

تحضير وتوصيف البنية الميزو مسامية AI-MCM-41 المحملة بالكبريتات والزركونيا

د. ابراهيم راهب *

د. حسام الركاد **

أيهم غندور ***

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٤ / ٤ / ٣ - تاريخ النشر ٢٠٢٤ / ٧ / ٢٣)

□ ملخص □

حُضرت البنية الميزو مسامية AI-MCM-41 بطريقة المعالجة الهيدروحرارية باستخدام سيليكات الصوديوم كمصدر للسليكا ونترات الألمنيوم كمصدر للألومينا وعامل موجه للبنية سيتيل ثلاثي ميتيل أمونيوم بروميد (CTAB) بنسبة مولية ثابتة (Silica:CTAB = 1:0.5)، تم تحميل البنية بالكبريتات والزركونيا بنسبتين مختلفتين بطريقة النقع حيث كانت نسبة التحميل (8% و X=2) وذلك بحد الكمية المناسبة من كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، و أوكسي كلوريد الزركونيوم. تم توصيف البنية الميزو مسامية المحضرة باستخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ودراسة امتزاز غاز الأروت بواسطة جهاز امتزاز حجمي مبرمج. وباستخدام التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA، أظهرت النتائج تناقص المساحة السطحية النوعية من القيمة $794.54 \text{ m}^2/\text{g}$ إلى القيمة 693.65 و 598.63 ، و تناقص قيم حجم المسام الكلي (V_p) من القيمة 0.57 إلى 0.52 و 0.42 عند زيادة نسبة التحميل من 2 إلى 8% على الترتيب، كما لوحظ تزايد في توزيع حجم المسام من القيمة 39.65% للعينة غير المحملة إلى القيمة (45 ~) لكل من العينتين المحملتين، وبنيت دراسات TG-DTA ثبات البنية الناتجة في مجال واسع من درجات الحرارة. كلمات مفتاحية: AI-MCM-41، الميزو مسامية، الكبريتات، الزركونيا، المعالجة الهيدروحرارية، البنية النسيجية;

*أستاذ في قسم الكيمياء_كلية العلوم_جامعة تشرين_اللاذقية_سورية.

**مدرس في قسم الكيمياء_كلية العلوم_جامعة تشرين_اللاذقية_سورية.

***طالب دراسات عليا (دكتوراه) في قسم الكيمياء_كلية العلوم_جامعة تشرين_اللاذقية_سورية.

Preparation and characterization of Al-MCM-41 mesoporous structure Supported with Sulfate Ions and Zirconia

Dr.IbrahemRaheb*
Dr.HussamAlrakad**
AyhamGhandour***

(Received 3/4/2024.Accepted 23/7/2024)

□ABSTRACT □

The mesoporous structure Al-MCM-41 were prepared by hydrothermal treatment using sodium silicate as a source of silica, aluminum nitrate as a source of alumina, and the structure-directing agent cetyl tri methyl ammonium bromide (CTAB) at a fixed molar ratio of Silica:CTAB of 1:0.5, The structure was loaded with sulfate ions and zirconia in two different proportions using the soaking method, where the loading percentage was (2 and 8%). The prepared mesoporous structure was characterized using infrared spectroscopy (FTIR) and the adsorption of nitrogen gas was studied using a volumetric adsorption device, and Using differential thermal analysis TG-DTA. The results showed the specific surface area was decreased from 794.54 to 693.65 and 588.63 m²/g, and the total pore volume decreased from 0.57 to 0.52 ,and 0.42 ml/g when the loading ratio increased from 2 to 8%, respectively. The pore volume distribution was increased from 39.65% for the unloaded sample to ~45% for both loaded samples. The TG_DTA analysis showed the thermal stable of the resulting structure in a long rang of temperature.

Keywords: Al-MCM-41, Mesoporous, Sulfate ions, Zirconia, Hydrothermal treatment, Tissue structure.

*Profesor, Dep.ofChemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Latakia , Syria.

**Lecturer, Dep.of Chemistry , Faculty of Science Tishreen University, Latakia , Syria.

***PHD of science student , Dep.of Chemistry ,Faculty of Science , Tishreen University , Latakia , Syria.

مقدمة:

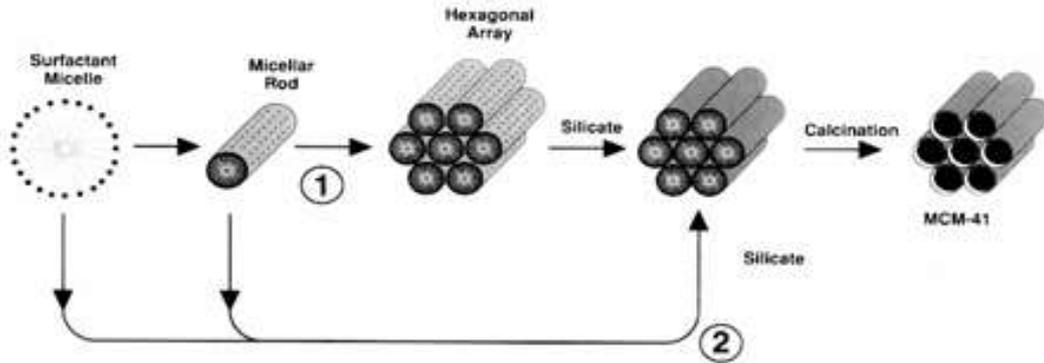
تأتي الأهمية الاقتصادية والتجارية للمواد الميزو مسامية من الخواص الثلاث الأساسية التي تتمتع بها هذه المركبات وهي الامتزاز Adsorption والتبادل الأيوني Ion exchange والحفز (الوساطة) Catalysis . أما بالنسبة الى عملية الامتزاز فتستطيع هذه المواد امتزاز الجزيئات أو الجسيمات التي تكون أقطارها الحركية وشكلها الفراغي متناسبة مع أقطار وشكل المسامات داخل بنيتها، تدعى هذه العملية بالتخيل أو التصفية sieve. تدخل الجسيمات عبر المسامات نتيجة الإلفة بينها وبين جدران المسامات الداخلية نتيجة وجود الحقول الكهربائية الساكنة ولذلك يكون لها إلفة عالية للمركبات القطبية مثل الماء، أما الجسيمات غير القطبية فيتم امتزازها بفضل القوة الاستقطابية للحقول الكهربائية داخل المسامات. تكون عمليات الامتزاز هذه عكوسة عادة ، ومنها يمكن استخدام هذه المواد في عمليات دورية متعددة (امتزاز - مج) " Adsorption - Desorption " ، وهذا ما زاد من أهميتها الاقتصادية أثناء استخدامها في عمليات الامتزاز، وتتمتع أيضاً بفعالية حفزية وانتقائية إذ يمكن التحكم بالنواتج المطلوب بكفاءة عالية ، من هنا تكمن أهميتها في مجالات الحفز الكيميائي [1,2]

نظراً لأهمية هذه المواد تم إنتاجها لاحقاً في مخابر شركة EXXON MOBILE الأمريكية، وسميت بـ (MCM (Mobile Compositions Materials) ، وهي عبارة عن مواد سيليكاتية ذات بنية ميزو مسامية تمتلك ترتيب منتظم للمسامات، ومساحة سطحية نوعية كبيرة [3,4]، ولكنها تتمتع بحموضة سطحية ضعيفة مما يحد من تطبيقاتها التجارية المحتملة بشكل رئيسي كمحفز في صناعة البتروكيماويات وكذلك في عملية الامتزاز الانتقائي [5].

يمكن زيادة الخاصة الحمضية لهذه البنية لتصبح ذات قوة حمضية عالية (super acids) من خلال تحميلها بأيونات الكبريتات، وتعد من المواد ذات الأهمية الكبيرة في العديد من التطبيقات الصناعية وخاصة الصناعات النفطية من أجل تفاعلات الألكلة والتماكب... الخ [6-9].

لقد تم المحفزات الحاوية على الزركونيا اهتمام الباحثين في السنوات الأخيرة من أجل تفاعلات التماكب بفضل الخواص الحمضية القوية التي تتمتع بها، وعدم سميتها بالإضافة إلى إمكانية استخدامها في التفاعلات عند درجات حرارة منخفضة، كما أن الزركونيا المكبرتة جذبت اهتمام الباحثين بعد تحضيرها لأول مرة من قبل هينو (Hino) وأراتا (Arata) في عام 1979، ويمكن استخدام هذا النوع من المحفزات في العديد من التفاعلات العضوية مثل الألكلة ، الأسيلة ، التصبن وبعض تفاعلات التكاثف [10_12].

تُحضر هذه المركبات بطريقة الاصطناع الهيدروحراري الذي يقوم على مزج محاليل مائية لكل من ألومينات وسيليكات العناصر القلوية في محلول مائي ويضاف العامل الموجه إلى المزيج ثم يحرك مع تعديل pH المحلول حتى تشكل الهلام، ويسخن الهلام المتشكل إلى درجة حرارة معينة بعد وضعه في مفاعل خاص (أوتوكلاف)، وبعد زمن معين يتم تبلور الطور الصلب وينفصل هذا الطور الذي يتم ترشيحه ثم غسله و تجفيفه [13].



الشكل (1) يبين مراحل تشكل مركب MCM-41

تبين دراسات عدة أن آلية تشكل MCM-41 أكثر تعقيداً مما يعتقد وفي كثير من الحالات لم يتبين تشكل البلورة السائلة سداسية البنية في الهلام الناتج ورغم ذلك يتم تشكل البنية السداسية من MCM-41 [14,15].

تعد عملية تحميل المكونات الفعالة على سطح البنية من أدق مراحل تحضير الحفازات وأكثرها أهمية ففي حالة النسب المنخفضة من المادة الفعالة يمكن تحميلها بالكامل على سطح البنية وذلك بحل المكون الفعال بأقل كمية ممكنة من الماء ومن ثم وضع البنية في المحلول مع التحريك المستمر حتى يتبخر المحل، وهناك طريقة أخرى وهي تتم على مراحل عدة حيث تتقع البنية في محلول مائي للمكون الفعال بتركيز معين لمدة معينة، وفي كلتا الحالتين لا بد من تثبيت المكون الفعال في البنية وذلك عن طريق تحويله إلى مادة غير منحلة ويتم ذلك عادة من خلال تكليس الناتج [16,17].

تم إنجاز هذا البحث في مخبر كيمياء السطوح والحفز للدراسات العليا_كلية العلوم_جامعة تشرين خلال العام (2023).

