

تأثير الكوبالت المحمل على الخواص السطحية والبنوية للزيوليت السوري

الدكتور إبراهيم راهب*
الدكتورة سميرة سليمان**
محمد آمنة***

(تاريخ الإيداع 17 / 8 / 2010. قُبل للنشر في 13 / 12 / 2010)

□ ملخص □

تم في هذا البحث تحميل الكوبالت على عينات من الخام السوري الحامل للزيوليت بطريقتي التبادل الأيوني والتبلييل وذلك بنسب (1-25%). أوضحت النتائج أن هذا التحميل يؤدي إلى تغيرات في الخواص السطحية للحامل، حيث تتناقص عوامل البنية المسامية للعينات المحضرة بازياد نسبة الكوبالت المحملة، ويكون التناقص بالنسبة للسطح النوعي من القيمة $131\text{m}^2/\text{g}$ للعيينة الخام إلى $45\text{m}^2/\text{g}$ للعيينة المحملة بنسبة 25% وكذلك يتناقص حجم المسامات الكلية من القيمة 0.229 ml/g إلى القيمة 0.076 ml/g نتيجة لتراكم أوكسيد الكوبالت في مسامات العينة. يحدث تغير في البنية البلورية للمادة الحاملة نتيجة التحميل بالكوبالت ويبدأ ظهور الطور Co_3O_4 بشكل واضح بدءاً من نسبة التحميل 5% ويترافق هذا التغير بتخريب البنية البلورية للعيينة الخام عند نسب التحميل العالية ابتداءً من 15%. يؤدي ازياد نسبة الكوبالت المحملة إلى تناقص الثبات الحراري للعينات.

الكلمات المفتاحية: زيوليت، طرائق التحميل، كوبالت، بنية مسامية، DTA ، XRD .

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

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

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

Influence of Loaded Cobalt on The Surface and Structural Properties of Syrian Zeolites

Dr. Ibarhim Raheb^{*}
Dr. Samira Soleman^{**}
Mohamed Amneh^{***}

(Received 17 / 8 / 2010. Accepted 13 / 12 / 2010)

□ ABSTRACT □

Two methods were used to load cobalt on zeolite: ion-exchange and wetness impregnation. The mass of loading cobalt was in the range 1-25%. Loading of cobalt on Syrian ore containing zeolite showed the changes in textural properties of carrier. Textural parameters of preparation samples were decreased when the ratio of cobalt increasing. Specific surface area and the total pore volume decreasing from 131 m²/g to 45 m²/g and from 0.22 ml/g to 0.076 ml/g for non loading sample and for sample with 25% cobalt ratio respectively due to precipitation of cobalt oxides in the pores. The phase of Co₃O₄ appears clearly when the ratio of cobalt up to 5% and the destroy of the crystalline structure starts when the ratio of cobalt up to 15%.The increasing of cobalt ratio leads to decrease the thermal stability .

Key words: zeolite, loading methods, cobalt, porosity, DTA, XRD.

^{*}Professor, Faculty of science, Tishreen University, Latakia, Syria.

^{**} Associate Professor, Faculty of science, Tishreen University, Latakia, Syria.

^{***}Postgraduate Student, Faculty of science, Tishreen University, Latakia, Syria.

مقدمة:

الزبوليات مصطلح أطلق على المركبات الألومينوسيليكاتية البلورية الميكرومسامية كما تم الحصول على بنى مشابهة للزبوليات بوجود عناصر أخرى غير Si و Al ، و تتألف البنية من ارتباط رباعيات الوجوه لهذه العناصر [2,1] .

ازداد استخدام الزبوليات و المناخل الجزيئية في العقود الأخيرة بشكل كبير في مجالات تكرير النفط للحصول على القطفات البترولية المختلفة، وأيضاً في مجال التكسير النفطي و رفع رقم الأوكتان في الوقود السائل، فيستخدم الزبوليت ZSM-5 على نطاق تجاري واسع كحفاز لرفع رقم الأوكتان في عمليات التكسير الحفزي التدفقي (FCC) Fluid Catalytic Cracking ، وتستخدم الزبوليات أيضاً في مجال اصطناع المركبات العضوية وخاصة النقية، وتحضير المواد الأولية و في صناعة المنظفات كإضافات بدلاً من الفوسفات [3] .

أما في مجال الامتزاز فقد تطور استخدام الزبوليات بشكل واسع حيث يستخدم لفصل مكونات الهواء وإنتاج الأوكسجين والأزوت بنقاوة عالية و لتنقية الغازولين (وقود البنزن)، وفي مجالات البيئة لاقت الزبوليات أهمية بالغة لاستخدامها في تنقية الغلاف الجوي من الملوثات (العضوية واللاعضوية)، وفصل العناصر الثقيلة من الأوساط المائية ونشطت الأبحاث في الآونة الأخيرة لاستخدامها للتخلص من المركبات العضوية الطيارة Volatile organic compounds (VOC) وخاصة المنطلقة في الغلاف الجوي والناجمة عن الصناعات النفطية والكيميائية، ويستخدم كل من الزبوليت الطبيعي والصناعي أيضاً في مجال نزع العناصر المشعة من النفايات النووية، و لقد ازداد هذا الاستخدام وخاصة بعد حادثة تشيرنوبل، كما تتجه الأبحاث حالياً لاستخدامها في مجالات الصناعات الالكترونية الدقيقة كأصناف النواقل والكترودات وحساسات كيميائية [4,5] .

لاقي عنصر الكوبالت أهمية في العقد الأخير من القرن العشرين لتحميله على الزبوليات وقد أبدت الزبوليات المحملة بالكوبالت انتقائية عالية في إرجاع NO باستخدام الميثان. يتوضع الكوبالت في البنية الزبوليتية بشكلين أساسين إما على شكل أكاسيد الكوبالت أو على شكل أيونات مستبدلة مع الكاتيون المعدل للبنية الزبوليتية، وليس بالضرورة أن تتناسب الفعالية الحفزية للحفاز المحمل بالكوبالت طرداً مع تركيز الكوبالت، ويعود السبب إلى تموضع وتساند الأيونات Co^{+2} على مواقع كاتيونية مختلفة وتراكم أكسيد الكوبالت وحجب المراكز الفعالة، وتبين أن الكوبالت المحمل على زبوليات مختلفة مثل MFI , FER , Mor يكون أكثر فعالية في كل من Mor , FER بالإضافة إلى أن أيونات الكوبالت يمكن أن تنتقل من موقع لآخر [6,7].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في أنه يتناول المواد الخام الطبيعية السورية الحاملة للأطوار الزبوليتية وإمكانية استخدامها حاملاً للعناصر الفعالة في التفاعلات الحفزية، ويهدف هذا البحث إلى تحميل عنصر الكوبالت على العينات الخامية الزبوليتية ودراسة الخواص السطحية للعينات المحملة.

طرائق البحث ومواده:**تحضير العينات****1 : العينة الخام**

استخدمت في هذا البحث عينة من الخام السوري الحامل للزيوليت من منطقة تل أم أذن في سوريا ولها الرمز N-79 حسب تصنيف المؤسسة العامة للجيولوجيا. تحوي هذه العينة مجموعة من الأطوار الزيوليتية (أنالسيم، شابازيت، فليسايت) بنسبة 30% - 35. استخدمت هذه العينة كمادة حاملة وذلك على شكل بودرة ناعمة أبعاد الحبيبات ($\leq 0.37 \text{ mm}$) وحيث غسلت بالماء المقطر وجففت عند الدرجة 110°C لمدة يوم كامل ثم تم تكليسها عند الدرجة 500°C لمدة 6 ساعات .

