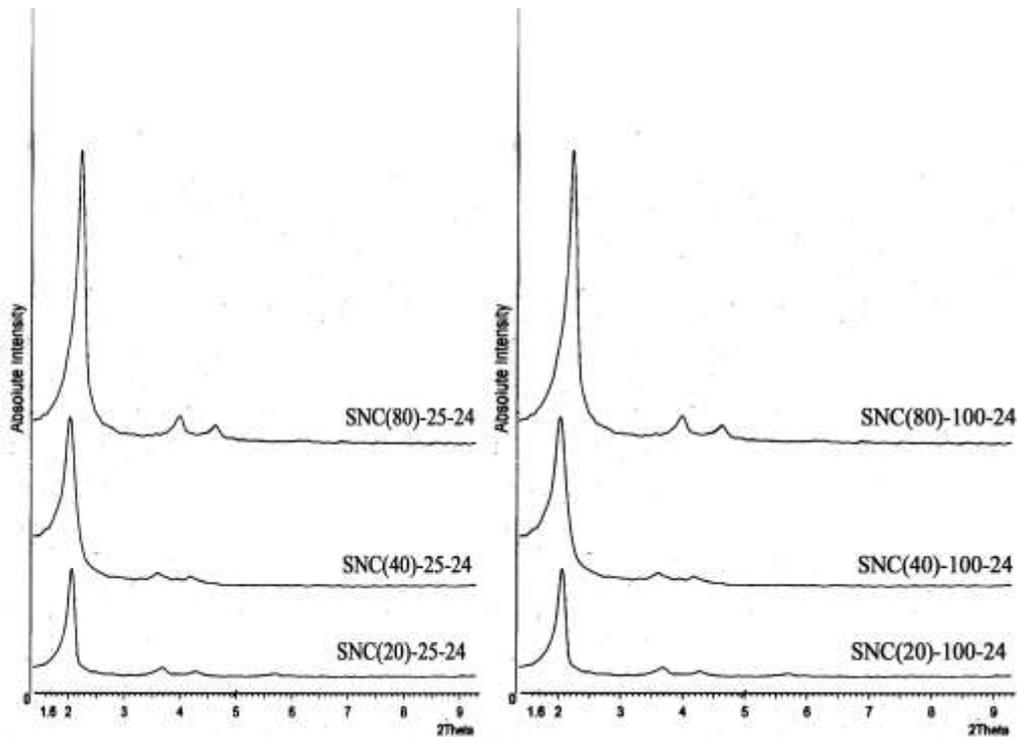
الشكل (8) : يبين طيوف FTIR للعينات المحضرة $100^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$

5. قياسات الأشعة السينية X.R.D

تستخدم طيوف انعراج الأشعة السينية XRD لتحديد البنية الناتجة وتعدّ من أهم الطرائق المستخدمة لتحديد نوع البنية والأطوار البلورية الناتجة .

يبين الشكل (9) طيوف XRD للعينات المدروسة وتتميز بوجود قمم عند زوايا الانعراج الصغيرة $2\theta=2-5$ ونلاحظ وجود ثلاث قمم إحداها ذات شدة كبيرة $2\theta=2$ ، وهي تمثل انعكاس المستويات البلورية. وهي تدل على وجود البنية عالية الانتظام MCM-41 أما القمتان الصغيرتان المعبرتان عن المستويات البلورية 110 و 200 فتعبران عن عدم انتظام البنية، وبما إن شدتهما صغيرة مقارنة مع القمة الأولى فإن عدم الانتظام في البنية يكون قليل . [19]

يدل وجود القمم hko على وجود البنية الميزوسامية المنتظمة المؤلفة من رباعيات الوجوه SiO_4 , AlO_4^- التي تنتج عن التقاف الألومينوسيليكات الصفائحية حول الميسيلات المنتظمة [2,17]. وتتشكل بين هذه الأنابيب الاسطوانية فراغات صغيرة أبعادها من مرتبة المسامات الدقيقة، وهذا ما يفسر وجود نسبة من المسامات الدقيقة تتراوح بين 37.7-49.5% فان العينات المحضرة تحوي بنية ميكرو- ميزوسامية . نلاحظ أيضاً أنه بازياد النسبة SiO_2 / Al_2O_3 تزداد شدة القمم ويعزى ذلك إلى أن التبلور يكون أفضل بازياد نسبة السيليكات في العينات بينما نلاحظ عدم تأثير درجة الحرارة التي تم تحضير العينات عندها على شدة القمم الناتجة.



