

## تحضير وتوصيف الزيوليت ألومينا - فاناديا

الدكتور إبراهيم راهب\*

الدكتور سميرة سليمان\*\*

تاريخ الإيداع 23 / 4 / 2009. قُبِلَ للنشر في 28 / 7 / 2009

### □ الملخص □

حضرنا عينتين من الزيوليت ألومينا - فاناديا: باستخدام ثلاثي إيثيل أمين كعامل موجه للبنية، و باستخدام سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد وبطريقة المعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ست ساعات، ورمزنا للعينة الأولى بالرمز VA- $\text{Et}_3\text{N}$  وللثانية بالرمز AV-C .

درسنا خواص البنية النسيجية للعينتين من خلال تحليل بيانات الامتزاز لغاز الآزوت عند الدرجة  $77\text{K}$  . حسبنا المساحة السطحية النوعية باستخدام طرائق مختلفة. وكانت المساحة السطحية وفق هذه الطرائق متطابقة تقريباً، وهي حوالي  $257\text{ m}^2/\text{g}$  و  $290\text{ m}^2/\text{g}$ . تحتوي العينتان على المسامات من النوع ميزو، وكان نصف قطر المسام الوسطي مساوياً  $3.34\text{ nm}$  و  $5.0\text{ nm}$  على التوالي، بينما بلغت نسبة المسامية الدقيقة % 23 في العينة الأولى و % 15 في العينة الثانية . يظهر منحنى توزيع حجوم المسام قمة واضحة في مجال المسام الانتقالية. يظهر التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA تغيرات حرارية مختلفة للعينتين.

**الكلمات المفتاحية:** ألومينا- فاناديا- زيوليت- معالجة هيدروحرارية- امتزاز.

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

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

## Synthesis and Characterization of Alumina-Vanadia Zeolite

Dr. Ibrahim Raheb \*

Dr. Samira Soleiman \*\*

(Received 23 / 4 / 2009. Accepted 28/7/2009)

### □ ABSTRACT □

We prepared two zeolite structures of alumina-vanadia using triethylamine and cetyltrimethylammonium bromide as structure-directing agents by hydrothermal treatment method at 200°C for 6 hours. The produced samples were named AV-et<sub>3</sub>N and AV-C

The textural structure was studied from the adsorption data analysis of nitrogen at 77K. We determined the specific surface area by different methods, it was about 257 m<sup>2</sup>/g and 291.3 m<sup>2</sup>/g respectively and the pore radius was 3.3 and 5.0nm respectively, whereas the microporosity was 23% and 15%. The pore volume distribution shows main peak in the range of mesopores. DTA analysis shows clear difference between samples.

**Key words:** alumina, vanadium, zeolite, hydrothermal treatment, adsorption.

---

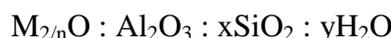
\* professor, Department of chemistry, Faculty of science, Tishreen university, Lattakia, Syria.

\*\*Associate professor, Department of chemistry, Faculty of science, Tishreen university, Lattakia, Syria

## مقدمة:

عرفت الزيوليتات منذ القرن الثامن عشر كخامات طبيعية، وذلك بعد اكتشافها من قبل عالم التعدين السويدي كرونستيدت Cronstedt الذي دعاها بالحجر zeo الذي يعني lite نتيجة انطلاق أبخرة الماء عند تسخينها، وأصبحت تعرف بالزيوليت Zeolite .

تتألف الزيوليتات من سيليكات الألمنيوم البلورية المكونة من وحدات بناء أساسية، وهي عبارة عن رباعيات الوجوه  $SiO_4$ ,  $AlO_4$  التي ترتبط مع بعضها عن طريق رؤوس الرباعيات لتشكل فيما بينها بنية فراغية ثلاثية الأبعاد تحوي بداخلها المسامات، تكون الصيغة العامة للزيوليت بالشكل [1] :



حيث M أحد العناصر القلوية أو القلوية الترابية و n تكافؤ العنصر .

اتجهت الأبحاث في منتصف القرن العشرين إلى محاولات تحضير الزيوليتات مخبرياً، نتيجة ازدياد الطلب العالمي على هذه المركبات المستخدمة كمادة مازة ومحفزات ومبادلات شاردية، وفي مجالات أخرى. بدأت المحاولات الأولى لتحضير بنية زيوليتية في أربعينيات القرن العشرين على يد باربر Barrer من خلال المعالجة الهيدروحرارية لمحاليل السليكات والألومينات في شروط معينة [2] .