2: طرائق التحميل**a- التحميل بطريقة التبادل الأيوني**

حضرت عينة الزيوليت المحملة بالكوبالت بطريقة التبادل الأيوني حسب [8,7] بأخذ 2 g من العينة الزيوليتية الخام ووضعت في 160 ml من محلول كلوريد الكوبالت (BDH) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تركيزه 0.05 M. ثم تركت العينة في درجة حرارة الغرفة مع التحريك لمدة 24 ساعة ومن ثم رشح الطور الصلب وغسل بالماء المقطر حتى التأكد من خلو الرشاحة من شوارد الكلوريد و جفف عند الدرجة 110°C لمدة يوم كامل ثم كلست عند الدرجة 500°C لمدة 6 ساعات وأعطيت الرمز N-79-Co-ex .

b- التحميل بطريقة النقع أو التبليل

استخدمت هذه الطريقة من قبل زينهوم ورفاقه [8] وذلك بأخذ كمية من نترات الكوبالت المائية ومن ثم حلها بالماء المقطر بأقل كمية ممكنة كافية لترطيب عينة الزيوليت ثم أضيفت 5 g من الزيوليت المستخدم مع التحريك المستمر و تركت العينة لتجف في درجة حرارة الغرفة ثم جففت في الدرجة 110°C لمدة ساعة ثم كلست عند الدرجة 500°C لمدة 6 ساعات وبيين الجدول التالي الكميات المأخوذة من نترات الكوبالت المائية حيث تراوحت نسبة الكوبالت المحمل في المجال (1-25%) وزناً.

الجدول (1) : يبين الكميات المأخوذة لتحميل نسب محددة من الكوبالت النقي

نسبة التحميل %	1	5	10	15	20	25
كمية نترات الكوبالت المائية g	0.2466	1.2330	2.466	3.6990	4.932	6.165

وأعطيت العينات بعد تحميلها بالكوبالت الرمز التالي N-79-Co-x حيث N-79 ترمز للعينة الزيوليتية الخام و Co الكوبالت والرمز x يشير إلى نسبة التحميل ب Co فمثلاً العينة N-79-Co-1 تعني عينة الزيوليت المحملة بالكوبالت بنسبة 1% .

التقنية المستخدمة:**1 : امتزاز الآزوت:**

أجري تحديد بعض عوامل البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية، حجم المسام الكلي، نصف قطر المسام الوسطي المسام الدقيقة وتوزع 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°C والضغط 10^{-4} torr لمدة 24 ساعة .

2 : التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA

أجريت 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 $25-1000^{\circ}\text{C}$ بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ويتدفق غاز الأرجون .

3 : قياسات X.R.D

أنجز طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الخام و المحملة بالنسب المختلفة و ذلك لمعرفة التغيرات في البنية البلورية للحفاز بعد تحميله، و قد تم إجراء القياسات على جهاز من نوع APD-2000 الذي يستخدم منبعاً مشعاً من النحاس و وشيعة من التنغستين عند طول الموجة 1.54 \AA .

النتائج والمناقشة:

1- التركيب الكيميائي للعينات:

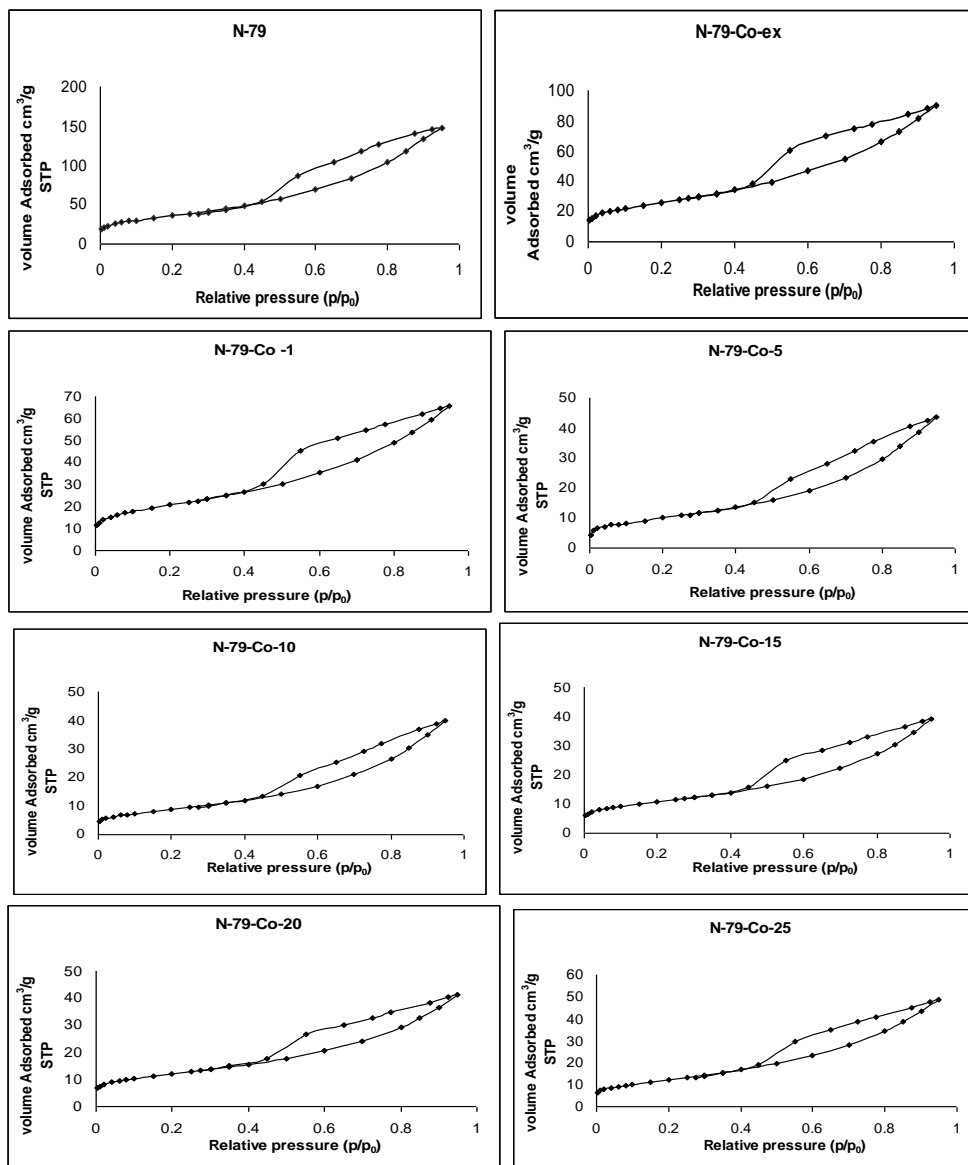
أنجز التحليل الكيميائي للعينات باستخدام طرائق الامتصاص الذري وطيف اللهب وقد كان التركيب الأوكسيدي للعينات كالاتي:

الجدول (2): التركيب الكيميائي للعينات المدروسة (mass %)

samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaCO ₃ (CO ₂ +CaO)	Co ₂ O ₃
N-79	39.85	27.34	15.79	1.33	3.61	0.84	10.65	-
N-79-Coex	38.10	26.24	13.35	1.34	3.54	0.80	8.78	7.84
N-79-Co-1	39.22	26.61	15.92	1.27	3.46	0.76	9.63	0.86
N-79-Co-5	38.11	26.53	15.72	1.20	3.31	0.75	9.23	4.78
N-79-Co10	38.11	25.66	11.93	1.12	3.23	0.71	8.55	9.09
N-79-Co15	38.12	25.08	11.20	1.07	3.12	0.68	8.08	13.38
N-79-Co20	37.11	24.37	9.32	1.04	3.01	0.66	7.07	19.39
N-79-Co25	36.10	24.22	8.65	1.00	2.92	0.65	6.26	21.13

نلاحظ من الجدول (2) أن نسبة الكوبالت المحملة بطريقة التبادل الأيوني في العينة N-79-Co-ex تصل 7.84% وهي نسبة عالية مقارنة مع نسبة الصوديوم و البوتاسيوم في العينة الخام، وهذا يدل على أن الكوبالت يستبدل ليس فقط الصوديوم والبوتاسيوم وإنما العناصر الأخرى الموجودة في العينة مثل الكالسيوم والمغنزيوم والحديد، وحيث أن كمية الكوبالت أقل من المجموع الكلي لهذه العناصر فإن المتبقي من هذه العناصر يوجد على شكل أكاسيد حرة غير مرتبطة، ولا يوجد في البنية الزيوليتية وعلى اعتبار أن العينة الخام N-79 تحتوي بالإضافة إلى الأطوار الزيوليتية على فلزات مرافقة من الغضار والفلدسبار والكربونات [9] .