الشكل (9) يبين طيوف XRD للعينات المدروسة .

من خلال النتائج التي توصلنا اليها نلاحظ تشكل البنية الميزوسامية من النوع MCM-41 بنسب مختلفة من $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ في المزيج الابتدائي، و ذلك باستخدام مركب سيتيل ثلاثي ميتيل امونيوم بروميد، وذلك عند مزج المكونات في درجة حرارة الغرفة و عند الدرجة 100°C .

6-امتزاز أزرق الميتلين (MB)

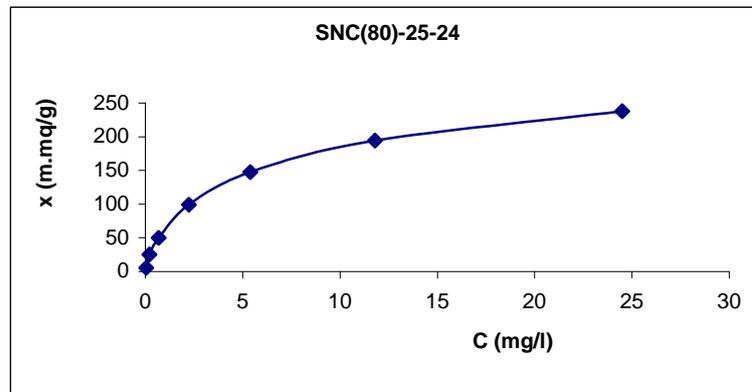
على الرغم من أن امتزاز أزرق الميتلين على بعض المواد يعدّ مؤشراً جيداً على قدرة هذه المواد على تخليص المحاليل المائية من الملونات ، إلا أن استخدامه في هذه الدراسة ينحصر في كونه مساعداً في تحديد الخواص الامتزازية، وفي تتبع تغيرات البنية النسيجية لهذه المواد جراء اختلاف طرائق وظروف تحضيرها . يبلغ نصف قطر مقطع جزيئة MB حوالي 6.2 \AA كما أنها تحوي على مراكز حمضية وأساسية تستطيع الارتباط بالمراكز الفعالة المختلفة على سطح المركبات .

حضرت محاليل مختلفة التراكيز $10-500 \text{ mg/l}$ ثم أخذ 50 ml من كل منها وأضف إليه 0.1 g من العينة SNC (80) - 25-24 ثم تركت العينات مع التحريك من حين لآخر لمدة ثلاثة أيام لبلوغ التوازن بعد ذلك رشح المحلول وقيست الامتصاصية وحدد التركيز التوازني C من المنحني القياسي وحسبت الكمية الممتزة في كل مرة من العلاقة :

$$X = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (6)$$

حيث $x =$ الكمية الممتزة $[\text{mg} / \text{g}]$ ، $C_0 =$ التركيز الابتدائي للمحلول $[\text{mg} / \text{l}]$ ، $C =$ التركيز التوازني في نهاية الامتزاز $[\text{mg} / \text{l}]$: $V =$ حجم المحلول مقداراً باللتر $m =$ كمية الزيوليت (g) من منحني الامتزاز السابق الشكل (2) يتم تحديد التركيز الأولي C_0 المقابل لأعلى كمية ممتزة (السعة التبادلية) يؤخذ في كل مرة 50 ml من هذا التركيز ويضاف إليه 0.1 g من بقية العينات ، وتحسب x من العلاقة (6)

يبين الشكل (10) منحني الامتزاز لأزرق الميتلين على العينة SNC (80) -25- 24 وهو منحني يتبع الشكل اللانغمويري حيث تتزايد الكمية الممتزة بازدياد التركيز التوازني لتبلغ في النهاية هضبة تبلغ عندها $X \approx 250 \text{ mg/g}$ مقابل $C=25 \text{ mg/L}$ وهو ما يقابل بدوره تركيز أولياً $C_0 = 500 \text{ mg/l}$ لقد اتخذ هذا التركيز الأولي في بقية العينات ، كما اعتبرت قمة الهضبة كسعة امتزاز حقيقية للمادة المدروسة .