تنوعت البنى الزيوليتية بتنوع العناصر التي أصبحت تضاف إلى البنية الأساسية (ألومينوسيليكات)، أو استبدال العناصر المكونة للبنية بعناصر أخرى، وباختلاف العوامل الموجهة للبنية SDA (structure-directing agent) التي تؤثر على طبيعة البنية المسامية للزيوليت، كما في حالة الزيوليت الفوسفاتي  $AlPO_4$  المحضر انطلاقاً من أورثو حمض الفوسفور وهيدروكسيد الألمنيوم باستخدام حلقي هكسيل أمين كمادة موجهة للبنية [3] . كما حضر الزيوليت الفوسفاتي  $AlPO_4-5$  باستخدام ثلاثي إيثيل أمين [4] ، وباستخدام عنصر الحديد الثلاثي وبوجود مركب 1,3-diaminopropan كعامل موجه للبنية، ويستخدم هذا الزيوليت كمبادل شاردية ومحفز، ويمكن إضافة العناصر الانتقالية إلى البنية مثل الكروم

والفانادوم والكوبالت... الخ، مما يكسب البنية الناتجة خواصاً حفزية متميزة [5] .

تستخدم الزيوليتات الحمضية في مجال التكسير الحفزي في عمليات تكرير البترول والصناعات الكيماوية [6,7] . تم تحضير الزيوليت الصناعي ZSM-5 الذي يحتوي على السيليكات فقط، باستخدام رباعي بروبييل الأمونيوم (TPA) كمادة موجهة للبنية، ويتمتع هذا الزيوليت بفعالية حفزية جيدة وثبات حراري كبير [8] .

ترتبط أبعاد المسامات داخل البنية الزيوليتية بالطبيعة الكيميائية للمادة الموجهة للبنية المستخدمة، فقد كانت البنى الزيوليتية المحضرة في البداية تحتوي على بنية مسامية دقيقة، واستخدمت من أجل ذلك عوامل موجهة مختلفة مثل ثلاثي إيثيل أمين، بيبيريدين، رباعي بروبييل أمونيوم هيدروكسيل... الخ، لكن فيما بعد اتجهت الأبحاث لتحضير بنى زيوليتية ذات مسامية متوسطة وكبيرة، وقد قامت شركة النفط الأمريكية بتحضير بنى تصل أقطار المسامات فيها إلى  $100 \text{ \AA}$  باستخدام جزيئات فعالة سطحياً كمادة موجهة للبنية مثل سيتيل ثلاثي أمونيوم بروميد [9] .

يمكن إضافة عناصر أخرى للبنية الزيوليتية، خاصة العناصر الانتقالية، وتختلف خواص الزيوليتات الناتجة باختلاف طبيعة وكمية العنصر المضاف، كما في حالة الزيوليت MTW الحاوي على عنصر البور الذي يحضر بطريقة الاصطناع الهيدروحراري بوجود مركب 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octane ، وأضيفت عناصر أخرى مثل الغاليوم والتيتانيوم [10] .

تعتمد الدراسات الحديثة في مجال تحضير الزيوليتات على تعيين الشروط المثلى للحصول على بنية زيوليتية معينة تتمتع بخواص محددة تؤهلها للاستخدام في مجال تطبيقي محدد [12,11]. هناك الكثير من العوامل المؤثرة على البنية الزيوليتية من حيث البنية المسامية والخواص السطحية حمض-أساس، ومن هذه العوامل طبيعة العناصر المشكلة للبنية ونسب هذه العناصر حتى المصدر الأساسي لهذه العناصر ( نترات، كبريتات، كلوريدات... الخ)، بالإضافة إلى طبيعة وكمية العامل الموجه للبنية وقيمة pH الوسط، ودرجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية وزمن هذه المعالجة [13].

### أهمية البحث وهدفه:

تكمُن أهمية هذا البحث في كونه يتناول دراسة الزيوليتات الصناعية ذات الأهمية الكبيرة في مجالات عدة ( تكرير البترول، الصناعات البتروكيميائية، حماية البيئة... الخ). تستخدم هذه المركبات كمادة مازة ومحفزات ومبادلات شاردية. يهدف هذا البحث إلى تحضير بنية زيوليتية تتألف من الألومينا والفاناديا باستخدام ثلاثي إيثيل أمين (Et<sub>3</sub>N) و (CTMABr) كعوامل موجهة للبنية، وذلك بطريقة المعالجة الهيدروحرارية ودراسة خواص البنية الناتجة.

### طرائق البحث ومواده:

- المواد والأجهزة المستخدمة:

ميثا فانادات الأمونيوم NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> ماركة BDH، نترات الألمنيوم Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O ماركة Merck، ثلاثي إيثيل أمين (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N ماركة BDH، مركب سينيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br) (CTMABr) ماركة BDH، محلول ماءات الأمونيوم المركزة، ماء مقطر، وعاء تفاعلي مؤلف من كأس من التيفلون موجود ضمن كأس آخر من الستانلس ستيل مزود بغطاء يمكن من إغلاق المفاعل بإحكام، فرن تسخين كهربائي، جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج ماركة Gemini من شركة Micromeritics الأمريكية، مفرغة ملحقة بجهاز الامتزاز لتفريغ العينات، اسطوانات غاز (نتروجين، هليوم)، جهاز التحليل الحراري التفاضلي، وجهاز الأشعة السينية (STOE POWDER DIFFRACTION SYSTEM).