2- خواص البنية النسيجية (المسامية)



الشكل (1) منحنيات امتزاز الآزوت عند الدرجة 77K للعينات المحضرة

أجري امتزاز الآزوت على العينات المحضرة وذلك في مجال الضغط النسبي 0.005-0.95 لفرع الامتزاز وضمن المجال 0.950-0.275 لفرع المص، وذلك بعد تفريغ العينات عند الدرجة 200°C تحت الضغط المخفف 10^{-4} torr لمدة 8 ساعات. تبين أن امتزاز الآزوت على جميع العينات يكون سريعاً ويبلغ التوازن خلال زمن حوالي نصف ساعة مما يدل على غياب الانتشار المنشط لجزيئات الآزوت داخل المسام الدقيقة جداً [10].

نلاحظ من الشكل (1) أن منحنيات الامتزاز لجميع العينات متشابهة من حيث الشكل تقع بين النوعين II, IV حسب تصنيف سينغ و رفاقه [11].

نلاحظ على جميع المنحنيات وجود أنشطة تخلفية واضحة تتعلق عند الضغط النسبي ~ 0.45 ويكون شكل الأنشطة التخلفية مميزاً لحدوث التكايف الشعري في المسام الانتقالية، وبالتالي نجد أن زيادة نسبة الكوبالت المحمل لا

يؤثر على شكل منحنى الامتزاز. من خلال تحليل بيانات امتزاز الآزوت تم تحديد خواص البنية النسيجية والتي تتضمن السطح النوعي وحجم المسامات الكلية V_p وحجم المسامات الدقيقة V_0 وأنصاف الأقطار المتوسطة r_p وغيرها. لتحديد السطح النوعي يجب معرفة سعة الطبقة الأحادية V_m ، ومن معرفة سطح مقطع جزيئة الآزوت (A_0) يمكن حساب السطح النوعي بوحدة m^2/g .

استخدمت علاقة BET الخطية التالية:

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

حيث: $X = P/P_0$ الضغط النسبي

V - حجم الغاز الممتز عند الضغط التوازني

V_m - سعة الطبقة الأحادية بوحدة cc STP/g

C - ثابت BET ويصف التأثيرات المتبادلة بين الماز و الممتز حيث بازدياد التأثيرات المتبادلة بين الماز

والممتز تزداد قيمة الثابت C .

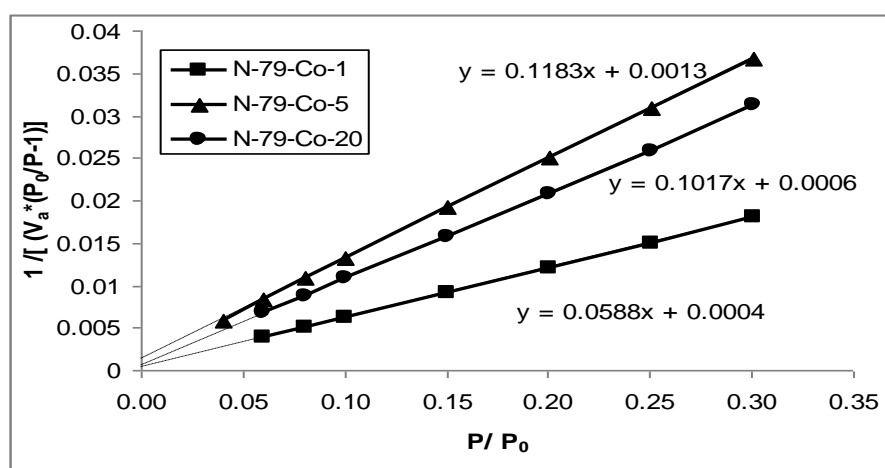
عند رسم $\left(\frac{X}{V(1-X)}\right)$ بدلالة الضغط النسبي X يمكن تحديد الميل $m = \frac{C-1}{V_m C}$ و النقط $i = \frac{1}{V_m C}$ ،

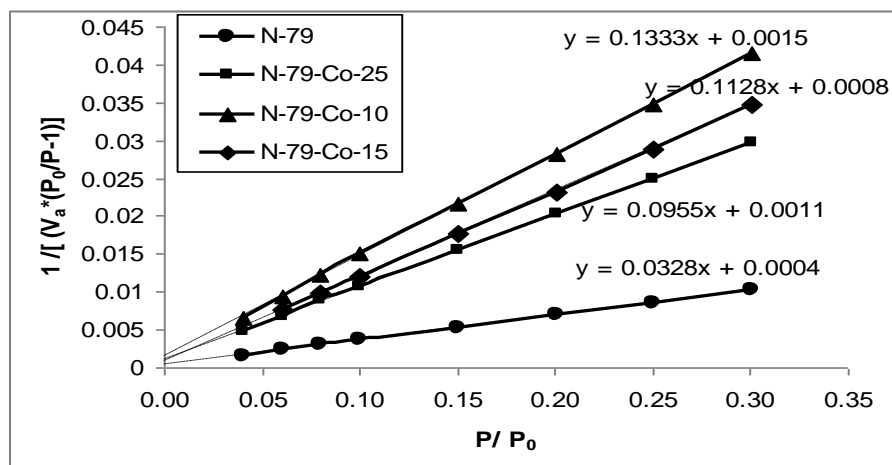
وبالتالي يمكن حساب كل من سعة الطبقة الأحادية V_m و ثابت BET (C_{BET}) الذي يعبر عن التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات الممتزة والسطح الصلب، تحسب قيمة السطح النوعي و على اعتبار أن مساحة مقطع جزيئة الآزوت 16.27

$A_0 = \text{Å}^2$ [12] من العلاقة:

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

حيث تمثل L - عدد أفوغادرو و 22414 - الحجم المولي عند الشروط النظامية.





الشكل (2) : رسومات BET للعينات المحضرة

يبين الشكل (2) رسومات BET الخطية للعينات المحضرة . ويلاحظ من هذه الأشكال أن مجال الخطية يكون في المجال 0.05-0.3 لجميع العينات، وهو يتطابق مع مجال تطبيق علاقة BET على معظم المواد المازة مثل السيليكا و الألومينا و الأكاسيد المشتركة.

يحدد حجم المسامات الكلية V_p من تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $X = 0.95$ إلى سائل بضربه بالثابت 15.47×10^{-4} على اعتبار كثافة الأزوت عند الدرجة 77 K تساوي 0.808 g/mol [12] . و بعد ذلك يمكن تحديد نصف قطر المسام الوسطي من العلاقة :

$$r_p \text{ (nm)} = (2V_p/S_{BET}) \times 10^3 \quad (3)$$

يحدد حجم المسامات الدقيقة بتطبيق علاقة دويبينن و رسومات DR [13] والتي تعطى بالشكل

$$\text{Log } V = \text{log } V_0 - D \text{ log}^2 (P_0/P) \quad (4)$$

حيث : V - حجم الغاز الممتز بوحدة cc.STP/g

V_0 - حجم المسامات الدقيقة بالوحدة نفسها .