الشكل (10) : يبين منحني الامتزاز لأزرق الميتلين على العينة SNC (80) -25- 24

حسبت السعة الامتزازية للعينات المدروسة وفق الشروط المذكورة أعلاه ، حيث أخذ في كل مرة 50ml من المحلول بتركيز 500 mg/l وأضيف إليها 0.1 g من المادة المدروسة ، وحسبت الكمية الممتزة في كل مرة كما هو واضح في الجدول (3)

الجدول(3): يبين السعة الامتزازية للعينات المدروسة

تسلسل	اسم العينة	$S_{BET} m^2/g$	$r\text{\AA}$	C (mg/l)	X (mg/g)	X (m.eq/g)
1	SNC(20)-25-24	971	14.45	82.98	208.51	0.557
2	SNC(20)-100-24	533	18.57	96.78	201.61	0.539
3	SNC(40)-25-24	1092	11.82	45.34	227.33	0.607
4	SNC(40)-100-24	624	15.41	57.88	221.06	0.591
5	SNC(80)-25-24	1150	12.95	22.64	239.35	0.640
6	SNC(80)-100-24	780	14.45	43.11	228.20	0.610

نلاحظ من الجدول (3) ما يأتي :

تكون السعة الامتزازية للعينات المحضرة كبيرة بالنسبة إلى امتزاز ازرق الميتلين وتقع في المجال 0.539-0.640 meq/g.

تزداد السعة الامتزازية بازدياد النسبة SiO_2/Al_2O_3 سواء للعينات المحضرة في درجة حرارة الغرفة أو بالمعالجة الهيدروحرارية .

بالرغم من التناقص الكبير في قيمة السطح النوعي للعينة نفسها المحضرة عند درجة حرارة الغرفة و المحضرة بالمعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$ ، فإن التناقص في السعة الامتزازية يكون صغيراً كما هو واضح في العينات (1,2) ، (3,4) ، (5,6). فإن السعة الامتزازية تتعلق بشكل أساسي بالخواص الحمضية للعينات المحضرة التي تحددها النسبة SiO_2/Al_2O_3 .

الاستنتاجات والتوصيات:

- تتشكل بنية ميزو- ميكرومسامية ألومينوسيليكاتية باستخدام السيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد كعامل موجه للبنية سواء في درجة حرارة الغرفة أو المعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$. كما تؤكد نتائج طيف FTIR وجود الحلقات المضاعفة والارتباطات رباعيات الوجوه المؤلفة للبنية الميزو- ميكرومسامية المنتظمة، ونتائج الأشعة السينية XRD على وجود القمم التي تدل بشكل أساسي على تشكل بنية ميزو- ميكرومسامية من النوع MCM-41 .

- تتمتع هذه البنية بسطح نوعي كبير يصل إلى $1150 m^2/g$. ومسامات متوسطة يتراوح نصف قطر المسام الوسطي $11-18\text{\AA}$. وذلك حسب شروط التحضير
- تزداد المساحة السطحية النوعية لهذه العينات بازدياد النسبة SiO_2/Al_2O_3 .
- لا تتشكل البنية بدون استخدام مركب السيتيل كعامل موجه سواء في الدرجة $25^\circ C$ أو بالمعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة $100^\circ C$

- تتمتع البنية الناتجة بثبات حراري عالي يصل إلى 900 °C ، وذلك ما نلاحظه من نتائج التحليل الحراري التفاضلي .
- يزداد الانتظام في توزيع حجوم المسامات للعينات المحضرة بازياد النسبة SiO_2/Al_2O_3 .
- تتمتع العينات المحضرة بسعة امتزازية كبيرة بالنسبة لامتزاز أزرق الميتيلين .
- تزداد السعة الامتزازية لأزرق الميتيلين بازياد النسبة SiO_2/Al_2O_3 .
- نتيجة الثبات الحراري العالي لهذه البنى وبسبب احتوائها على مسامات انتقالية نوصي باستخدامها في التفاعلات الحفزية كحفازات أو كحاملات للحفازات . وكذلك يمكن استخدامها في نزع الملونات من المحاليل المائية ما لذلك من أهمية كبيرة في المجال الصناعي وحماية البيئة .