أهمية العمل وأهدافه:

تمتلك البنية الميزو مسامية ومنها AI-MCM-41 المحملة بالكبريتات والزركونيا أهمية كبيرة في العديد من المجالات ولها تطبيقات كثيرة مثل الحفز، الامتزاز، وفي الصناعات الدوائية، وأهمية تطبيقية وغيرها... بالإضافة إلى البحث في إمكانية تحضير هذه المركبات محلياً والاستعاضة عن المواد المستوردة وما لذلك من أهمية اقتصادية بالغة.

يهدف البحث إلى تحضير البنية الميزو مسامية AI-MCM-41 المحملة بالكبريتات والزركونيا بالطريقة الهيدروحرارية (بوجود عامل موجه للبنية)، وتوصيفها.

طرائق البحث ومواده:

–تحضير البنية الميزو مسامية:

تم تحضير محلول من سيلكات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ثم أضيف لهذا المحلول محلول من نترات الألمنيوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) بالتدرج ثم أضيف محلول من العامل الموجه للبنية سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB) بالتدرج مع التحريك المستمر بحيث تكون النسبة المولية (1:0.5)
 $\text{Silica:CTAB} =$ ثابتة والنسبة المولية $\text{Alumina:Silica} = \text{Al}(10)/\text{Si}(90)$ ، ومن ثم تعديل pH

الوسط بإضافة حمض الكبريت المركز حتى تشكل الهلام عند $\text{pH}=10$ ، ثم تحريك الهلام حتى التجانس، يوضع الناتج في الأوتوكلاف (المفاعل المصنوع من الكروم المبطن بالتيفلون) ويعالج حرارياً عند الدرجة 100°C ولمدة 5 أيام.

وبعد انتهاء التفاعل يبرد المفاعل بشكل مفاجئ تحت تيار من الماء، ومن ثم يفصل الراسب الناتج بالترشيح ويغسل لمرات عدة بالماء المقطر ثم بالايتانول، ويجفف عند الدرجة 100°C لمدة 24 ساعة ثم يكلس عند الدرجة 550°C لمدة 6 ساعات.

-تحميل البنية الميزو مسامية:

أُخذت العينات المُحضرة من البنية Al-MCM-41 المعالجة حرارياً وتم تحميلها بالكبريتات والزركونيا بنسبتين مختلفتين بطريقة النقع حيث كانت نسبة التحميل $X=2,8\%$ وبحيث تكون نسبة الكبريتات إلى الزركونيا هي (1:1)، وذلك بحل الكمية المناسبة من كبريتات الأمونيوم SO_4 و NH_4 ، و أكسي كلوريد الزركونيوم المائي ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) معاً في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر ثم إضافة هذا المحلول إلى العينة مع التحريك المستمر وتركت العينات لمدة 24 ساعة ثم جففت عند الدرجة 100°C لمدة 6 ساعات ثم كلست عند الدرجة 550°C لمدة 3 ساعات وتمت تسمية العينات وفق التالي

$\text{SZ}(x)\text{Al-MCM-41-(y)}$ حيث:

X تشير إلى النسبة المئوية للكبريتات والزركونيا.

توصيف البنية الميزو مسامية:

1_ دُرست خواص البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية (SBET))، حجم المسام الكلي (V_p)، نصف قطر المسام المتوسط (r_p)، حجم المسام الدقيق (V_0) (للعينات المحضرة من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها عن طريق دراسة امتزاز غاز الأزوت عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج ، تتم عملية تفريغ العينات بأخذ وزنة مناسبة بحدود ($0.15-0.3\text{ g}$) في أنبوب العينة في محطة التفريغ المرفقة مع الجهاز و درجة الحرارة 200°C لمدة لا تقل عن 6 ساعات. بعد الانتهاء من التفريغ يمرر غاز النتروجين على العينة بعد تبريدها ببطء ثم توزن بدقة 0.1mg لإدخال وزنها إلى الجهاز ويوضع أنبوب العينة في مكانه في الجهاز.

2_ دُرست العينات باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء - تحويل فورييه (FT-IR) Jasco

FT-IR-400 Plus للتعرف أكثر على البنية المحضرة وتحديد الزمر الوظيفية المختلفة.

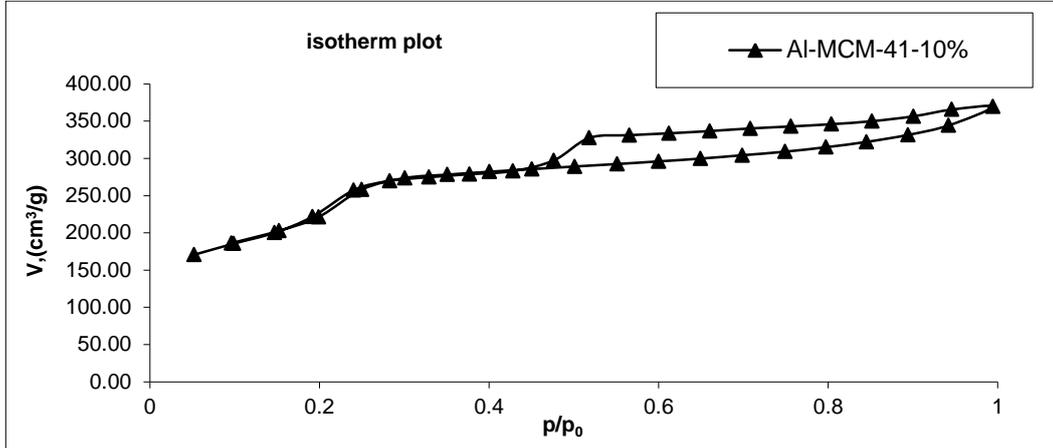
3_ دُرست الآثار الحرارية المرافقة للعينات في أثناء تسخينها باستخدام جهاز TG-DTA من

نوع Lybsys من شركة SATARAM توضع العينة في بوتقة من البلاتين وتسخن في فرن حراري ضمن برنامج تسخين معين وبسرعة تسخين محددة مع تدفق غاز خامل من الهليوم.