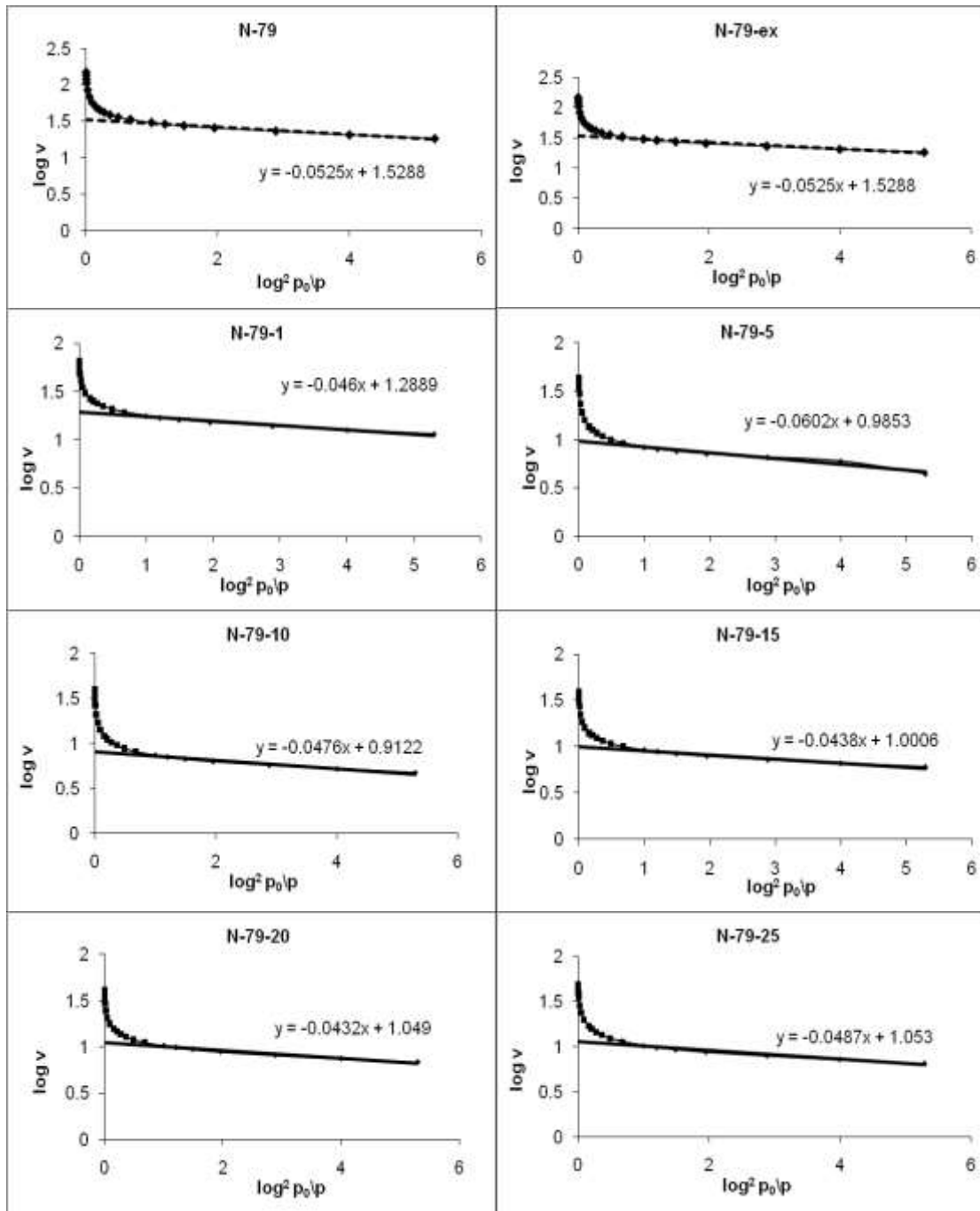
D - ثابت دويبينن .

عند رسم $\text{log } V$ بتابعية $\text{log}^2 (P_0/P)$ نحصل على خط مستقيم ومن ميله يمكن تعيين قيمة D و تقاطعه مساوياً $\text{log } V_0$ وبالتالي يمكن تحديد V_0 بعد تحويله إلى شكله السائل .

و بعد تحديد الثابت D يمكن تحديد قيمة الطاقة المميزة للامتزاز E_0 من العلاقة :

$$E_0 = 2.8574/(D)^{1/2} \quad (5)$$

E_0 - الطاقة المميزة للامتزاز التي تتعلق بالبنية المسامية للماز .



الشكل (3) : رسومات DR للعينات المحضرة

نلاحظ من الشكل (3) أن رسومات DR للعينات المحضرة متشابهة، ويحدث انحراف عن الخطية نحو الأعلى عند الضغوط النسبية الأعلى من $P/P_0 > 0.1$ لمعظم العينات، وبالتالي امتلاء المسامات الدقيقة حتى هذه القيمة، ومن ثم يبدأ امتلاء المسامات غير الدقيقة والتي تشكل نسبة أعلى في العينات. يتبين من خلال رسومات

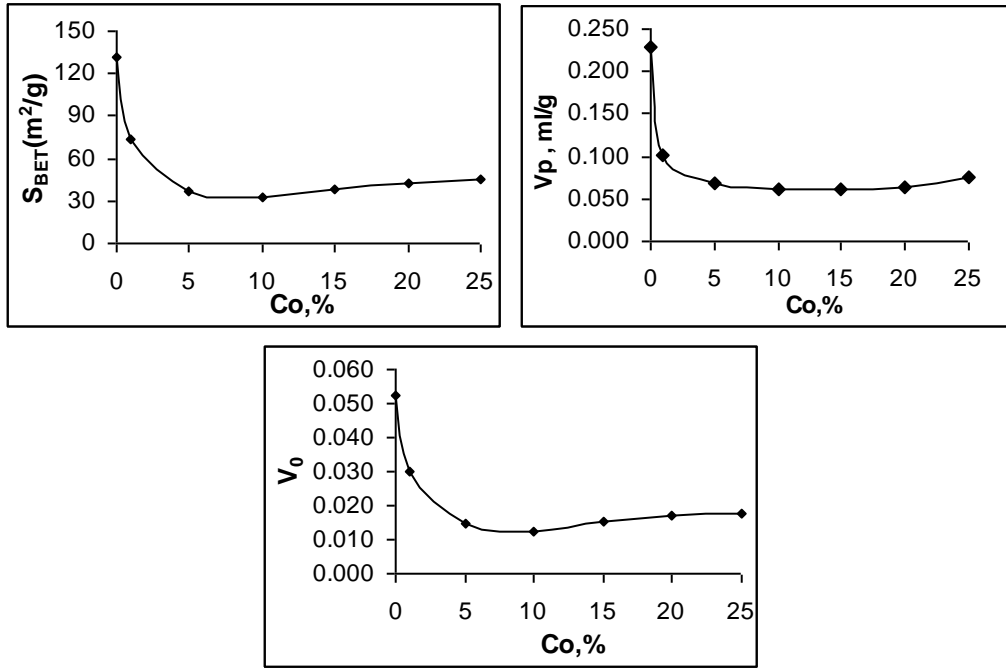
DR أن نسبة التحميل لا تؤثر على المسامية الدقيقة بشكل واضح في العينات، ويبين الجدول الآتي عوامل البنية المسامية للعينات المحضرة.

