

Preparation and Studying of Zeolite with Catalytic Properties From Silica and Bauxite Ores Local

Ragheed Yousif Ghazal ^{*1}, Tamarah Abdulsalam Younus ²

^{1,2} Department of Chemistry, College of Education for pure Science, University of Mosul, Mosul, Iraq

E-mail: ^{1*}ragheedghazal76@uomosul.edu.iq, ²tamarasalam17@gmail.com

(Received August 12, 2020; Accepted September 07, 2020; Available online March 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2020.127990.1104](https://doi.org/10.33899/edusj.2020.127990.1104), © 2020, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract

The research included a method for preparing a zeolite by utilizing the components of clay mineral ores (silica and alumina). The two ores (Local Silica and Bauxite) were studied through chemical analysis, X-ray diffraction and fluorescence. The results showed that they contained good quantities of these two substances, which were converted into sodium silicate and sodium aluminate, then the zeolite was prepared by hydrothermal method at (pH=11) in the presence of the structural directing agent (tri ethyl amine) then converted to the formula (H-zeolite) to improve its acidic properties, And then a number of measurements have been done for the prepared zeolite, which is a thermo gravimetric analysis (TGA) ,it showed that it contains amounts of moisture and crystallization water as well as its thermal stability at (700°C). As for the results of X-ray diffraction (XRD), it showed its good crystallization rate and its possession of a crystalline cube system, and the measurement of X-ray fluorescence (XRF) showed that it had a high percentage of silicon and aluminum, this indicates a balanced and equal interaction between these two materials when preparing of zeolite. The measurement of the scanning electron microscope (SEM) showed the high pore system and the fine particles that were around (18.17 nm), Finally the measurement of adsorption by the (BET) technique that explained the prepared zeolite have a high surface area (244.3766 m²/g).

Keywords: zeolite, local silica and bauxite ores, hydrothermal synthesis, catalysts properties.

تحضير ودراسة زيولايت ذو مواصفات حفازية من خامي السيليكا والبوكسايت

^{*1} رغيد يوسف غزال و ² تمارة عبدالسلام يونس

قسم الكيمياء, كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة الموصل, الموصل, العراق

الخلاصة:

اشتمل البحث على طريقة لتحضير زيولايت بالاستفادة من مكونات الخامات المعدنية الطينية (السيليكا والالومينا) , وقد درس الخامين (البوكسايت والسيليكا) من خلال التحليل الكيميائي للعناصر وحيود وقلورة الاشعة السينية وقد بينت النتائج احتواءهما على كميات جيدة من هاتين المادتين اللتين تم تحويلهما الى سيليكات الصوديوم والومينات الصوديوم, وبعدها تم تحضير الزيولايت

بالطريقة الهيدروحرارية عند (pH=11) وبوجود العامل الموجه للبنية (ثلاثي اثيل امين) ثم حول الى الصيغة (H-zeolite) لتحسين خصائصه الحامضية وبعدها تم اجراء عدد من القياسات للزيولايت المحضر وهي التحليل الحراري الوزني (TGA) وتبين احتواؤه على كميات من الرطوبة وماء التبلور فضلا عن استقراره الحراري عند (700°م) اما نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) فقد بينت نسبة تبلوره الجيدة وامتلاكه نظاماً بلورياً مكعبياً، وبين قياس فلورة الاشعة السينية (XRF) احتواؤه على نسبة عالية من السيليكون والالمنيوم وهو دليل على التفاعل المتوازن والمتكافىء بين هاتين المادتين عند التحضير، في حين اظهر قياس المجهر الالكتروني الماسح (SEM) النظام المسامي العاليي والحبيبات الدقيقة التي كانت بحدود (18.17 نانومتر) ، وبين قياس الامتزاز بتقنية (BET) ان للزيولايت المحضر مساحة سطحية عالية كانت (244.3766 م² غم) .

الكلمات المفتاحية : الزيولايت ، خام السيليكا والبوكسايت ، الطريقة الهيدروحرارية ، الخصائص الحفازية.

المقدمة

ان الزيولايتات عبارة عن سيليكات الالمنيوم المائية المتبلورة مع احتوائه على بعض الأيونات الموجبة مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم وغيرها وان دور هذه العناصر هو لمعادلة الشحنة السالبة الموجودة على الالمنيوم نتيجة لأرتباطه الرباعي مع اربع ذرات اوكسجين وهناك المئات من الزيولايتات الطبيعية والمصنعة واكثرها تتقارب فيها نسبة السيليكون الى الالمنيوم وتتكون الزيولايتات من اتحاد الوحدات الرباعية الأوجه لعنصري السيليكون و الالمنيوم مكونين شكلاً بلورياً مميزاً لكل نوع من انواع الزيولايت اذ ان الطريقة التي تتحد بها هذه الوحدات مع بعضها تحدد نوع الزيولايت وقد تم استخدام مصطلح الزيولايت لأول مرة من قبل العالم السويدي (Cronstadt) عام (1756) [1]

ويوصف الزيولايت بان له تراكيب مسامية ناتجة من طريقة ارتباط الوحدة المسماة بـ (β-Cage) وترتبط مع بعضها محددةً تركيب الزيولايت البلوري من خلال العوامل الموجهة للبنية وهي مركبات عضوية مثل بروميد رباعي بروبيال الالمنيوم (TPABr) وبروميد رباعي اثيل الالمنيوم والكليسيروول والأيثانول امين وغيرها [1,2].

تعتبر الخامات المعدنية الطينية السيليكا والبوكسايت الموجودين بكميات جيدة في محافظتي نينوى والانبار على التوالي مصدرا رئيسا ومهما وذات جدوى اقتصادية لانتاج المواد الاساسية لتحضير الزيولايتات وذلك لاحتواء خام السيليكا على نسبة من السيليكا قابلة للتفاعل مع القاعدة للتحويل الى سيليكات الصوديوم او البوتاسيوم اعتمادا على نوع القاعدة وقدرت بحوالي (31.2%) ، اما خام البوكسايت فيحتوي على نسبة (54.02%) من الالمنيوم قابلة للتحويل الى الومينات الصوديوم ، وتعد هاتين المادتين العنصرين الاساسيين لتحضير الزيولايت بالطريقة الهيدروحرارية ، ولا يفوتنا ان نذكر ان هذه الخامات تحتوي على مكونات غير مرغوبة مثل الحديد والكاربونات فضلا عن الجبسوم في خام السيليكا [3].