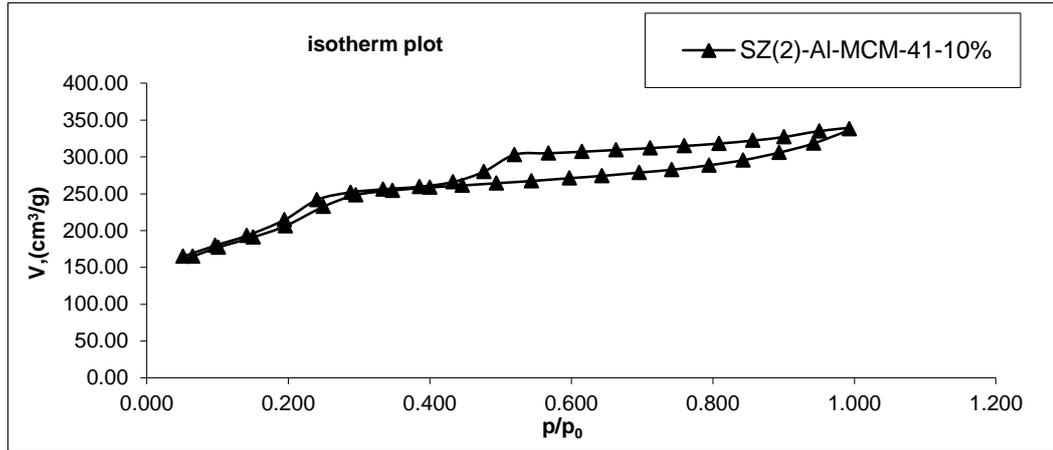
النتائج والمناقشة:

1- البنية النسيجية:

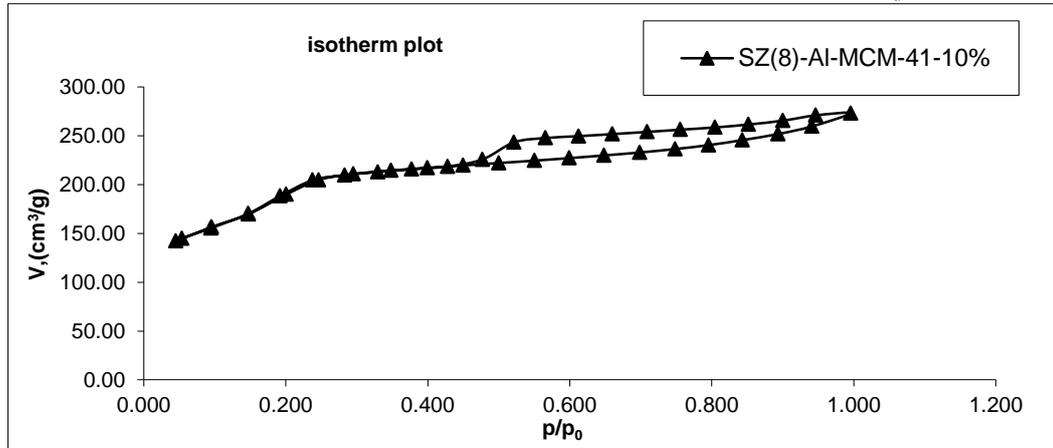
من المهم جداً دراسة البنية النسيجية للعينات ودراسة تأثير نسبة الألومينا ونسبة التحميل في عوامل البنية النسيجية
تظهر منحنيات الامتزاز المتساوي الدرجة للعينات المحضرة وجود البنية المسامية لهذه العينات واختلافها من عينة لأخرى كما يظهر في الشكل (2)



الشكل (2): منحنى الايزوترم للبنية المحضرة AI-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا دون تحميل



الشكل (3): منحنى الايزوترم للبنية المحضرة AI-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا ونسبة تحميل 2% كبريتات وزركونيا



الشكل (3): منحنى الايزوترم للبنية المحضرة AI-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا ونسبة تحميل 8% كبريتات وزركونيا