الجدول (3): عوامل البنية النسيجية للعينات المحضرة والناتجة عن امتزاز الآزوت عند الدرجة (77K)

Samples	S_{BET} m ² /g	V_p ml/g	V_o ml/g	r_p nm	D	E_o kJ/mol	Microporosity %	C_{BET}
N - 79	131.6	0.229	0.052	3.47	0.052	10	22.9	83
N - 79-Co-ex	98.2	0.139	0.037	2.84	0.047	10.5	26.8	74
N - 79-Co- 1	73.8	0.102	0.030	2.75	0.046	10.7	29.6	148
N - 79-Co-5	36.5	0.068	0.015	3.70	0.060	9.3	22.2	92
N - 79-Co-10	32.4	0.062	0.012	3.81	0.047	10.5	20.45	89
N - 79-Co-15	38.5	0.061	0.015	3.15	0.043	10.9	25.6	142
N - 79-Co-20	42.7	0.064	0.017	3.0	0.043	11	27.1	170
N - 79-Co-25	45.2	0.076	0.017	3.35	0.048	10.4	23.1	88

نلاحظ من الجدول (3) ما يلي :

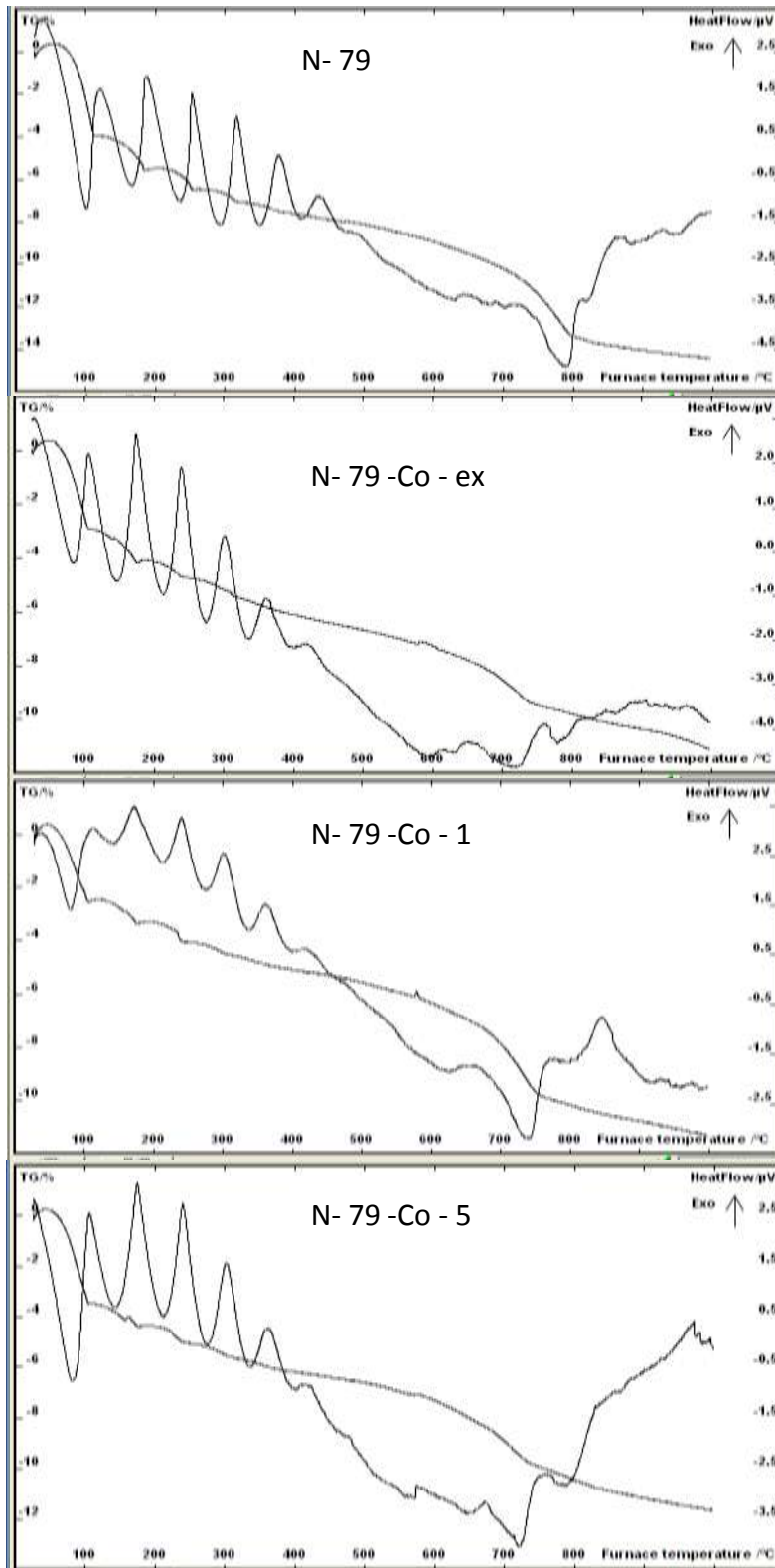
- إن قيم الطاقة المميزة للامتزاز تبقى ثابتة تقريباً بحدود 10 kJ/mol ، وبالتالي فإنه بازياد نسبة الكوبالت المحمل تبقى قيم الطاقة مميزة للامتزاز الفيزيائي .
- يكون التغير في المسامية الدقيقة طفيفاً و لا يأخذ منحى محدداً بازياد نسبة التحميل، مما يدل على أن الكوبالت يتراكم في المسامات الدقيقة بشكل غير منتظم كما أنه يوجد في المسامات الأخرى .
- يوجد تغير طفيف في قيم نصف قطر المسام الوسطي r_p ولكن تبقى قيمته في مجال الميزومسام
- نلاحظ تغيراً واضحاً في عاملين أساسيين هما S_{BET} و V_p تتناقص قيم السطح النوعي كما يتناقص حجم المسامات الكلية بازياد نسبة التحميل وهذا شيء متوقع، لأن الكوبالت المحمل يتراكم داخل المسامات و يغلق جزءاً منها و يؤدي إلى تناقص السطح النوعي من جهة وتناقص حجم المسامات الكلية .

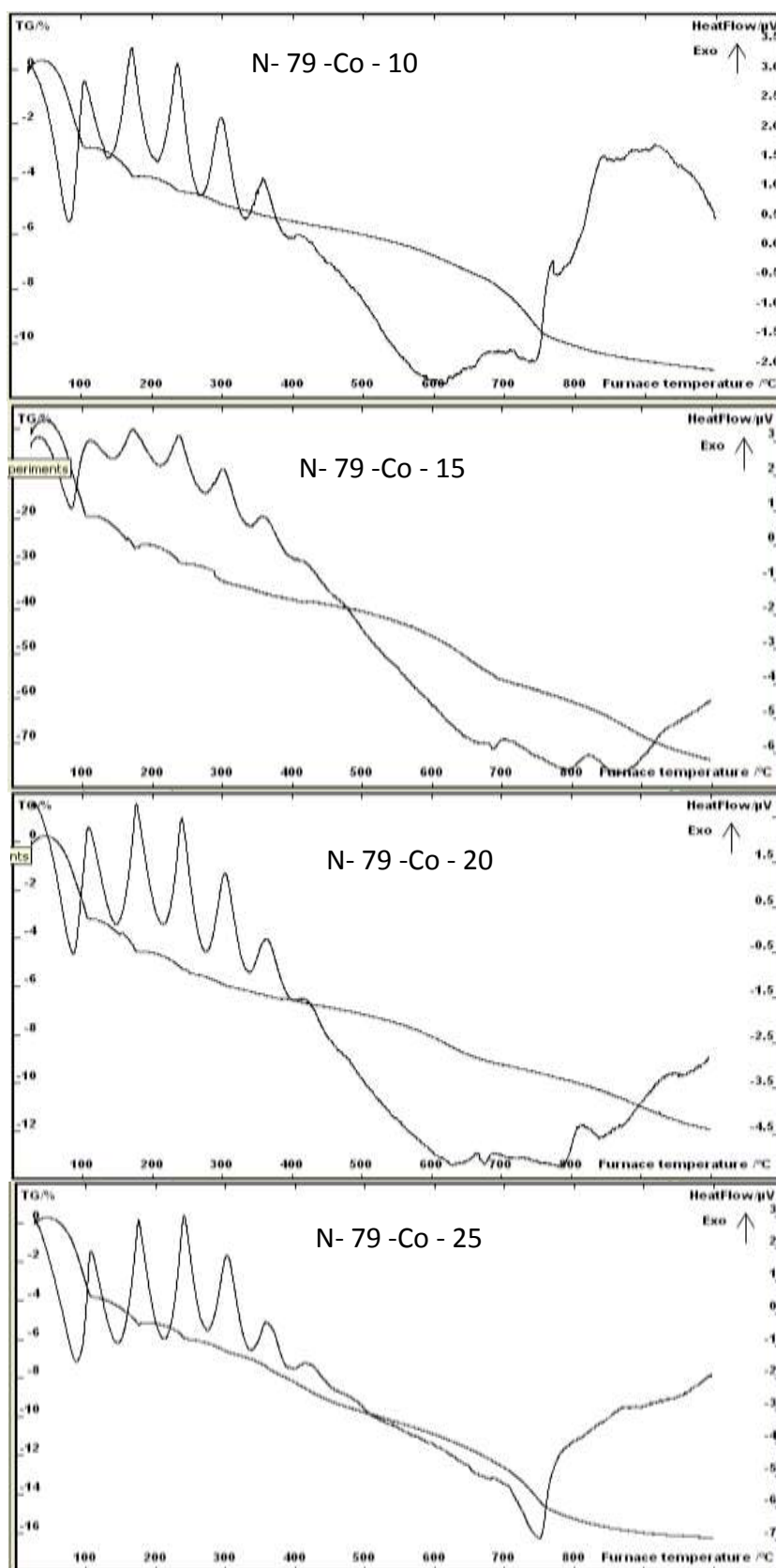


الشكل (4) : تغير S_{BET} و V_p و V_0 للعينات المحضرة بدلالة نسبة الكوبالت المحملة