وعند تحضير الزيولايت فان هناك عدد من العوامل والظروف التي تؤثر بشكل رئيسي على التركيب البلوري و حجم المسامات وهي تركيز محلولي السيليكا والالومينات وكذلك نوع العامل الموجه للبنية ونوع الفلز القلوي الصوديوم والبوتاسيوم وغيرهم والظروف الاخرى من درجة الحرارة والضغط وزمني التفاعل والتبلور [2].

تمتاز الزيولايتات بخصائص كيميائية وفيزيائية كالتركيب الكيميائي وحامضيتي برونشيد و لويس والمسامية والصلابة والاستقرار الحراري والخاصية الأمتزازية العالية جعلت منها حفازات جيدة لكثير من التفاعلات وبخاصة في الصناعة البتروكيميائية مثل تفاعلات الأصلاح التركيبي الحفازي للمشتقات النفطية مثل النفط والكروسين و تعد الزيولايتات مواداً صديقة للبيئة لانها لا تسبب التآكل مثل الأحماض المعدنية (الكبريتيك والهيدروكلوريك وغيرها) وكذلك سهولة استعادة فعاليتها بطرق غير معقدة وذات تكلفة اقل [4]

وهناك دراسات كثيرة في مجال تحضير الزيوليت من خلال هذا الأسلوب , إذ تمكن كل من (Al-hemiri و Jawad⁽⁵⁾, 2009) من تحضير (زيوليت Y) باستخدام كل من ميثا سيليكات الصوديوم (Na_2SiO_3) (48% سيليكاً) وحمض السيليك (H_2SiO_3) (75% سيليكاً) كمصدر للسيليكون , في حين استخدم نترات الألمنيوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للألمنيوم , وتم إضافة هيدروكسيد رباعي بروبايل الأمونيوم (TPAOH) كعامل موجه للبنية , وقد شخص الزيوليت المحضر باستخدام تقنيات (XRD) و (BET) و (TEM) وكان معدل حجم الدقائق (30 – 75 nm) , إذ كانت مواصفات هذا الزيوليت قريبة جداً من مواصفات (زيوليتات Y) التجارية . وقام (Rahman⁽⁶⁾ وآخرون, 2012) بتحضير زيوليت من نوع (Y) باستخدام الومينات الصوديوم كمصدر للألمنيوم وقشور الرز المعاملة بالحامض كمصدر للسيليكون , وقد شُخص الزيوليت الذي تم تحضيره من خلال تقنيات (XRD) و (SEM) و (BET) وكان معدل حجم المسامات لهذا الزيوليت (21.22 \AA) وقد استخدم لتتقية المياه إذ تبين فعاليته العالية لهذا الغرض , وتمكنت (Barot⁽⁷⁾ وآخرون, 2016) من تحضير (زيوليت SAPO) المحتوي في تركيبه على الفسفور فضلاً عن الألمنيوم والسيليكون باستخدام كل من مركبات (DEA , TEA , TEAOH , Morpholine) كعوامل موجهة للبنية , وقد تم تشخيص النماذج المحضرة باستخدام تقنيات (TG) و (XRD) و (SEM) و (FTIR) وكذلك إجراء التحليل الكيميائي , وقد تبين أن نماذج الزيوليت المحضرة باستخدام (Morpholine , DEA) والسيليك الغروية كانت ذات حامضية أكثر عند تطبيقها كحفاز في تفاعل (تكايف Biginell) , و دُرِس أيضاً تأثير النسبة المئوية للحفاز و المذيب. واستطاع (Mohiuddin وآخرون, 2018) ⁽⁸⁾ تحضير زيوليت (ZSM-5) المحمل عليه عنصر الكروم بنسبة (0.5-5 %) وقد تم استخدامه لإنتاج المركبات الأروماتية من النفط من خلال عملية الإصلاح التركيبي الحفازي إذ كان الحفاز ذا انتقائية عالية في هذا المجال.

الجزء العملي

1- اختيار ودراسة الخامات الطبيعية قيد البحث:

أختير نموذج خام السيليكاً من منطقة الحمدانية في محافظة نينوى بعد ان تم تحليلها والتعرف على محتوياتها إذ بينت التحاليل احتواءها على كميات جيدة من السيليكاً , كما استخدم خام البوكسايت باعتباره مصدر مهم للألمنيوم , وقد تم الحصول عليه من منطقة الحسينيات في محافظة الأنبار , بعد ذلك أُخذَ الخامين وتم طحنهما ثم استخدام غربال ذي حجم (250) مايكرومتر , و بعد كل عملية طحن للنماذج كانت تجرى غريلة دورية لفصل الدقائق المطحونة قبل ان تتعرض لمزيد من الطحن , وخلال عملية الطحن تم إضافة الايثانول لكي يقلل من تأثير الحرارة العالية-التي تنتج أثناء عملية الطحن-على التركيب البلوري ثم جففت النماذج بدرجة حرارة (110)° م لمدة (6-8) ساعات وتم حفظهما في قناني محكمة الإغلاق⁽⁹⁾.

2- تحليل الخامات المعدنية الطينية:

2-1 التحليل الكيميائي:

إذ اجري التحليل الكيميائي لخام السيليكاً في مختبرات معمل سمنت الحدياء في ناحية حمام العليل , والتي اشتملت على تقدير كل من السيليكون والألمنيوم والحديد والكالسيوم والمغنيسيوم والكبريتات, وتم إجراء التحليل الكيميائي لخام البوكسايت في دراسة سابقة⁽¹⁰⁾ وقد شملت قياس نسب كل من الألمنيوم و السيليكون والمغنيسيوم والحديد والكالسيوم والصوديوم .