- طريقة العمل:

حضرنّا عينتين من الزيوليت ألومينا- فاناديا، تم تحضير المزيج التفاعلي على الشكل الآتي:  
**العينة الأولى:** أخذنا 0.6g من مركب ميثا فانادات الأمونيوم، وأضفنا لهذه الكمية 15ml من الماء المقطر مع التحريك والتسخين اللطيف حتى الانحلال التام والحصول على محلول شفاف (المحلول A)، أضفنا 3.75g من نترات الألمنيوم في 10ml من الماء المقطر حتى الانحلال التام (المحلول B)، أضفنا المحلول A إلى المحلول B مع التحريك، ثم أضفنا محلول مركز من ماءات الأمونيوم حتى pH~6، وحصلنا على هلام متجانس. أضفنا إلى هذا المزيج 1.1ml من ثلاثي إيثيل أمين (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N، وحركنا المزيج التفاعلي الناتج لمدة نصف ساعة. ترك المزيج التفاعلي الناتج للتعتيق لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة، ومن ثم وضع في الوعاء التفاعلي وأغلق المفاعل بإحكام من أجل المعالجة الهيدروحرارية، ثم وضع المفاعل في فرن تسخين كهربائي عند الدرجة 200<sup>0</sup>C لمدة 6 ساعات. أخرج المفاعل من الفرن وبعد التبريد رشح المزيج التفاعلي، وغسل بالماء المقطر بكميات كبيرة، وجفف عند الدرجة 110<sup>0</sup>C، ووضع الناتج في زجاجة مصنفة وأعطيت العينة الناتجة الرمز AV-Et<sub>3</sub>N.

**العينة الثانية:** باتباع الخطوات ذاتها كما في حالة العينة الأولى حتى الحصول على الهلام، وبعد ذلك أضفنا 1.82g من مركب سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد المنحل في 5ml من الماء المقطر، ثم أجريت المعالجة نفسها كما في حالة العينة الأولى، وأعطيت العينة الرمز AV-C .

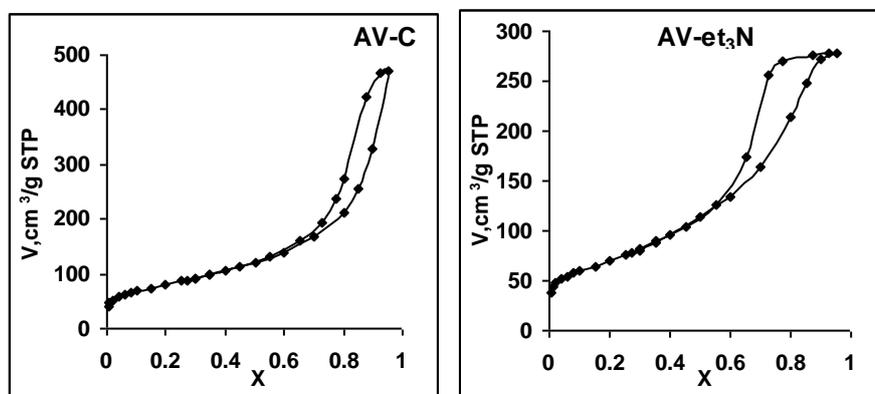
درسنا عملية امتزاز الآزوت عند الدرجة 77K للعينتين المحضرتين، واستخدمنا من أجل ذلك جهاز امتزاز حجمي آلي ميرمج من نوع Gemini ، وذلك بعد تفريغ العينتين قبل وضعهما في جهاز الامتزاز باستخدام مفرغة ملحقة بالجهاز. تم تفريغ العينات عند الدرجة 250°C لمدة ست ساعات. استخدمنا البيانات الامتزازية الناتجة ( حجم الغاز الممتز بتابعة الضغط النسبي) لتعيين عوامل البنية المسامية للعينتين.

لمعرفة الآثار الحرارية المرافقة لتسخين العينتين استخدمنا جهاز التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA من نوع Labsys من شركة SATARAM . توضع العينة في بوتقة من البلاتين وتوضع في فرن الجهاز وتسخن ضمن برنامج حراري في المجال 25-900°C بمعدل تسخين 10°C/min وباستخدام تدفق من غاز الأرغون.

## النتائج والمناقشة

### 1 - تحديد عوامل البنية النسيجية

يظهر الشكل (1) مناحي الامتزاز للعينتين الناتجتين، والتي تمثل تغير حجم الغاز الممتز ( $V, \text{cm}^3/\text{g STP}$ ) بتابعة الضغط النسبي ( $X = P/P_0$ ) ، ويتبين من هذا الشكل أن مناحي الامتزاز تنتمي إلى النوعين II , IV حسب تصنيف سينغ وزملائه [14] .