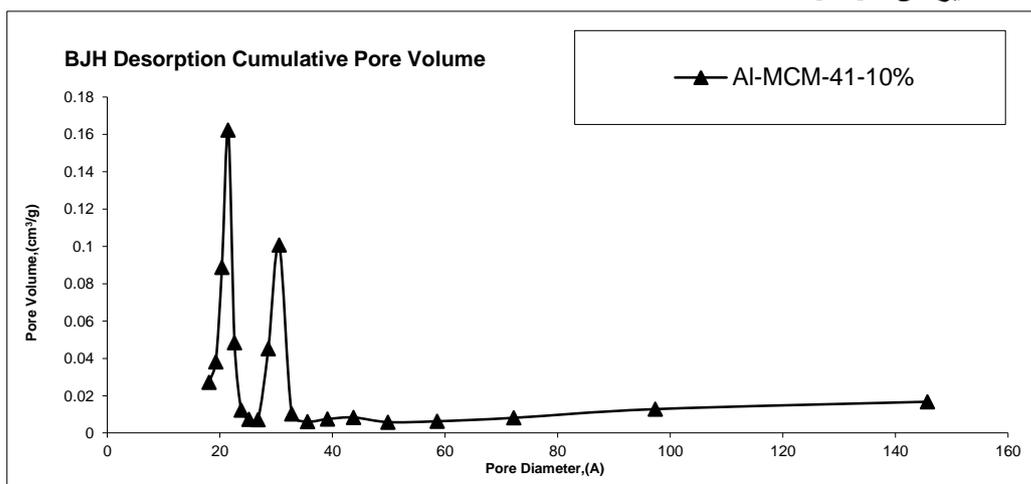
تظهر منحنيات الامتزاز لجميع العينات أنها من النوع IV حسب تصنيف سينغ وزملاءه [18]، تتميز هذه المنحنيات بثلاث مراحل حيث تتم المرحلة الأولى عند الضغوط النسبية المنخفضة $0.25 < p/p_0$ والتي تخضع لنظرية ملىء المسام الدقيق وفق نظرية دوبنين. تحدث المرحلة الثانية عند الضغوط النسبية $0.25 < p/p_0 < 0.5$ والتي تتميز بزيادة حادة في امتزاز الازوت وهذا يدل على تشكل الطبقة الأحادية على جدران المسام وبدء حدوث التكاثر الشعري داخل المسام. تبدأ المرحلة الثالثة عند الضغوط النسبية المرتفعة $p/p_0 > 0.5$ حيث نلاحظ زيادة طفيفة في حجم غاز الازوت الممتز وهذا يدل على حدوث امتزاز متعدد الطبقات داخل المسام ونهاية التكاثر الشعري ، نلاحظ عدم ظهور تغير في شكل منحنى الامتزاز مع ازداد نسبة كل من الكبريتات والزركونيا. نلاحظ ظهور الأنشوطه التخلفية وهي من النمط (A) وفق تصنيف سينغ وزملاءه أي أن المسامات ذات شكل اسطواني ومقطع ثابت [19]. لكن الشيء المميز لجميع المنحنيات هو وجود الازدياد الحاد في قيمة الامتزاز الذي يبدو على شكل كتف على منحنيات الامتزاز لجميع العينات وذلك عند قيمة $0.15 - 0.2 \approx \frac{P}{p_0}$ وتبين المراجع أن هذا الكتف يكون مميزاً للتكاثر الشعري في المسام الانتقالية الاسطوانية والمميز للبنية الميزو مسامية [20].

توزيع حجم المسام :

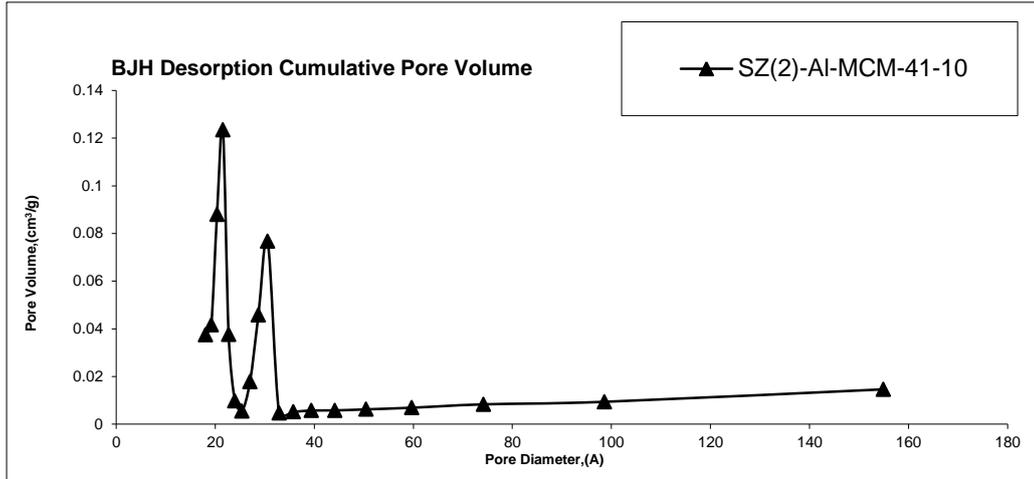
تتلخص الطريقة التي أوجدها فوستر عام (1938) برسم منحنى الامتزاز ثم نحسب قيمة r ، من علاقة كلفن