2-2 قياس حيود الأشعة السينية (XRD):

تم قياس حيود الأشعة السينية لخام السيليكاً بجهاز من نوع Xpert Phillips Holland , اما بالنسبة لخام البوكسايت فقد استخدم جهاز من نوع Phillips X¹ Pert Pro . للتعرف على انواع المعادن الطينية وغير الطينية المتواجدة في كل من الخامين قيد البحث.

3-2 قياس فلورة الأشعة السينية (XRF)

اجريت قياسات فلورة الأشعة السينية لخامي البوكسايت والسيليكا باستخدام جهاز من نوع G.N.R. TX 2000 للتعرف على نسبة العناصر (الألمنيوم والسيليكون والحديد والكالسيوم والمغنيسيوم) ومقارنتها مع نتائج التحليل الكيميائي.

3- تحضير الزيولايت

1-3 الحصول على سيليكات الصوديوم من خامي السيليكا والبوكسايت :

يوضع (100 غم) من النموذج في دورق دائري سعة (500) مل ويضاف إليه (250) مل من محلول (0.5) مولاري (NaOH) , ثم يتم اجراء التصعيد الحراري لمدة (5) ساعات ويترك بعدها الدورق ليبرد بدرجة حرارة المختبر , ثم يرشح وبعدها تغسل المادة المتبقية بالماء المقطر , ثم يجفف بدرجة حرارة (110°م) وينقل إلى المجفف (Desiccator) وبعد أن يستقر يؤخذ الوزن , إذ يمثل النقصان بالوزن كمية السيليكا القابلة للتحويل الى سيليكات الصوديوم⁽¹¹⁾.

ان الراشح الناتج من كل خام يمثل محلول سيليكات الصوديوم والذي سيستخدم في تحضير الزيولايت قيد البحث, ان الراسب المتبقي من خام البوكسايت سوف يستخدم في تحضير محلول الومينات الصوديوم .

ومن الجدير بالذكر فان هذه الخطوة تسبقها عملية ازالة للكاربونات والجبسوم بالنسبة لخام السيليكا وازالة للكاربونات من خام البوكسايت من خلال التصعيد الحراري مع حامض الهيدروكلوريك ذي تركيز (10%)^(12و13). اما الحديد فقد تم ازالته من خلال تفاعل الخام مع مادة ثنائي ثايونيت الصوديوم ذات تركيز (4%) لكلا الخامين ايضاً⁽¹⁴⁾.

2-3 تحضير محلول ألومينات الصوديوم⁽¹⁵⁾

يضاف الى المتبقي من خام البوكسايت بعد فصل السيليكا القابلة للتحويل منه , (100) مل من الماء المقطر ثم يوضع على هيتز كهربائي ذو محرك مغناطيسي ويسخن بانتظام عند درجة حرارة (70 - 80)°م, ثم يضاف (100) مل من حامض الكبريتيك المركز بشكل قطرات بطيئة مع التحريك المستمر , وبعد الإنتهاء من الإضافة أجري تصعيد حراري لمدة (1) ساعة باستخدام دورق دائري ذي سعة (500) مل, بعدها يتم تبريد المحلول إلى درجة حرارة المختبر ثم يتم ترشيحه وبعدها يغسل الراسب المتبقي بالماء المقطر عدة مرات ثم يضاف إلى الراشح محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم لحين وصول الدالة الهيدروجينية (pH) للمحلول إلى (11) ويحتفظ بالراشح إذ يمثل محلول الومينات الصوديوم الذي سيستخدم لتحضير الزيولايت .

3-3 تحضير الزيولايت

بعد الحصول على المحاليل الاساسية للتحضير (سيليكات والومينات الصوديوم) يتم تفاعل المحلولين , ويضاف (20 مل) من العامل الموجه للبنية ثلاثي أثيل أمين (Tri Ethyl Amine) الى محلول الالومينات بعد ان وضع في بيكر سعة (1 لتر) على الهيتز الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي وضبط درجة الحرارة عند (70-80 °م) ثم يضاف اليه من الاعلى بواسطة قمع فصل محلول سيليكات الصوديوم ببطء مع تحريكه باستمرار لحين انتهاء محلول السيليكات ثم يستمر تحريك المحلول لمدة (1) ساعة , ثم يرفع ويوضع في عبوة محكمة من التفلون لمدة يومين بدرجة حرارة (80) °م في داخل الفرن لاكتمال عملية تبلور الزيولايت , بعدها يتم رفع العبوة وتبرد الى درجة حرارة المختبر , ثم يرشح ويغسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات لحين التأكد من إنتهاء القاعدة بواسطة ورقة زهرة الشمس , ثم يؤخذ الراسب الذي يمثل الزيولايت ويجفف بدرجة حرارة (110) °م لمدة (3 ساعات) , بعدها يتم نقله الى جفنه خزفية ويوضع في الفرن عند درجة حرارة (550) °م لمدة (4) ساعات , ثم يرفع من الفرن ويبرد ويوضع في قنينة نظيفة⁽¹⁶⁾.

ثم يتم معاملة الزيولايت المحضر (Na-Zeolite) مع (100 مل) من محلول (1) مولاري من نترت الأمونيوم (NH₄NO₂) إذ يتم وضعة في دورق دائري سعة (250 مل) ويصعد حرارياً لمدة (2) ساعة عند درجة حرارة (80) °م , ثم يبرد المحلول بدرجة

حرارة المختبر ويرشح , بعدها يجفف عند درجة حرارة (110) °م لمدة (2) ساعة , اذ إن الراسب المتكون يمثل الزيولايت بصيغة (H-Zeolite) الأكثر فعالية⁽¹⁷⁾.

4- قياس خصائص ومواصفات الزيولايت المحضر :

تم اجراء عدد من القياسات على الزيولايت المحضر للتعرف لخصائصه ومواصفاته وهي التحليل الحراري الوزني الذي اجري يدويا باستخدام الفرن الكهربائي من خلال حساب النقصان في الوزن وحيود وفلورة الاشعة السينية ومجهر المسح الالكتروني بجهاز من نوع (Fesem Tescan Mira3 France) وتقنية الامتزاز بطريقة (BET) باستخدام جهاز من نوع (Tri Star II Plus).