الشكل(1) : يبين منحنى امتزاز النتروجين على العينتين المحضرتين

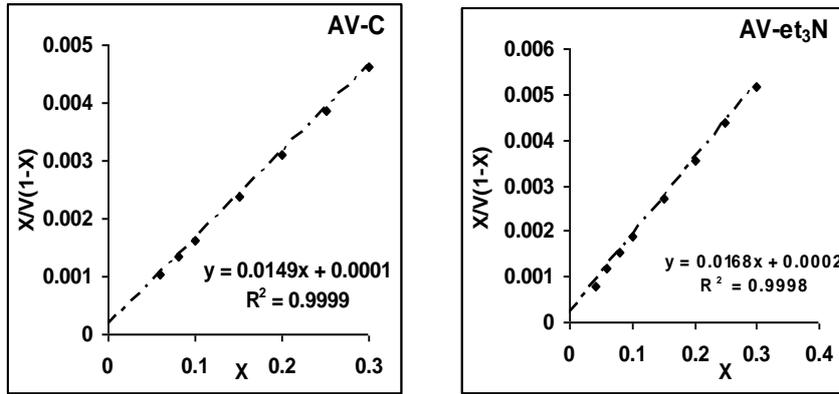
نلاحظ من الشكل السابق أن العينتين المحضرتين تحتويان على نسبة من المسامية الدقيقة، ويدل على ذلك تدور ركبة المنحني في الجزء الابتدائي من فرع الامتزاز، ومن ثم يبدأ الجزء الخطي من المنحني الذي يدل على اكتمال تشكل الطبقة الأحادية، لتبدأ الزيادة الكبيرة في كمية الغاز الممتز في مجال الضغوط المرتفعة نتيجة التكاثف الشعري داخل المسام المتوسطة، وتكون الكمية الممتزة على العينة AV-C أكبر وبشكل واضح من الكمية الممتزة على العينة AV-et<sub>3</sub>N . نلاحظ أيضاً أن فرع المج لا ينطبق على فرع الامتزاز، وتشكل الأنشطة التخلفية التي تدل على وجود المسامات الانتقالية (ميزو مسام). استخدمنا علاقة BET [15] الآتية:

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

لحساب قيمة  $C$  الذي يدعى بثابت BET ، والذي يعبر عن التأثيرات المتبادلة بين الماز والممتز ، وحسبنا قيمة سعة الطبقة الأحادية  $V_m$  ، وذلك من خلال الميل والتقاطع، حيث استخدمت قيمة  $V_m$  لحساب المساحة السطحية النوعية للعينتين بوحدة  $m^2/g$  باستخدام العلاقة:

$$S_{BET} (m^2 / g) = \frac{V_m}{22414} N A_m \cdot 10^{-20} = 4.37 V_m$$

حيث  $A_m$  سطح مقطع جزيئة الأزوت الذي يساوي  $16.27 \text{ \AA}^2$  [16] ، و  $N$  عدد أفوكادرو.



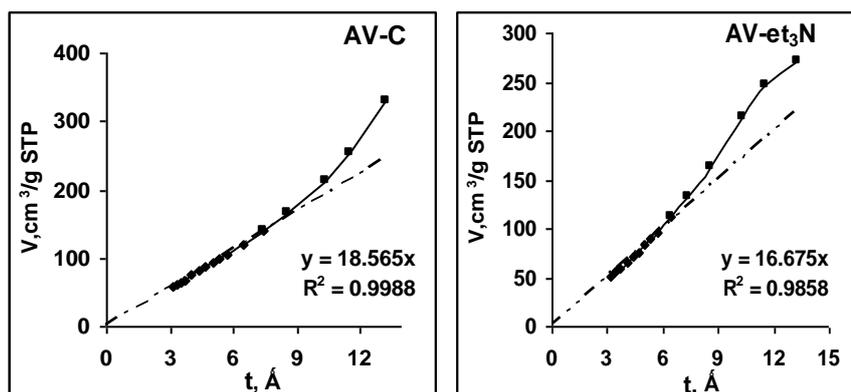
الشكل (2) : يبين رسومات علاقة BET الخطية للعينتين المحضرتين

نلاحظ من الشكل (2) أن الرسومات تكون خطية في مجال تطبيق علاقة BET  $0.05 \leq X \leq 0.3$  . استخدمنا طرائق المناحي القياسية لحساب المساحة السطحية النوعية ومنها طريقة t-method التي تعتمد على تعيين سماكة الطبقة الإحصائية t [17] ، وطريقة  $\alpha_s - method$  ، التي تعتمد على المنحني القياسي المختزل. لقد اعتمدنا في رسم المنحنيات القياسية على قيم قياسية للألومينا نتيجة التشابه في الطبيعة الكيميائية مع العينتين، وحسبنا المساحة السطحية النوعية وفق طريقة t من العلاقة:

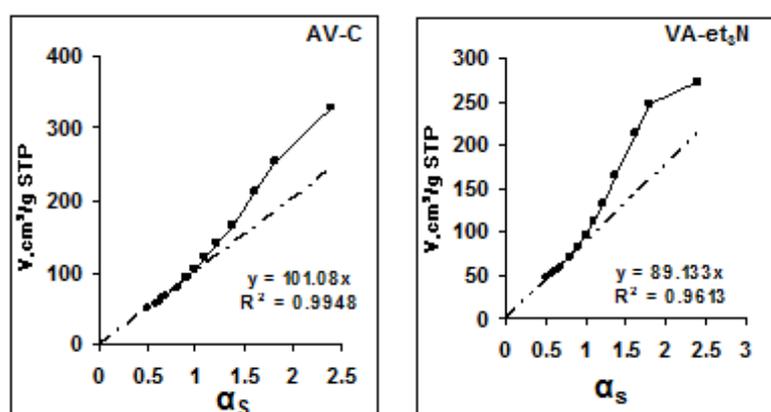
$$S_t = 15.47 dV / dt$$

ووفق طريقة  $\alpha_s$  من العلاقة:

$$S_\alpha = 2.87 dV / d\alpha$$



الشكل (3) : يبين رسومات (V-t) للعينتين المحضرتين



الشكل (4) : يبين رسومات  $V - \alpha_s$  للعينتين المحضرتين

نلاحظ من الشكلين (3) و (4) أن المنحنيات تتحرف عن الخطية نحو الأعلى ، الأمر الذي يدل على احتواء العينتين على المسامية الانتقالية بشكل واضح. يبين الجدول الآتي قيم المساحة السطحية النوعية للعينتين، والمحسوبة بالطرائق المختلفة.

الجدول (1) : قيم المساحة السطحية النوعية للعينتين

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	$St(m^2/g)$	$(m^2/g) S_\alpha$	$C_{BET}$
AV- $\epsilon_3N$	257	258	258.8	85
AV-C	291.3	287.2	290.1	150

نلاحظ من الجدول (1) أن قيمة الثابت C صغير بالنسبة إلى العينة AV- $\epsilon_3N$ ، مما يدل على التأثيرات الضعيفة بين الماز والممتز، وتزداد في حالة العينة AV-C ونلاحظ تقارباً في قيم المساحة السطحية المحسوبة وفق الطرائق المختلفة، الأمر الذي يؤكد إمكانية استخدام هذه الطرائق لحساب المساحة السطحية بصورة متكافئة. حسبنا نصف قطر المسام الوسطي  $\bar{r}$  من العلاقة:

$$\bar{r}(nm) = (2V_p / S_{BET})10^3$$

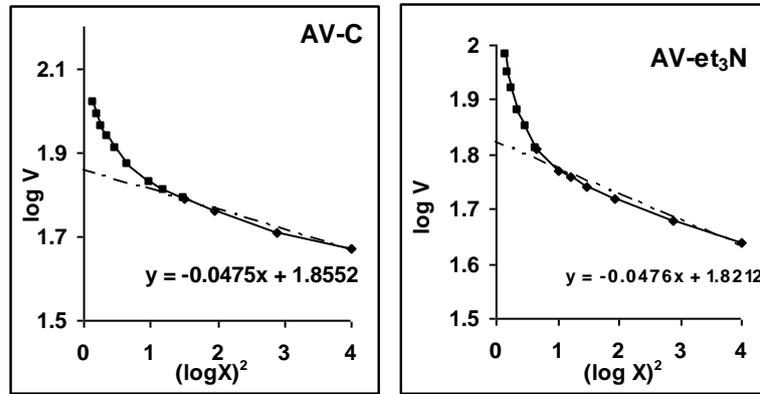
تمثل حجم المسام الكلي الذي يحسب من خلال قيمة حجم الغاز الممتز عند الضغط النسبي  $P/P_0 = 0.95$ ، وذلك بعد ضربه بالثابت  $15.47 * 10^{-4}$  لتحويله إلى الحالة السائلة. استخدمنا علاقة دوبينين-رادوشكيفيتش (DR) [16] لحساب حجم المسامات الدقيقة في العينتين المحضرتين والتي تعطى بالشكل الآتي:

$$\log V = \log V_0 - D(\log X)^2$$

حيث تمثل  $V_0$  حجم المسامات الدقيقة، و  $D$  يدعى بثابت دوبينين، وحسبنا الطاقة المميزة للامتزاز  $E_0$  من العلاقة:

$$E_0 = 2.28574/(D)^{0.5}$$

يبين الشكل (5) رسومات DR الخطية للعينتين المحضرتين، ونلاحظ أن هناك انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى عند الضغوط النسبية المتوسطة والمرتفعة، ويبين الجدول (2) عوامل البنية المسامية للعينتين.