نلاحظ من الشكل (4) أن التغير يكون واضحاً في العوامل الأساسية للبنية النسيجية حيث تتناقص قيم S_{BET} وقيم V_p بازدياد نسبة التحميل، كما تتناقص قيم V_0 أيضاً، علماً أن تغير نسبة المسامية الدقيقة في العينات يختلف من عينة لأخرى وهذا على ما يبدو نتيجة عدم قدرة جسيمات أكسيد الكوبالت على الدخول إلى المسامات الدقيقة بشكل يوازي قدرتها على الدخول إلى الميزو مسام.

3- التحليل الحراري التفاضلي TG – DTA:





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

نلاحظ من الشكل (5) أن منحنيات التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA للعينات المدروسة تكون متشابهة إلى حد ما وخاصة في الجزء الأول منها أي حتى الدرجة 500°C وتظهر الآثار الحرارية نفسها في هذا المجال وهي ستة آثار ماصة للحرارة حيث يعبر الأثر الأول الذي يظهر في المجال $50-120^{\circ}\text{C}$ وله قمة عظمى عند الدرجة 100°C عن فقدان جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً، يظهر الأثر الثاني في المجال $120-200^{\circ}\text{C}$ و الأثر الثالث في المجال $200-250^{\circ}\text{C}$ و الرابع في المجال $250-350^{\circ}\text{C}$ و الخامس في المجال $350-380^{\circ}\text{C}$ والأثر السادس يظهر في المجال $380-420^{\circ}\text{C}$ وتعزى هذه الآثار الحرارية لفقدان الماء المرتبط كيميائياً و فقدان المجموعات الهيدروكسيلية .

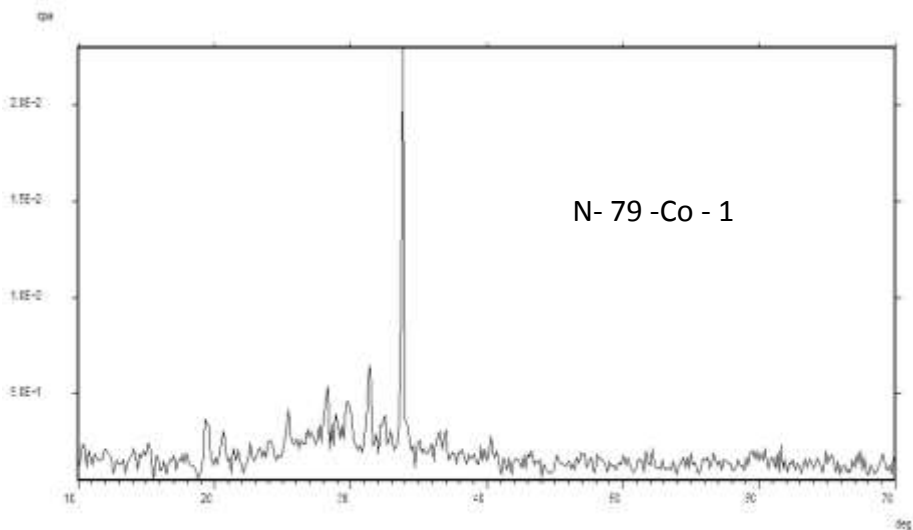
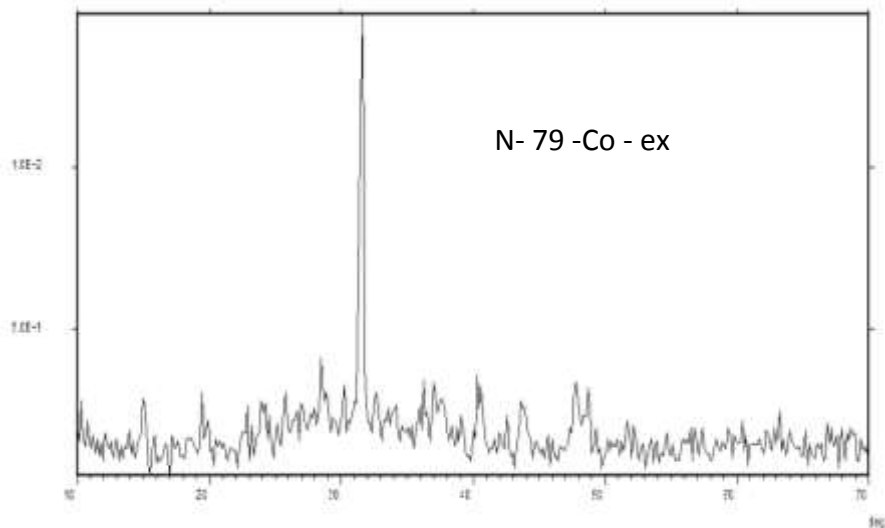
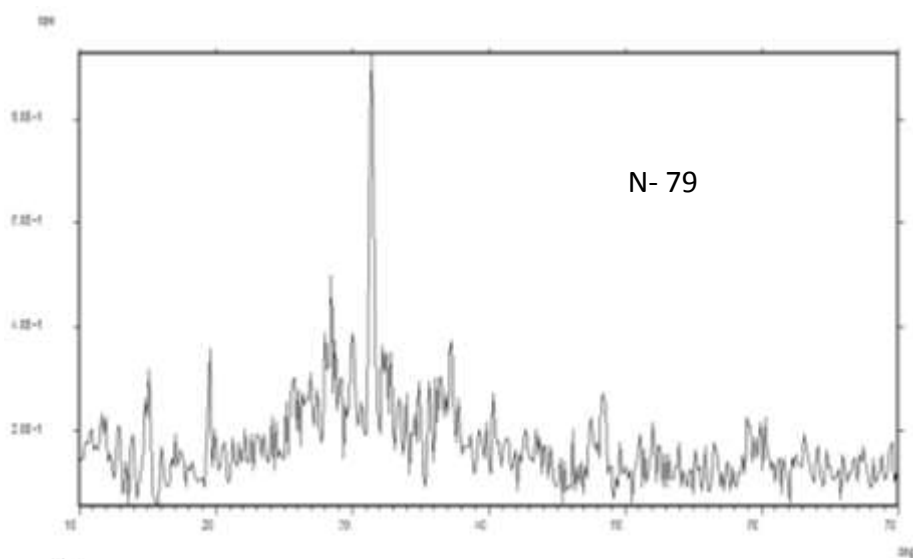
أما في المجال الحراري $500-1000^{\circ}\text{C}$ فيختلف الأمر، ونلاحظ أنه بالنسبة للعينة الخام بدون الكوبالت ظهور أثر ماص للحرارة عند حوالي الدرجة 790°C و يعزى إلى تخرب البنية عند هذه الدرجة نتيجة التلبد الحراري، ويكون منحنى TG-DTA للعينة المحملة بالكوبالت بطريقة التبادل الأيوني N-79-Co-ex مشابهاً لمنحنى العينة الخام N-79 مع انزياح في القمة وتظهر حوالي الدرجة 750°C .