النتائج والمناقشة

1- تحليل الخامات الطينية قيد البحث

بعد اجراء تحليل خام السيليكا كيميائيا تم الحصول على النتائج المدرجة في الجدول (1)

الجدول (1) التحليل الكيميائي للعناصر الموجودة في خام السيليكا محسوبة بالصيغة الاوكسيدية

Metal Oxides	% Ratio
SiO ₂ (Unreacted)	8.5
SiO ₂ (Converted to Silicate)	31.2
CaO	20.55
SO ₃	15.10
Al ₂ O ₃	3.14
Fe ₂ O ₃	3.53
MgO	2.29
Loss On Ignition	15.48

تبين من الجدول (1) ان هذا الخام يتكون بصورة رئيسية من السيليكا القابلة للتحويل الى سيليكات الصوديوم وهي المادة الاساسية لتحضير الزيولايت اما المكونات الأخرى تتمثل بالكالسيوم والكبريتات وكانت نسبتها (20.55 , 15.10%) على التوالي مع احتوائه على تراكيز قليلة من الحديد والمغنسيوم والالمنيوم , في حين كانت نسبة الفقدان بالحرق (15.18%)⁽¹⁸⁾.
اما خام البوكسايت فكانت مكوناته كما هي موضحة في الجدول (2)

الجدول (2) التحليل الكيميائي لخام البوكسايت مبينا النسبة المئوية للعناصر بالصيغة الاوكسيدية

الأكاسيد العنصرية	النسبة المئوية %
SiO ₂ (Unreacted)	15.11
SiO ₂ (Converted to Silicate)	12.2
Al ₂ O ₃	54.02
Fe ₂ O ₃	1.34
CaO	0.75
MgO	0.51
Na ₂ O	0.41
K ₂ O	0.63
Loss On Ignition	15.05

يشير الجدول (2) احتواء خام البوكسايت على نسبة عالية من الالمنيوم قدرت ب (54.02%) وهي نسبة عالية وقد تم الاستفادة منها في تحضير المادة الاساسية الثانية لتحضير الزيولايت , فضلا عن ذلك فان هذا الخام يحتوي على نسبة لا باس بها

من السيليكا القابلة للتحويل الى سيليكات الصوديوم كانت (12.2%) مع نسب قليلة من بقية العناصر , بينما كانت نسبة فقدان بالحرق (15.05%)⁽¹⁰⁾. كذلك تم قياس حيود الاشعة السينية (XRD) لكل من خام السيليكا واليوكسايت حيث يبين الجدول (3) قيم المسافات الذرية والزوايا (2θ) للمعادن الموجودة في خام السيليكا.

الجدول (3) قيم المسافات الذرية (**d-Spacing**) والزوايا (**2θ**) للمعادن الموجودة في خام السيليكا.

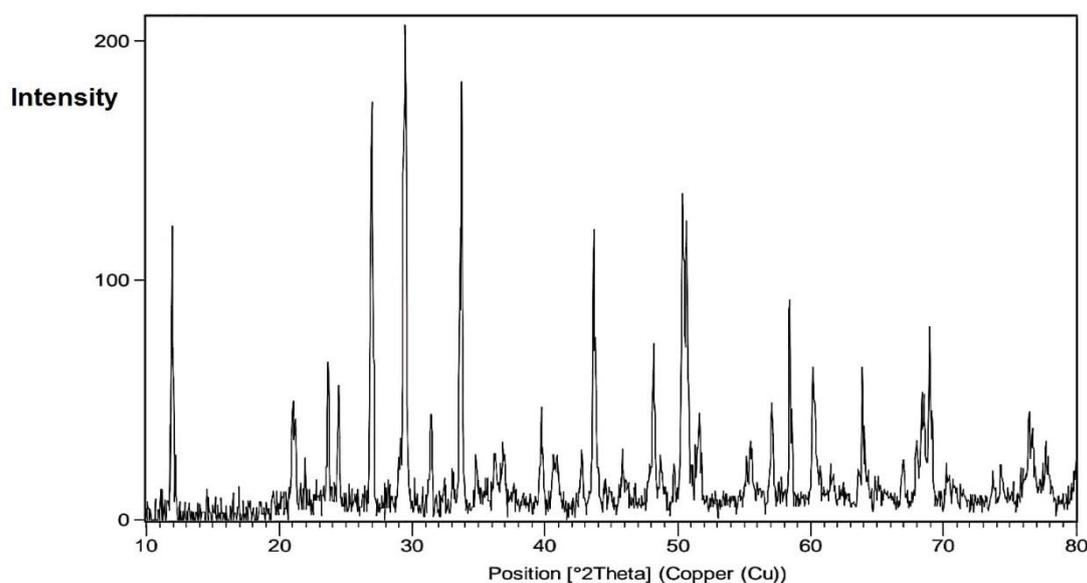
Minerals	Chemical Structure	2θ	d(A°)
Illite	$K_2Al_4[Si_6Al_2O_{29}]OH_4$	21.95	4.04
		31.5	2.84
		33.5	2.67
		43.8	2.06
		55.8	1.65
		57.0	1.61
		60.50	1.54
		64.0	1.45
Chlorite	$(x,y)_{4-6}(Si,Al)_4O_{10}(OH,O)_8$ X and y = Fe , Mg , Mn	74.2	1.28
		24.4	3.64
		33.9	2.64
		37.0	2.43
		39.8	2.26
		42.9	2.11
		46.0	1.97
		76.7	1.24
Gypsum	$CaSO_4.2H_2O$	79.95	1.2
		11.8	7.49
		21.0	4.23
		29.1	3.06
		29.3	3.04
Quartz	SiO_2	51.5	1.77
		21.3	4.17
		26.8	3.32
		36.2	2.48
		50.3	1.81
		55.2	1.66
		66.9	1.4
Calcite	$CaCO_3$	68.4	1.37
		29.3	3.04
		48.2	1.89
Hematite	Fe_2O_3	58.8	1.57
		34.95	2.56
		40.8	2.21
		41.0	2.20
		69.2	1.36

وتم حساب النسب المئوية للمعادن الطينية وغير الطينية المتواجدة في الخام وكما هو مبين في الجدول ادناه:

الجدول (4) نسب المعادن الطينية وغير الطينية لخام السيليكا من خلال حيود الأشعة السينية (XRD).