المراجع:

- [1].BURNHAM, C.W. *Fr. Mineral . Cristalogr .Bull,SOC* , 97, 1974,223 .
- [2].ARAUJO R.S, *synthesis and characterization of Al-and Ti-MCM-41 materials : Application to oxidation of anthracenc* .Brazilian j. of chem . Eng, ,v.24,N.01, 2007,135-141.
- [3] . BARRER , R.M. *Chemistry in Britian*, 1966 , 380 .
- [4] . HEDLUND,J.MINTOVA,S. *Microporous and Mesoporous Matter*. 28,1999,185.
- [5] . SHI F , ZHANG Q . *Mesoporous Molecular sieves MCM-41* , chem. Eur , J ,11, 2005, 5279 .
- [6] AGUADO J.A. *sol-gel Approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica*. *Microp and mesop.mater*,34, 2000,243.
- [7]. AYAMPERUMAL SAKTHIVEL., SHING-JONG HUANG. *Direct synthesis of highly stable mesoporous molecular sieves containg zeolit building units* *Adv.*, 2005,15,2, 253.
- [8].YONMING.M.L; ZHAOYIN, RONGTAO, L; XIAOMING. *Synthesis ultrastabl ordered mesoporous oluminosilicates molecular sieves with " hard template "* . *Micro and meso. mat* , 110,2008, 589.
- [9] . HONG.P. *the synthesis and application of the Mesoporous Molecular sieves MCM-41* . *J.chin.chem.soc*.v.46,N.3,1999.495-508.

- [10] . JUAN ZHANG ; YUBOMA ; FENG SHI .; LEQUAN LIU ; YOUQUAN DENG. *Room Temperature Ionic Liquids as templates in the synthesis of Mesoporous silica via a sol- gel Method .Microporous and Mesoporous Material* , 119, 2009, 321.
- [11]. SING. K.S.W. ,at al. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area porosity* . pure and appl. chem. 57,1985, 559-603.
- [12]. QIAO, S.Z; YU, C.Z; HU, Q.H; JIN, Y.G; ZHOU, X.F; ZHOU, X.S; LU, G. *Control of ordered structure and Morphology of large - pore periodic Mesoporous organosilicas by Inorganic salt., Microporous and Mesoporous Materials.* 91, 2006, 432.
- [13].BRUNAUER S.,EMMET P.H; TELLER E.,*Adsorption of gases in multimolecular layess.,J.Am .chem. soc.,60,1938,309-319.*
- [14] .GREGG. S. J ., SING K . S .W . *Adsorption surface Area and porosity* ,Acad .press, 1982, 231.
- [15].DUBININ M.M., RADUSHKOVICH L.V., proceeding Acad.Sci. USSR, 1947,55,331.
- [16] . BECK, J.S; ROTH, W.J. *A new family of mesoporous materials sieves prepared with liquid crystal template, j. An .chem. Soc . 114 , 1992, 10834 –10843*
- [17].KARGE,H.G.*Characterization by IR spectroscopy. In:Robson, H.ed . verified synthesis of zeolitic materials*, New York, Jhon wiley and sons Inc ., 2001, 471.
- [18]. Gunda , K; KENICHI, K ; YOSHIHIRO, S . *Tongs to phosphoric acid supported on MCM -41 Mesoporous silicate* , Appl . Catal. A: Genrtal , v3, 2006, 463,
- [19].McCUSKER,L.B. *product characterization by x-ray diffraction. In: Robson , H.ed. verified synthesis of zeolitic materials* . Neo York . Jhon wiley and sons Ine. 2001, 549.