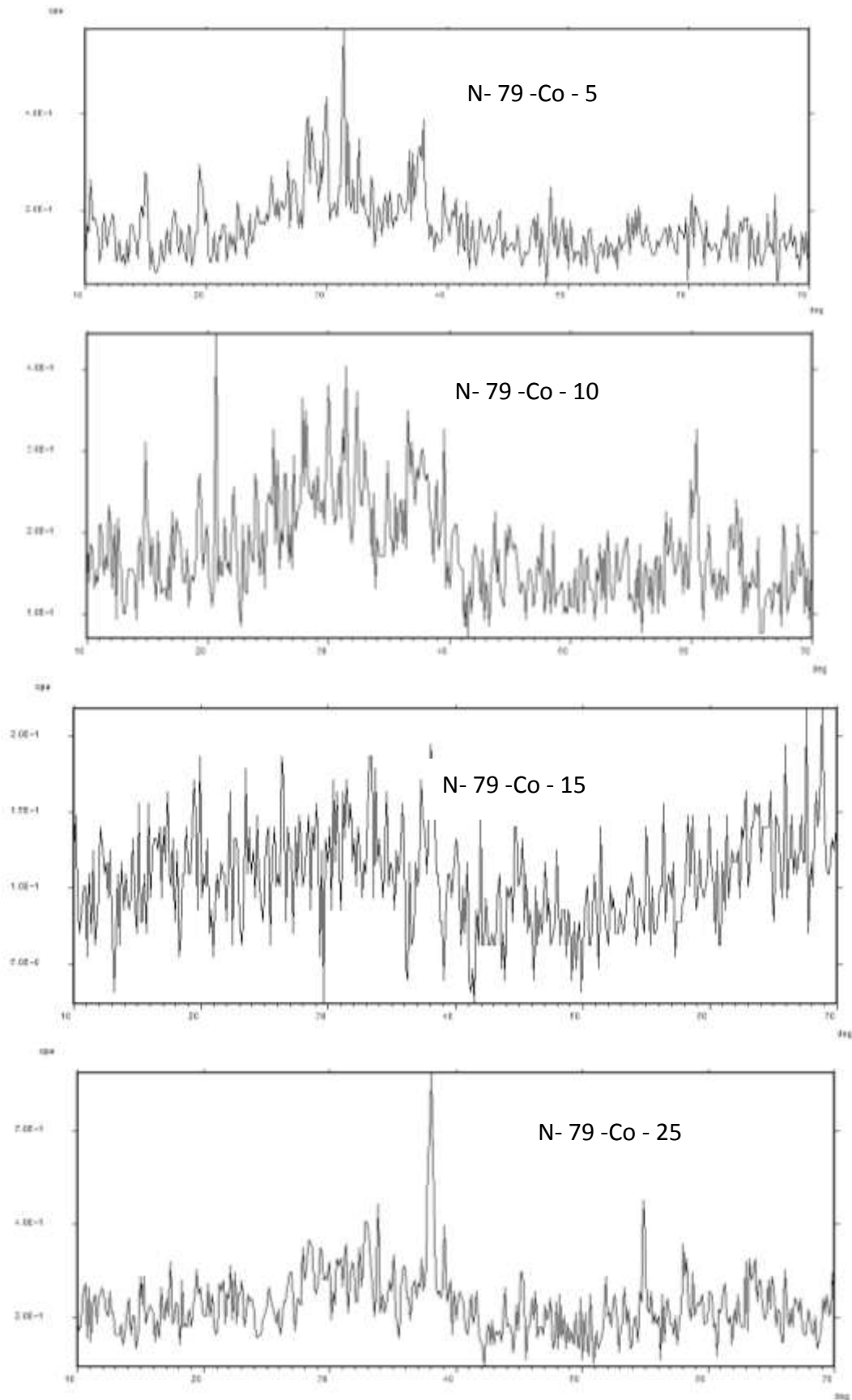
أما بالنسبة لبقية العينات فيكون بالنسبة للعينة N-79-Co-1 التغير في منحنى TG-DTA طفيفاً مقارنة مع منحنى العينة N-79 و تظهر القمة التي تعبر عن تخرب البنية عند الدرجة 740°C و تكون قريبة من القمة التي تظهر في منحنى العينة N-79-Co-ex ، نلاحظ بازياد نسبة تحميل الكوبالت إلى 5% يبدأ التغير يصبح أكثر وضوحاً وخاصة في المجال الحراري $500-1000^{\circ}\text{C}$ حيث تظهر قمة ماصة للحرارة عند حوالي الدرجة 600°C ، ويتكرر ذلك بالنسبة للعينات N-79-Co-10 و N-79-Co-15 و N-79-Co-20 و N-79-Co-25 وبالتالي فإن ازدياد نسبة الكوبالت المحمل يؤدي إلى تناقص الثبات الحراري للعينة .

من جهة أخرى تبدي العينات المحملة بالكوبالت بطريقة النقع سلوكاً مختلفاً عن العينة الخام N-79 و العينة المحملة بطريقة التبادل الأيوني N-79-Co-ex حيث نلاحظ أن الفاقد الوزني الحراري حتى 500°C في العينتين N-79 و N-79-Co-ex يكون متقارباً و يصل إلى حوالي 8% بينما الفاقد الوزني الحراري في العينات المحملة بالكوبالت بطريقة النقع أقل و يصل إلى حوالي 6%، ويعزى ذلك إلى أنه في حالة التحميل بالنقع فإن جزءاً من المادة المحملة يتراكم داخل المسامات و بالتالي يغلق جزئياً بعض المسامات و يتناقص حجم المسامات الكلية .

4- قياسات الأشعة السينية XRD

يمكن استخدام طيوف الأشعة السينية X.R.D للتعرف على البنية البلورية في المادة المدروسة و تغيرات هذه البنية بتغير العوامل المختلفة ، وتستخدم هذه الطريقة بشكل فعال لدراسة خواص الحفازات الصلبة وتساهم في توصيف الحفازات الصلبة بالإضافة إلى طرائق أخرى .





الشكل (6): طيف الأشعة السينية X.R.D للعينات المدروسة

يظهر الشكل (6) طيوف X.R.D للعينة الخام N-79 و للعينة المحملة بالكوبالت بطريقة التبادل الأيوني N-79-Co-ex و للعينات المحملة بطريقة التبليل (الترطيب) عند نسب مختلفة من الكوبالت . نلاحظ أن طيوف العينات المحملة بالكوبالت تظهر جميعها قمماً تدل على وجود الطور Co_3O_4 و هو الأكثر ثباتاً لأكاسيد الكوبالت، و الناتج عن تسخين العينات (تكليسها) عند الدرجة $500^{\circ}C$. تكون القمم المعبرة عن وجود Co_3O_4 في العينة المحملة بطريقة التبادل الأيوني غير واضحة بشكل جيد، ويتكرر ذلك في العينة N-79-Co-1 ، ويعزى ذلك إلى أنه في حالة التبادل الأيوني تحل أيونات الكوبالت محل الأيونات المختلفة في المادة الخام المستخدمة كحامل، و في حالة العينة N-79-Co-1 تكون كمية الكوبالت صغيرة ويكون حجم البلورات المتشكلة من Co_3O_4 صغيراً، وكمية هذه البلورات قليلة، وبالتالي يمكن القول إن الكوبالت المحمل بطريقة التبادل الأيوني رغم نسبته العالي (7.8%) لا يؤثر على البنية البلورية للحامل، كما تظهر قمم Co_3O_4 في العينة المحملة بطريقة التبليل في N-79-Co-1 لكن يكون تأثيرها محدوداً على البنية البلورية للحامل. يتضح تأثير الكوبالت المحمل بطريقة التبليل بشكل جيد ابتداءً من النسبة 5% وما فوق، أي في العينات N-79-Co-5 ، N-79-Co-10 ، N-79-Co-15 ، N-79-Co-20 ، N-79-Co-25 و تظهر في هذه الحالة في طيف X.R.D القمم المعبرة عن وجود Co_3O_4 عند القيم :

$$2\theta : 21 ; 31.8 ; 36.8 ; 38.6 ; 47.8$$

ويتوافق ذلك بتغير البنية البلورية للحامل كما يتضح من طيوف الأشعة السينية . يتوقع أن يكون انتشار جسيمات CoO_x أسهل عند درجات تكليس عالية، و في هذه الحالة يوجد احتمال لهجرة هذه الجسيمات إلى خارج المسامات لتشكيل تجمعات من بلورات الطور المتشكل Co_3O_4 كبيرة الحجم وتكون أكثر ثباتاً و تتجمع خارج المسامات [14] .