Minerals	Percentage Ratio %
Gypsum	27.081
Quartz	20.719
Illite	20.15
Calcite	20.10
Chlorite	10.25
Hematite	1.7

يتبين من الجدول (4) احتواء هذا الخام على المعادن المحتوية على السيليكون في تركيبها بنسبة عالية وهي الأيلايت $(K_2Al_4[Si_6Al_2O_{29}]OH_4)$ والكلورايت $((x,y)_{4-6}(Si,Al)_4O_{10}(OH,O)_8)$ فضلا عن الكوارتز الذي هو عبارة عن (SiO_2) والتي بلغت نسبتها مجموعةً (51.119%) وهو يتطابق مع نتائج التحليل الكيميائي الذي اثبت احتواؤه على نسبة عالية من السيليكا. ويوضح الشكل (1) حيود الأشعة السينية لخام السيليكا⁽¹⁹⁾.



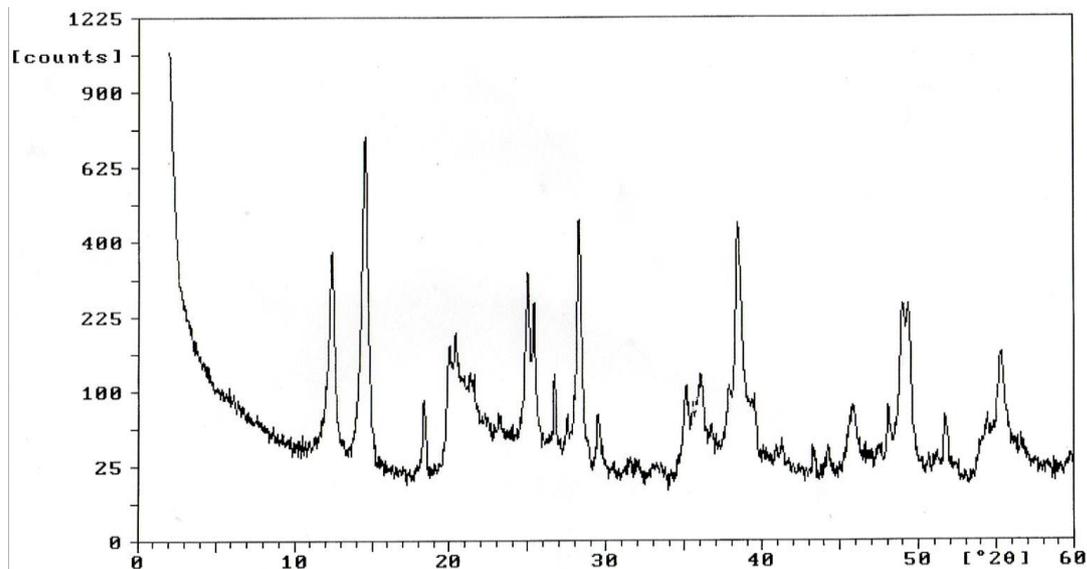
الشكل (1) حيود الأشعة السينية لخام السيليكا.

أما البوكسايت فكانت نسبة المعادن المكونة له كما مبين في الجدول (5)

الجدول (5) النسب المئوية للمعادن الطينية وغير الطينية لخام البوكسايت من خلال حيود الأشعة السينية (XRD).

Minerals	Percentage (%)
Boehmite	36.166
Kaolinite	20.819
Quartz	14.511
Halloysite	12.055
Gibbsite	10.969
Calcite	5.480

يتبين من الجدول (5) ان خام البوكسايت يحتوي على معادن تحتوي على نسبة عالية من الالمنيوم وهي البوهيمائيت (α - AlO(OH)) والكائولينايت ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) والهالوسايت ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) والجيسايت ($\text{Al}(\text{OH})_3$). وهو ما يتطابق مع نتائج التحاليل الكيميائية للعناصر. وان هذه النسبة يتم تحويلها الى الومينات الصوديوم لغرض تفاعلها مع سيليكات الصوديوم المحضرة سابقا لغرض تحضير الزيولايت⁽²⁰⁾. ويوضح الشكل (2) حيود الاشعة السينية لخام البوكسايت



الشكل (2) حيود الاشعة السينية لخام البوكسايت

اما نتائج قياس فلورة الاشعة السينية للخامين فكانت كما مبينة في الجدول (6)

الجدول (6) نتائج فلورة الاشعة السينية لخامي السليكا والبوكسايت ومقارنتها مع التحليل الكيميائي

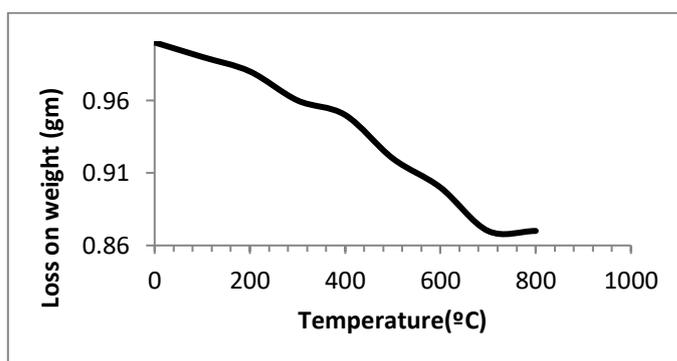
Metal Oxides	Silica Ore		Bauxite Ore	
	XRF Results Wt. %	Chemical Analysis Wt. %	XRF Results Wt. %	Chemical Analysis Wt. %
SiO_2	38.9	39.7	35.8	27.31
CaO	22.2	20.55	0.92	0.75
SO_4^{2-}	15.8	15.1	---	---
Al_2O_3	5.4	5.07	55.5	54.02
Fe_2O_3	1.8	1.6	1.1	1.34
MgO	---	2.29	0.57	0.51
K_2O	0.67	---	---	---
TiO_2	0.382	---	---	---
L.O.I	---	15.18	---	16.5