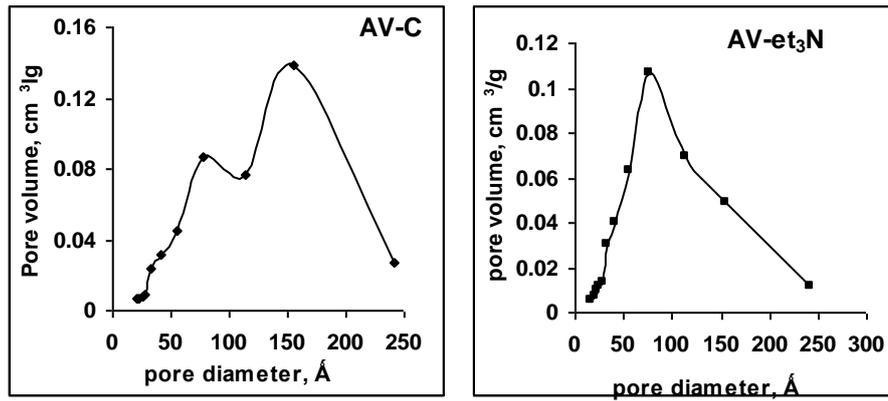
الشكل (5) : يبين رسومات علاقة DR للعينتين المحضرتين

الجدول (2) : يبين عوامل البنية المسامية للعينتين

Sample	$V_p$ ml/g	$V_0$ ml/g	$\bar{r}$ nm	D	$E_0$ kJ/mol	$V_0/V_p$ x100
AV- $\epsilon_3$ N	0.43	0.10	3.34	0.0476	10.5	23
AV-C	0.73	0.11	5.0	0.0475	10.5	15

نلاحظ من الجدول (2) أن امتزاز غاز الأزوت على العينتين يكون امتزازاً فيزيائياً، وذلك من خلال القيمة المنخفضة للطاقة المميزة للامتزاز  $E_0$ ، ويبلغ نصف قطر المسام الوسطي  $3.34 \text{ nm}$  للينة AV- $\epsilon_3$ N و  $5 \text{ nm}$  للينة AV-C، وتقع هذه القيم في مجال المسامات الانتقالية، ويتضح ذلك أيضاً من خلال وجود الأنشطة التخلفية على منحنى الامتزاز. بينما تشكل المسامية الدقيقة نسبة 23% في العينة AV- $\epsilon_3$ N و 15% في العينة AV-C من المسامية الكلية.

درسنا توزيع حجوم المسامات في العينتين المحضرتين من خلال تحليل البيانات الامتزازية لفرع المسح وفق طريقة BJH [18]، والتي تعتمد على علاقة كلفن في حساب نصف قطر المسام والحجم الممتز عند ضغوط نسبية  $P/P_0$  مختلفة، ويعطي منحنى التوزيع نهاياتٍ عظمى توافق أقطار المسامات الغالبة، كما في الشكل الآتي:

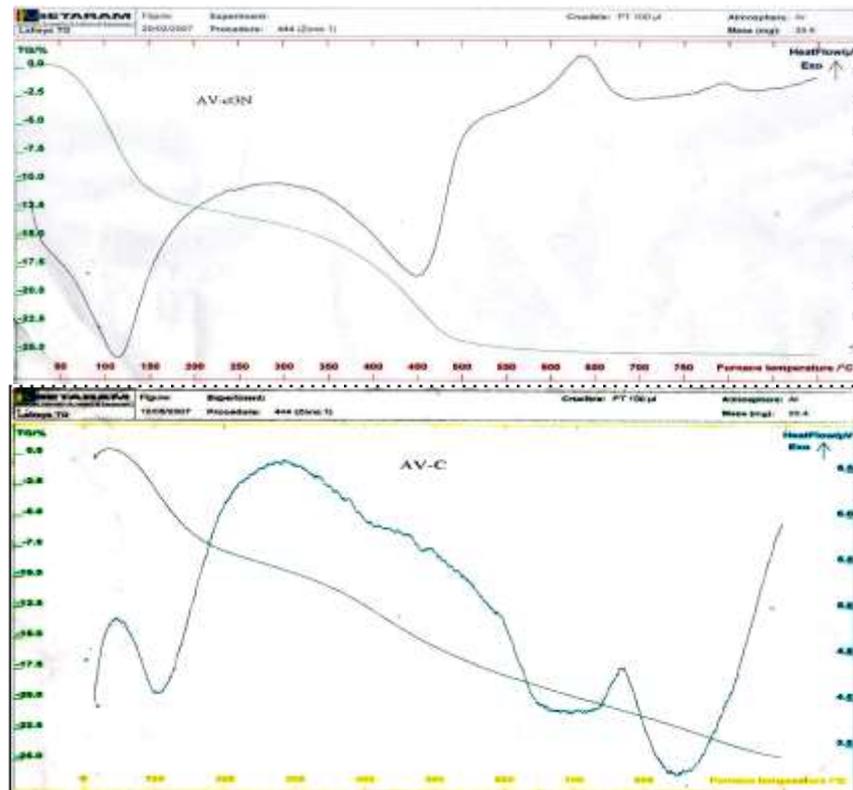


الشكل (6) : منحنى توزيع حجوم المسامات في العينتين المحضرتين

نلاحظ من الشكل (6) أن المسامات تتوزع بشكل واضح في العينة AV-et<sub>3</sub>N وتكون المسامات الغالبة من النوع الانتقالي، وتكون القمة واضحة عند الأقطار 75Å. بينما يظهر منحنى التوزيع للعيثة AV-C قمتين، وذلك عند 75Å و 170Å.