بالإضافة لوجود الطور Co_3O_4 كما يبدو من خلال طيوف X.R.D يلاحظ أيضاً وجود سيليكات الكوبالت $CoSiO_4$ و يتبين ذلك من خلال القمم : $2\theta : 29.3 ; 42.4 ; 56.7$

لكن القمة 29.3 تكون محجوبة بشكل كامل تقريباً من قبل القمة العائدة للبنية الزيوليتية عند هذه القيمة تقريباً وبالتالي يمكن القول إن البنية البلورية الأساسية للحامل قد تغيرت بشكل أساسي وهي التي تلعب دوراً هاماً في التفاعلات الحفزية بالإضافة إلى ظهور طورين جديدين Co_3O_4 و $CoSiO_4$ ، وهما أيضاً لهما مساهمة في التفاعلات الحفزية، ويمكن القول إن العوامل الثلاثة المذكورة آنفاً هي التي تصبح مسؤولة عن الخواص السطحية للعينة بشكل عام، لقد لاحظنا سابقاً أن قيم السطح النوعي تتناقص بشكل واضح بازدياد نسبة تحميل الكوبالت وحيث أن هذا التناقص يعود لسببين رئيسيين و هما: إغلاق جزء من المسامات الداخلية نتيجة تراكم الأطوار المحملة من جهة، وتناقص نسبة الطور المتبلور العائد للبنية الأساسية للمادة الخام، وهذا يتأكد من خلال التطابق مع النتائج التي تم الحصول عليها عند تحميل الزيوليت ZSM-5 بالكوبالت [10] .

الاستنتاجات والتوصيات:

- تكون منحنيات الامتزاز متساوي الدرجة للعينات المحضرة بين النوعين II , IV ولا تؤثر نسبة الكوبالت المحمل على شكل منحنيات الامتزاز .
- يتناقص السطح النوعي للعينات المحملة بالكوبالت بازدياد نسبة التحميل نتيجة تراكم العنصر المحمل داخل مسامات المادة الخام، حيث تبلغ قيمته في العينة الخام القيمة $131 \text{ m}^2/\text{g}$ لتصل عند نسبة تحميل تساوي 25% .
- يتناقص حجم المسامات الكلي بازدياد نسبة الكوبالت نتيجة لتوضع الكوبالت في البنية المسامية حيث يبلغ 0.229 ml/g في العينة الخام ليصل إلى 0.076 ml/g في العينة المحملة بنسبة 25% و يتغير حجم المسامات الدقيقة بنفس النسبة تقريباً .
- يكون التغير في قيمة نصف قطر المسام الوسطي طفيفاً، ولا يبدي الكوبالت المحمل تأثيراً كبيراً على ذلك و يتراوح نصف قطر المسام الوسطي في المجال $2.75-3.81 \text{ nm}$ و هو مجال الميزومسام .
- تبين منحنيات التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA أن الآثار الحرارية الأساسية تظهر حتى الدرجة 500°C ~ وتكون ماصة للحرارة، وهي تعبر عن فقدان الماء و المجموعات الهيدروكسيلية بشكل عام ولا يحدث تغير في البنية البلورية، بينما هناك أثر حراري حوالي الدرجة 750°C يدل على التغير في بنية العينات والذي يشير إلى تلبد حراري .
- لا تؤثر نسبة الكوبالت المحمل على العينات على الثبات الحراري للعينات، رغم الاختلاف الطفيف في سلوك العينة أثناء التسخين .
- يكون الفاقد الوزني نتيجة المعالجة الحرارية للعينات المحملة بالكوبالت أقل من الفاقد الوزني للعينة الخام نتيجة وجود الكوبالت في مسامات البنية و إغلاقه جزءاً من هذه المسامات .
- تبين قياسات X.R.D أن التغير في البنية البلورية للعينات يبدأ عند تحميل الكوبالت على العينة الخام ويكون هذا التغير طفيفاً في حالة التحميل بطريقة التبادل الأيوني وعند نسبة التحميل 1% ، ويبدأ بالظهور بشكل واضح ابتداءً من نسبة التحميل 5% ، وبعد ذلك تؤدي النسب العالية للكوبالت إلى تخريب واضح في البنية البلورية و ظهور طور جديد من Co_3O_4 .

المراجع:

- [1]. MEIER, W. M.; OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework types 6th* . Revised end. Butterworth and Co Ltd, University press, Cambridge UK .2007, 405
- [2]. COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J. D.; NICKEL, E. H.; RENALDI, R.; ROSS, M.; VEZZALINI, G. *Recommended nomenclature for zeolite Minerals* ; report of the subcommittee on zeolites of International Mineralogical Association , commission on New Minerals and Minerals Names can . Mineral , 35 ,1997, 1571 - 1606
- [3]. DAVIS, S.; INOGUSHI, Y. *CEH Marketing Research Report: Zeolites*, SRI Consulting, 2009, 599
- [4]. SANTI KULPRATHIPANJA. *Zeolites in Industrial Separation and catalysis*. WILEY – VGH VERLAG GmbHaco. KGa A, Weinheim, 2010 p 593.
- [5]. WANG, Z.; MITRA, A.; WANG, H.; HUANG, L.; YAN, Y. *Pure – silica zeolite low-k dielectric thin films*. Adv mater. , 13, 2001,746.
- [6]. DEDECEK, J.; WICHTERLOVA, B. *Co⁺² Ion sitting in pentasil containing zeolites. I. Co⁺² ion sites and their occupation in Mordenite. A vis – MOR diffuse reflectance spectroscopy study*. J. Phys. Chem. , B 103 ,1999,1462.
- [7]. LY, Y. J.; ARMOR, J. N. *Selective Reduction of No_x by Methan on Co-Eriorites* , I. Reaction and kinetic studies. J. Catal. , 150, 1994,376.
- [8]. ZEINHOM, M. B.; MOHAMED, M. M.; FAROUK, I. Z.; MOHAMED, S. T. *Photo-degradation of acid green dye over Co-ZSM-5 catalysts prepared by incipient wetness impregnation technique* . J. of Hazardous Materials , 7218 ,2007, 1-8 .
- [9]. RAHEB, I.; KAWASS, H. A. *Characterization of the Syrian ores containing zeolite in Om' ezen area*. Tishreen unvir. J. for Studies and Research – Basic Science Series, v.27, n.1, 2005, 69-78.
- [10]. YOUSSEF, A. M.; EL- WAKIL, A. M.; TOLANK, K.; ELNABRAWY, M. *Afininad* , 425,1990, 336-340 .
- [11]. SING, K.S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROGUERAL, J. ; SIEMIENIEWSK, A.T. *Pure and Appl. Chem.* , 57, 1985,559- 603.
- [12]. GREGG, S. J.; SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*, Acad. Press, 1982, 195-231.
- [13]. DUBININ, N. M.; RODUSHKEVICH, L. V. *Proceeding Acad. Sci. USSR*, 55, 1947, 331.
- [14]. QINGHU TANG; QING HONG ZHANG; PING WANG; YE WANG, And HUILIN WAN. *Characterization of cobalt oxide nanoparticles within Faujasite zeolite and the formation of metallic cobalt*. Chem. Matter. , 16, 2004, 1967- 1976.