تبين نتائج فلورة الاشعة السينية (XRF)⁽²⁰⁾ تقاربهما في اغلب القياسات مع نتائج التحليل الكيميائي لكلا الخامين قيد البحث. بعد التعرف على مكونات الخامات قيد الدراسة والحصول على المواد (سيليكات والومينات الصوديوم) اللازمة لتحضير الزيولايت تم ضبط الدالة الهيدروجينية (pH) عند (11) لانها تعد دالة مثلى لتحضير الزيولايت اما الفائدة من اضافة العامل الموجه للبنية (ثلاثي اثيل امين) هو اسهامه في تحديد حجم المسامات حيث سيتداخل بين الوحدات المتفاعلة للسليكون والالمنيوم اثناء عملية التحضير، اما المواد التي تم ازلتها اولاً وهي الكربونات والجبسوم والحديد فهي ذات تاثير سلبي على عملية التحضير لهذا السبب تمت ازلتها قبل عملية التحضير، ان الغرض من تسخين الزيولايت الى درجة حرارة (550°C) هو لتفكك العامل الموجه للبنية وازالته من داخل

المسامات بعد انتهاء دوره وبالتالي زيادة المساحة السطحية الداخلية للزيولايت⁽²¹⁾ , اما معاملة الزيولايت بمادة نترت الامونيوم فكان من اجل تحويل الزيولايت الى الصيغة ذات الفعالية الاكبر من خلال استبدال ايونات الصوديوم بايونات الهيدروجين وبالتالي زيادة المواقع الحامضية الحفازية للزيولايت⁽¹⁷⁾.

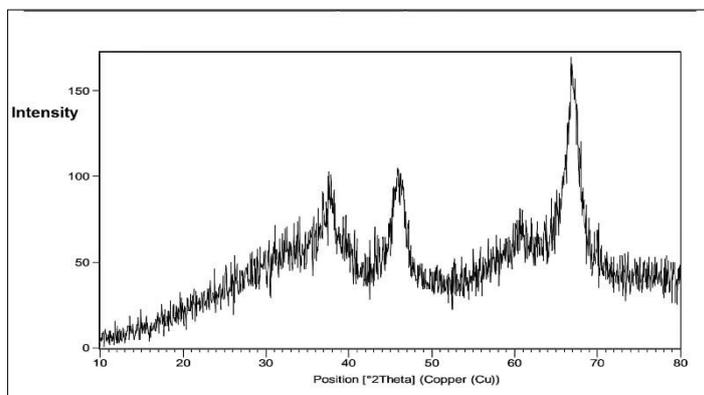
2- القياسات التي اجريت على الزيولايت المحضر

تم اجراء عدد من القياسات مثلما ذكر في الجزء العملي لغرض التعرف على خصائص ومواصفات الزيولايت المحضر , فقد تم قياس التحليل الحراري الوزني الذي اجري باستخدام الفرن الكهربائي يدويا وتبين ان له اربع عمليات نقصان في الوزن الثلاثة الاولى هي لجزيئات الماء الممتزة وكانت نسبتها (1%) وداخل القنوات كانت (3%) بدرجات حرارية (100-200م) و (200-300 م) على التوالي اما الفقدان بين (300-400م) فكان لمجاميع الهيدروكسيل المغادرة على هيئة جزيئات ماء وكانت نسبتها (1%) أما كمية الفقدان بين (400-550 م) تقريبا فتعزى إلى فقدان جزيئات العامل الموجه للبنية, ويلاحظ استقراره الحراري بعد درجة (700م)⁽²²⁾. وكما مبين في الشكل (3).



الشكل (3) التحليل الحراري الوزني للزيولايت المحضر

اما نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) فقد تبين من خلال نموذج الحيود كما مبين في الشكل (4) أن الزيولايت المحضر يمتلك نظاماً بلورياً مختلفاً عن الأنماط المعروفة إذ أن الإمتصاص الرئيسي يظهر في موقع (2θ) قيمته (67) وكما مبين في الشكل (4) :



لشكل (4) حيود الاشعة السينية للزيولايت المحضر

ويمكن توضيح قيم معاملات ميلر والزوايا (2θ) والمسافات الذرية للزيولايت المحضر كما في الجدول (7):

الجدول (7) قيم معاملات ميلر والزوايا (2θ) والمسافات الذرية (d -spacing) للزبولات المحضر من خلال قياس (XRD)