$$r = (2V_M \sigma) / RT \ln(P_0/P)$$

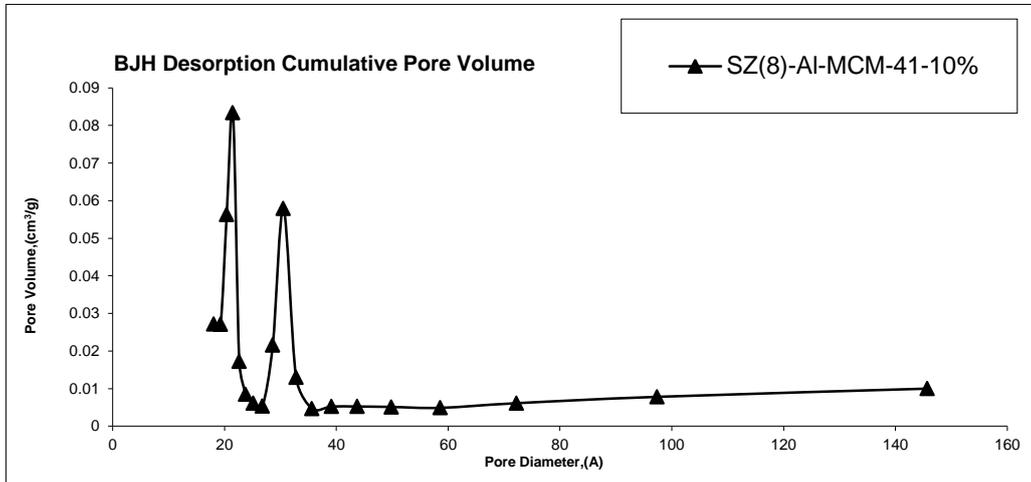
والموافقة لنقطة ما من المنحنى أي عند p_1/p_0 ، وهكذا يرسم المنحنى V_r بدلالة r . يمثل توزيع حجم المسام بالمنحنى dV_r / dr بدلالة r ، وتحسب dV_r / dr من مماس المنحنى V_r بدلالة r عند مسافات صغيرة من r [14].



الشكل (5): منحنى توزيع حجم المسام للبنية المحضرة AI-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا دون تحميل



الشكل (6): منحنى توزيع حجوم المسام للبنية المحضرة AI-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا ونسبة تحميل 2% كبريتات وزركونيا



الشكل (7): منحنى توزيع حجوم المسام للبنية المحضرة AI-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا ونسبة تحميل 8% كبريتات وزركونيا

تُظهر الأشكال (5) و (6) و (7) توزيعاً منتظماً لحجم المسام حيث يكون لدينا نصف القطر الغالب للمسام حوالي 20 Å و 32 Å لكل العينات ويمكن تفسير تناقص قيم قمم المسام في العينات المحملة إلى أنه بزيادة نسبة التحميل تؤدي إلى زيادة سماكة جدران المسام، وبالتالي تناقص الحجم حيث كما نلاحظ من الشكل (3) يتناقص حجم المسام من القمة 0.16 و 0.08 Cm^3/g للعينة غير المحملة إلى القيمة 0.07 و 0.12 Cm^3/g وإلى القمة ~ 0.07 و ~ 0.08 Cm^3/g للعينتين المحملتين بنسبة 2% و 8% على الترتيب [5].

الجدول (1): عوامل البنية النسيجية للعينات المحضرة:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (ml/g)	r_{p} ($^{\circ}\text{A}$)	V_0 (ml/g)	C_{BET}	D	E_0 kJ/mol	(V_0/V_{p}) %
AI-MCM-41-10%	794.54	0.57	14.34	0.226	18.3	0.0765	10.33	39.65
SZ-(2)-AI-MCM-41-10%	693.65	0.52	14.99	0.238	21.0	0.0866	9.71	45.81
SZ-(8)-AI-MCM-41-10%	598.63	0.42	14.03	0.187	24.3	0.0666	11.07	44.43

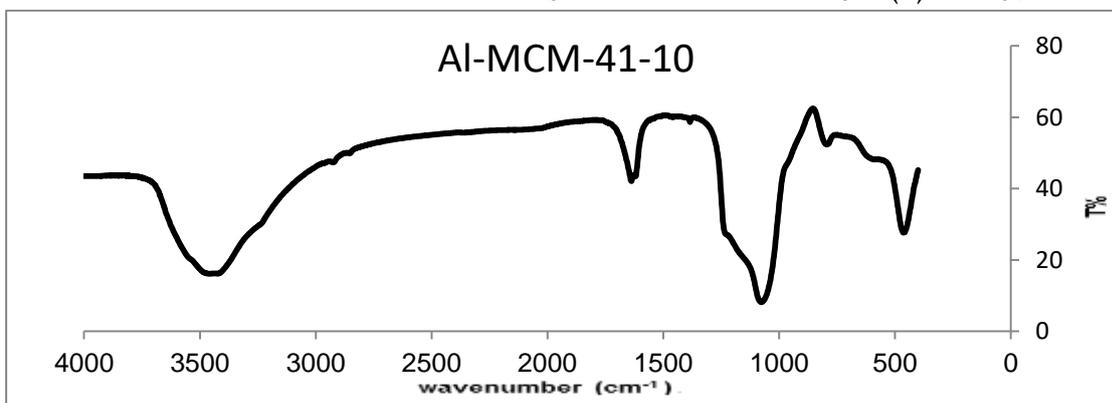
يظهر الجدول (1) عوامل البنية النسيجية حيث:

يظهر العمود الثاني والثالث انخفاض قيمة كل من المساحة السطحية النوعية (S_{BET}) وحجم المسام الكلي (V_p) على الترتيب بازدياد نسبة كل من الكبريتات والزركونيا ويعزى ذلك إلى انسداد بعض المسامات نتيجة التحمل، بينما نلاحظ تغير في قيم نصف قطر المسام بازدياد نسبة كل من الكبريتات والزركونيا كما يظهر ذلك واضحاً في العمود الرابع، كما نلاحظ من العمود السابع قيمة منخفضة لثابت BET وهذا يشير إلى أن التأثير المتبادل ضعيف بين الماز والممتز، و يظهر في العمود الثامن قيمة منخفضة للطاقة وهذا يشير إلى أن الامتزاز فيزيائي، نلاحظ أن نسبة المسامية الدقيقة في العينات تزداد بازدياد نسبة التحميل كما يظهر لدينا في العمود التاسع من الجدول (1).