#### 2-4 - التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA

أجرينا التحليل الحراري التفاضلي للعينتين، وذلك لمعرفة الآثار الحرارية ومقدار الثبات الحراري للعينات.

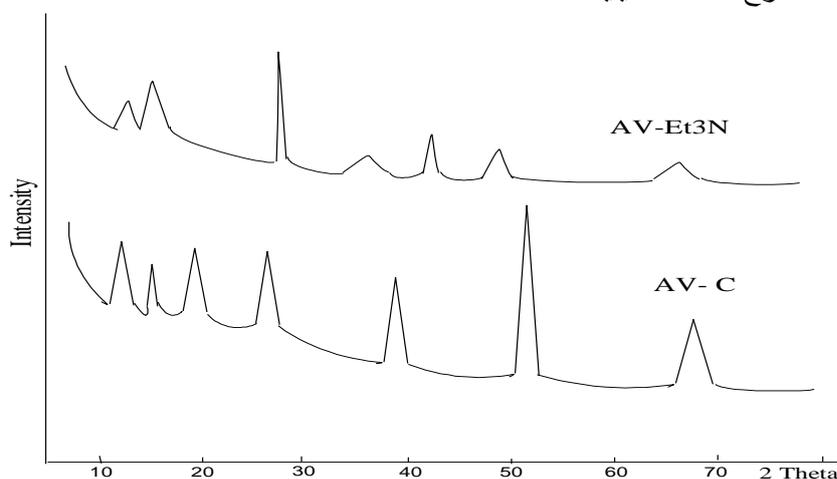


الشكل (7) : منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للعينتين

يبين الشكل (7) أنه توجد آثار حرارية مختلفة في أثناء تسخين العينتين في المجال الحراري  $25-900^{\circ}\text{C}$ . يظهر على منحنى العينة AV-et3N أربعة آثار حرارية، يكون الأثر الأول ماصاً للحرارة في المجال  $50-150^{\circ}\text{C}$  وله قمة عند الدرجة  $110^{\circ}\text{C}$ ، ويتوافق بفاقد في الوزن (TG%) حوالي 11% الذي يدل على فقد الماء الممتز فيزيائياً، يليه أثر ماص للحرارة في المجال  $400-500^{\circ}\text{C}$  وله قمة عند الدرجة  $460^{\circ}\text{C}$  ويتوافق بفاقد وزني 24%~ ويعود إلى فقد الماء الممتز كيميائياً ومجموعات OH وتحول الهيدروكسيدات إلى أكاسيد. أما الأثر الثالث فهو ناشر للحرارة في المجال الحراري  $600-700^{\circ}\text{C}$  وله قمة عند الدرجة  $640^{\circ}\text{C}$  والذي يدل على تشكل طور ألومينات الفاناديوم، أما الأثر الرابع فهو ناشر للحرارة أيضاً ويظهر في المجال  $750-850^{\circ}\text{C}$  وله قمة عند الدرجة  $800^{\circ}\text{C}$  والذي يمكن أن يشير إلى انتهاء تشكل طور ألومينات الفاناديوم. أما بالنسبة إلى العينة AV-C فيظهر على منحنى التحليل الحراري التفاضلي ثلاثة آثار حرارية وجميعها ماصة للحرارة. يكون الأثر الأول في المجال  $50-150^{\circ}\text{C}$  الناتج عند فقدان الماء الممتز فيزيائياً، ويتوافق بفاقد وزني 7%~ ويكون الأثر الثاني في المجال  $550-750^{\circ}\text{C}$  وهو ذو قمة عريضة ويتوافق بفاقد وزني 20%~ ويعزى إلى تفكك العامل الموجه للبنية الموجود داخل المسامات (مركب السيتيل)، أما الأثر الثالث فيظهر في المجال  $800-900^{\circ}\text{C}$  واستمرار في الفاقد الوزني ليصل إلى 25%~ ويدل أيضاً على فقد المجموعات الهيدروكسيلية السطحية والتحول إلى الأكاسيد.

نلاحظ الاختلاف الواضح في منحنى TG للعينتين، إذ يكون التغير في منحنى TG للعينة AV-Et<sub>3</sub>N مستمراً حتى الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$ ~ وبعد ذلك لا يلاحظ تغير في الفاقد الوزني، بينما بالنسبة إلى العينة AV-C فنلاحظ من خلال منحنى TG تزايداً مستمراً في الفاقد الوزني على كامل المجال الحراري، و يكون ثباتها الحراري أقل من العينة AV-Et<sub>3</sub>N.