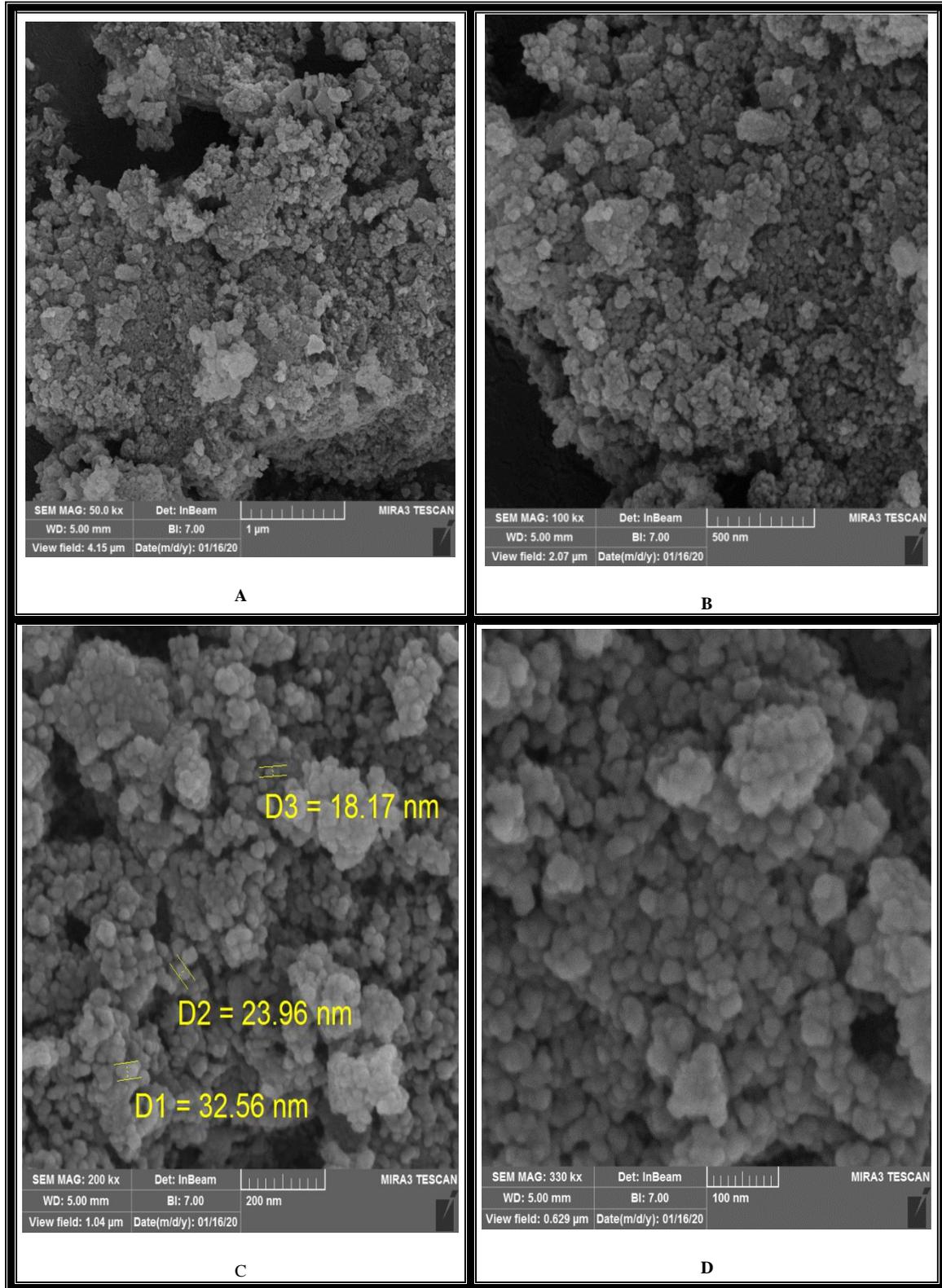
Miller Indices	2θ	d -spacing(Å°)
220	30.8	2.90
400	31.8	2.81
210	38	2.36
440	46	1.97
111	60.5	1.53
533	67	1.39
200	70	1.34

وإذا ما شاهدنا قيم معاملات ميلر في الجدول (7) والتي كانت (220) , (400) , (210) , (440) , (111) , (533) (200) لأنماط الحيود التي ظهرت بدرجات (2θ) (30.8) , (31.8) , (38) , (46) , (60.5) , (67) , (70) على التوالي فإن النظام البلوري أقرب ما يكون إلى النظام المكعبي , إن ظهور أنماط الحيود للزبولات إنما يدل على الطريقة الصحيحة التي أتبعنا في التحضير والتي أنتجت زيوليت ذا نظام بلوري ممتاز وكذلك يدل على نسبة التبلور الجيدة من خلال ملاحظة شدة أنماط الحيود⁽¹⁹⁾. وقد تبين من خلال قياس فلورة الأشعة السينية ان الزيوليت المحضر يتكون بصورة اساسية من السيليكون والالمنيوم مع كميات قليلة من باقي العناصر⁽²⁰⁾ وكما مبين في الجدول (8)

الجدول (8) النسب المئوية للعناصر المتواجدة في الزيوليت المحضر من خلال فلورة الأشعة السينية (XRF) .

Elemental Oxides	Wt.(%)
SiO ₂	50.05
Al ₂ O ₃	40.13
TiO ₂	3.6
CaO	2.72
MgO	1.7
K ₂ O	0.732
Fe ₂ O ₃	0.72
Na ₂ O	0.302

واظهرت نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح أن للزبولات المحضر تجمعات كروية متباينة الحجم ومشوهة قليلاً وقسم من هذه الحبيبات قد تجمع لتشكيل حبيبات أكبر حجماً , وكذلك أظهر هذا القياس النظام المسامي العالي للزبولات الذي له دور فاعل في عملية تحفيز التفاعلات . أما ما يخص حجم الحبيبات فكانت بحدود (18.17nm) بعضها أكبر من ذلك فكانت (23.96nm) و (32.56nm) , إن حجم الحبيبات الذي تم ملاحظته بعدد قليل من النانو مترات يدل على النوعية الممتازة لهذا الزيوليت وفعاليتيه الجيدة لما يمتلكه من مواصفات وخصائص^(23,24) وكما موضح في الشكل (5).



الشكل (5) : صور المجهر الالكتروني الماسح بتكبيرات مختلفة للزبوليت المحضر
(100 nm = D , 200 nm = C , 500 nm = B , 1 µm= A) .

وقد بينت نتائج قياس الزبوليت بتقنية (BET) انه ذو مواصفات جيدة من حيث المساحة السطحية و قطر وحجم المسامات وكما موضح في الجدول (9).

الجدول (9) قيم المساحة السطحية وحجم وقطر المسامات للزيولايت المحضر من خلال قياس (BET) .

Measurements	Analysis Data
Surface Area	244.3766 m ² /g
Pore Volume	0.591209 cm ³ /g
Pore Size	9.9384 nm

يلاحظ من الجدول (9) المساحة السطحية العالية للزيولايت المحضر فقد كانت (244.3766 م²غم) , اما حجم المسامات الذي يمثل الفراغ بين حبيبات الزيولايت فكان (0.591209 سم³غم) وهو يدل على صغر ودقة حجم الحبيبات , اما قطر المسامات اي المسامات الداخلية او القنوات الداخلية فكانت (9.9384 نانومتر) وهي تحدد انتقائية المواد المتفاعلة التي تستطيع ان تدخل الى داخل قنوات الزيولايت اعتمادا على حجمها الجزيئي^(26,25).