#### 3-4 : طيف انعراج الأشعة السينية



الشكل (8) : يبين طيف الأشعة السينية للعينتين المحضرتين

نلاحظ من الشكل (8) أن طيف الأشعة السينية للعينة AV-Et<sub>3</sub>N يبدي قمماً عند قيم مختلفة لـ  $2\theta$  موافقة لـ (12, 14, 26, 37, 42, 49, 65) وللعينة AV-C عند القيم (12, 16, 26, 38, 42, 49, 69) توجد القمم 12, 14, 26, 37, 42, 49, 65 في بعض البنى الزيوليتية مثل الزيوليت X و A والأناالسيم أما القمم الأخرى فتكون مميزة عادة

للألومينا [19]. نلاحظ أيضاً أن شدة القمم في طيف العينة AV-C تكون أكبر وأوضح، وتكون عملية التبلور لهذه العينة أفضل.

### الاستنتاجات والتوصيات:

- تكون منحنيات الامتزاز للعينتين من النوع II و IV حسب تصنيف سينغ، وتحدث عملية تكاثف شعري في المسامات الانتقالية.
- تكون السعة الامتزازية للعينة AV-C أكبر من السعة الامتزازية للعينة AV-et<sub>3</sub>N .
- هناك اختلاف واضح في قيمة المساحة السطحية النوعية بين العينتين.
- تحوي العينتان على المسامات من النوع ميزو بشكل أساسي، ويكون نصف القطر المتوسط للمسام في العينتين 3.34nm و 5.0nm على التوالي، وهذا النوع من المسامات يكون مناسباً في تفاعلات الحفز غير المتجانس.
- تظهر العينتان آثاراً حرارية مختلفة، ويكون الثبات الحراري للعينة AV-C أكبر .

### المراجع:

- [1]. JACOBS, P., *Carboniogenic activity of zeolites*, Elsevier scientific, New York, 1997,433.
- [2]. BARRER, R.M., *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, 1982, 419
- [3]. ZUBOWA, A.L.; FRICKE R.; KOSSLICK K.; and SCHREIER E., *The templating role of cyclohexylamin in the synthesis of microporous alumino-phosphates*, Collection of czechoslovak chemical communications, 1992,57(5), 938- 945.
- [4]. IBRAHIM, R., *Synthesis of microporous crystalline aluminophosphates*, ph.D theses, 1991, 205.
- [5]. RAJIC N.; STOJAKOVIC, D.; HANZEL, D.;and KAUCIC, V., *The structure directing role of 1,3-diaminopropane in the hydrothermal synthesis of iron(III) phosphate*, J.Serb.Chem.Soc., 69,3, 2004,179-185.
- [6]. SGIRLEY W.M.; SCOVILLE S.P, *Microporous and mesoporous*, Materials, 2000, 37,271.
- [7]. NAONOBU, K.; TATSUYA, T.; TOSHIHESA F.; et al. *Standardization of catalyst preparation using reference catalyst*, Applied catalysis A: General, 283, 2005,63-74.
- [8]. KOKTAILO, G.T.; LAWTON, S.L.; OLSON, D.H.; MEIER, W.M, Nature,1978, 272, 437.
- [9]. ROGERIO A.A.; MARCUS V.; JOAO R, *MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization*, Material reaserch,1999, 2- 3.
- [10]. SONG, M.Y.; ZHOU W.Z.; LONG Y.C, *Preparation and characterization of fibrous crystal of boron-containing MTW-type zeolite*, Chines J. of chem., 22, 2004,119-121.
- [11]. RYOO, R.; JUM S., *Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salts effects during the crystallization process*, J.Phys.Chem., B101,iss.3, 1997, 317-320.
- [12]. KIM J.M.; JUN S.; RYOO R., *Improvement of hydrothermal stability of mesoporous silica using salts*, J.Phys.Chem. B103,iss.30, 1999,6200-6205.

- [13]. DAS, D.; TSAI CM.; CHENG S., *Novel zwitterionic complexes of Ti(IV) via reaction of Lewisacids  $M(C_8F_6)_3$  ( $M=B, Al$ ) with a titanium diene complex*, Chem. Commun., iss.5, 1999,473.
- [14]. SING, K.S.W.; EVERETT D.H.; HAUL R.A.W.; MOSCOU L; PIROTT R.A.; ROUGUROL, J.; SIEMIENIEWSKA T., *In porosity in carbon*, Ed. PATRCK J.W, Edward Arnold, London, 1985, 53-54.
- [15]. BRUNAUER, S.; EMMETT P.H.; TELLER E. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1940, 309-319.
- [16]. GREEGG S.J; SING K.S.W., *Adsorption surface area and porosity*, Acad. press, 1967, 195-231.
- [17]. LIPPENS B.C.; LINSEN B.G.; DE-BOER J.H., *J. Catalysis*, 3, 32-37; 1965-*J. Catalysis*, 4, 1964, 319-323.
- [18]. BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73-373.
- [19]. BRECK, D.W., *Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use*. A. Willy-Interscience Publication, New York, 1974, 781.