الاستنتاجات:

ان الزيولايت المحضر ذو مواصفات جيدة مثل المساحة السطحية واملاكه درجة تبلور وقدرة امتزازية عاليتين يمكن من خلالها استخدامه كحفاز وهذا يأتي بالاستفادة من المحتوى الجيد للخامات المستخدمة في الحصول على المواد الاولية لتحضير الزيولايت وكذلك بفضل استخدام العامل الموجه للبنية (ثلاثي مثيل امين) , علما انه قد تم تطبيق الحفاز في دراسة ستشر لاحقا وتبين قدرته التحفيزية العالية في مجال الاصلاح التركيبي للنفثا.

المصادر

1. Auerbach, S.M., Carrado, K.A. and Dutta, P.K. (2003). "Handbook of Zeolite Science and Technology", Marcel Dekker, Inc., p.p.1-8.
2. Niwa, M., Katada, N., Okumura, K. (2010). "Characterization and Design of Zeolite Catalyst", Springer-Verlag. Germany, p.p.7-20.
3. Murrigy, H.H. (2007). "Applied Clay Mineralogy", Elsevier B.V., 1st Ed., p.p.111-130.
4. Kulprathipanja, S. (2010). "Zeolite in Industrial Separation and Catalyst", Wiley VCH Verlag, p.528.
5. Al-Hemiri, A.A. and Jawad, Y., (2009) ," Differences Between Sodium Metasilicate and Silicic Acid as Silica Source for Zeolite Y Nano particles Synthesis by Sol-Gel Method" Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering IJCPE , Vol. (10) , No. (4), p.p.13-17.
6. Rahman , M.M. , Awang , M.B. and Yusof , A.M., (2012) , "Preparation, characterization and application of zeolite-Y (Na-Y) for water filtration" , Australian Journal of Basic and Applied Sciences , Vol. (6) , No. (1) , p.p.50-54.
7. Barot , S. , Maheria , K.C. and Bandyopadhyay , R. , (2016) , "Synthesis of SAPO-34 molecular sieves by varying synthetic parameters and study of its effect on Biginelli reaction" , J. Mater Environ Science JMES , Vol. (7) , No.(3) , p.p. 899-906.

8. Mohiuddin , E. , Mdleleni , M.M. and Key, D., (2018) , Applied Petrochemical Research, Vol. (8) , No. (2) , p.p.119-129.
9. Jeffery, P.G. and Hutchison, D. (1981), "Chemical Methods of Rock Analysis", 3rd Ed., Pergamon Press, p.p.30-39.
10. Ghazal , R.Y. , (2011) , "Preparation of Some Alkylation Catalyst From Natural Clays and Their Uses in the Production of Linear Alkyl Benzene (LAB)" , Ph. D. Thesis University of Mosul , (In Arabic).
11. Nibori , Y. , Kunita , M. , Tochiyama , O. and Chida , T. , (2000) , "Dissolution Rates of Amorphous Silica in Highly Alkaline Solution" , Journal of Nuclear Science and Technology , Vol. (37) , No. (4) , p.p. 349-357 .
12. Adekola , F.A. , Olosho , A.I. , Baba , A.A. and Adebayo , S.A. , (2018) , "Dissolution Kinetics Studies of Nigerian Gypsum Ore in Hydrochloric Acid" , Journal of Chemical Technology and Metallurgy , Vol.(53) , No.(5) , p.p. 845-855.
13. Loeppert , R.H. and Suarez , D.L. , (1996) , "Carbonate and Gypsum" , Publication From USDA – ARS / UNL / Faculty , University of Nebraska , Lincoln .
14. Gougazeh , M. , (2018) , "Removal of Iron and Titanium Contaminants From Jordanian Kaolin's By Using Chemical Leaching" , Journal of Taibah University of Science , Vol. (10) , p.p. 1-8 .
15. China , C.R. , (2019) , "Preparation of Aluminum Sulphate From Kaolin and its Performance in Combination Tanning" , SN Applied Science Journal , Vol. (1) , Research Article .
16. Martinez , J.G. and Kunhao , L. , (2015) , "Mesoporous Zeolites , Preparation , Characterization and Applications" , Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ,p.p. 11- 21.
17. Abdul Halim , A.K. , Camer , S.K. and Rahman , Am. , (2010) , "Characterization and Cracking Activity of Zeolite Prepared Form Local Kaolin" , Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering , Vol. (11) , No.(2) , p.p. 35-42 .
18. Estefan , G. , Sommer , R. and Ryan , J. , (2013) , "Methods of Soil , Plant and Water Analysis , 3rd . Ed. , ICARDA Publishing , p.p. 61 – 68 – 80 – 108 – 111 – 120 .
19. Che , M. and Redrine , J. ,(2012) ,"Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts" , Wiley –VCH Verlag & Co. KGaA. p.p.611-640 .
20. Leng ,Y. , (2013) , "Materials Characterization" ,Wiley –VCH Verlag & Co. KGaA.,p.p.47-62 ,196 .
21. Jong , K. P. ,(2009) ,"Synthesis of Solid Catalyst" , Wiley –VCH Verlag & Co. KGaA , Weinhiem , p.p. 83-98 .

22. Brow , M.E. , (2004) , "Introduction to Thermal Analysis" , 2nd . Ed." , Kluwer Academic Publisher , p.p. 19-28 .
23. Rao , C.N.R. and Biswas , K. , (2009) , "Characterization of Nanomaterials by Physical Methods" , Annual Review of Analytical Chemistry Vo l. (2) , No.(1) , p.p. 435-462 .
24. Naito , M. , Yokoyama , T. , Hosokawa , K. and Nogi , K. , (2018) , "Nanoparticle Technology Handbook" , 3rd . Ed , Elsevier , p.p.23-25 .
25. Toth , J. , (2001) , "Adsorption ; Theory , Modeling and Analysis" , Marcel Dekker , Inc . , p.p. 68-73 , 80-81 .
26. Tien , C. , (2019) , "Introduction to Adsorption , Basics , Analysis and Application" , Elsevier Inc. , p.p. 31-39 .