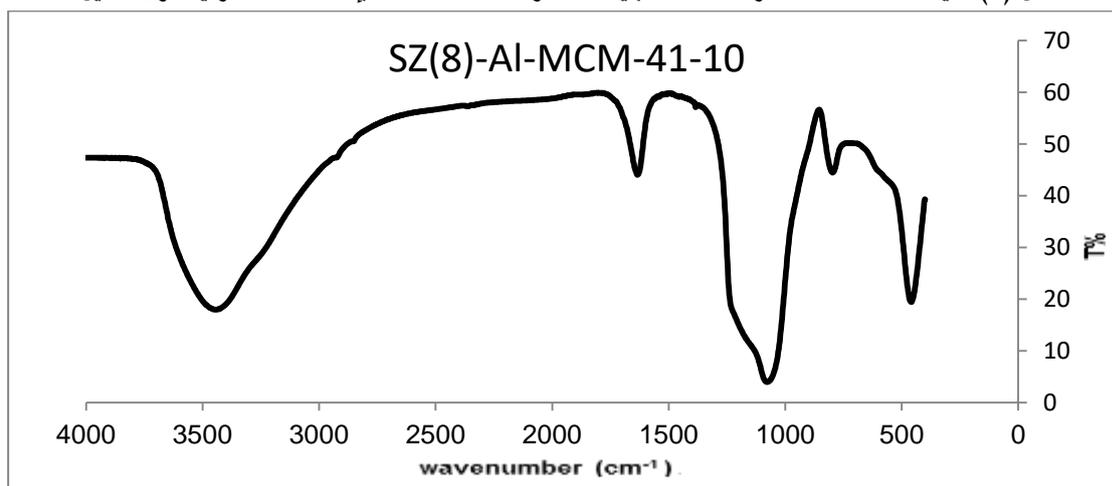
2- نتائج قياسات الأشعة تحت الحمراء FT-IR:

تستخدم طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR في السنوات الأخيرة على نطاق واسع لدراسة الخواص السطحية للحفازات الصلبة وخاصة البنى الميزو مسامية المؤلفة من الألومينوسيليكات الفراغية.

يظهر الشكل (4) طيف FT-IR للعينات المحضرة



الشكل (8): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للبنية المحضرة Al-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا دون تحميل



الشكل (9): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للبنية المحضرة Al-MCM-41 بإضافة 10% ألومينا ونسبة تحميل 8%

كبريتات وزركونيا

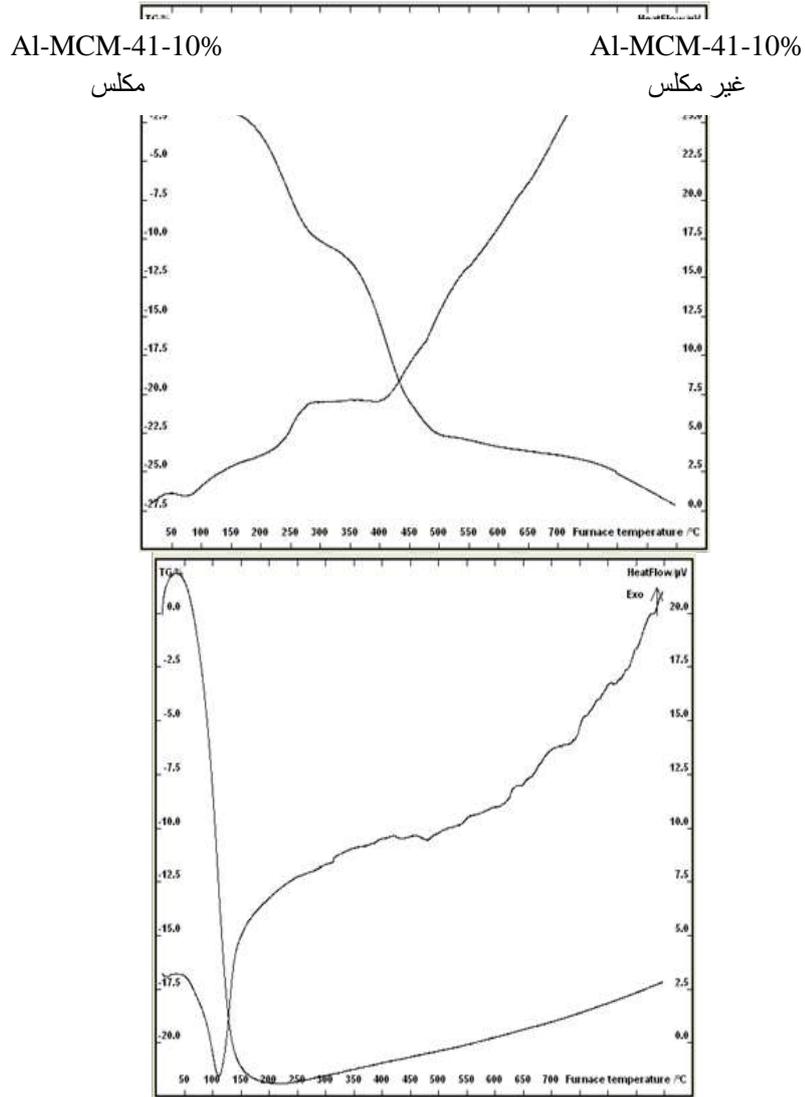
يُظهر الشكلان (8) و (9) وجود مجموعة من القمم:

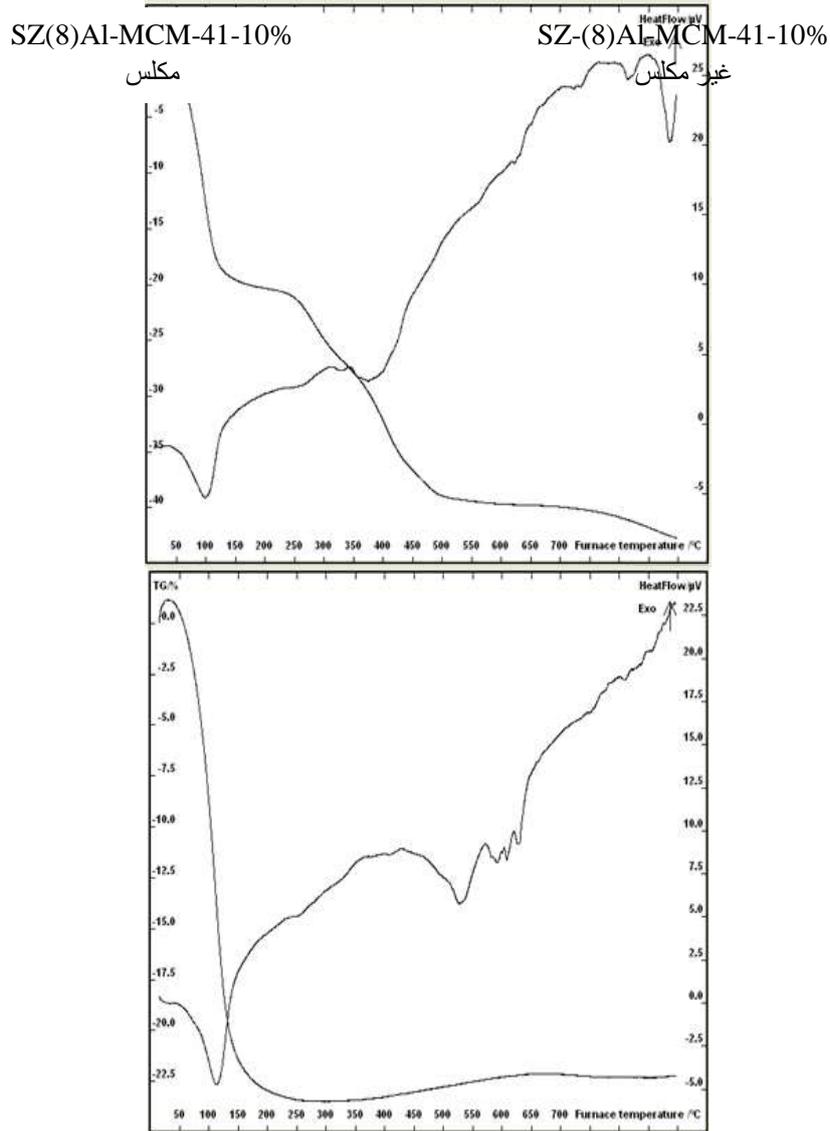
حيث توجد لدينا قمة أولى في المجال $455-470\text{ cm}^{-1}$ والتي تعبر عن اهتزازات رباعيات الوجوه SiO_4 للعينة غير المحملة وكذلك يعزى لوجود الاهتزازات (Si-O-Si) و (Zr-O-Si) ، حيث أن اهتزاز Zr^{+4} يكون في المجال ذاته [21]، كما يظهر بها قمة في المجال $799-869\text{ cm}^{-1}$ والتي تعبر عن اهتزاز مجموعات السيلانول الامتطاطية في العينة غير المحملة حيث يدل وجود هذه القمم على مساهمة الزوايا المتشكلة بين الحلقات ووجود الجسور الأوكسجينية التي تربط Si وهذا ما يميز البنية المسامية المنتظمة، وكذلك يعبر عن اهتزاز وحدات SiO المرتبطة بذرات معدنية، وبالتالي يمكن تفسير هذا المجال من حيث تداخل اهتزازات (Si-O-Si) و (M-O-Si) والذي يدخل في مجال السيلكا غير المحملة، ويشير ذلك إلى أن ZrO_2 قد تم دمجها بشكل كبير في بنية السيلكا [w]

و تظهر قمة عريضة في المجال $1070-1095\text{ cm}^{-1}$ بالإضافة للقمة التي تظهر بشكل كتف في المجال $1225-1280\text{ cm}^{-1}$ فتعبران عن الاهتزازات اللا تناظرية للارتباطات (Si-O-Si) و (Si-O-Al) في العينة غير المحملة، أما بالنسبة للعينة المحملة يمكن القول أن دخول الكبريتات في البنية قد أدى لتشكيل مواقع لويس الحمضية والذي يعزى للاهتزازات التناظرية واللا تناظرية للرابطة S=O والذي يظهر في المجال $1125-1215\text{ cm}^{-1}$ والقمة عند 1168 cm^{-1} ناتجة عن الاهتزاز القوي الممتط للمجموعة HSO_4^- ، ولكن هذه القمم تتداخل مع قمم السيلكا غير المحملة والتي تعبر عن الارتباط (Si-O-Si) و (Si-O-Al) [22].
والقمتان اللتان تظهران عند 1638 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} فتعبران عن مجموعات OH^- التي قد تكون مصدرها امتزاز جزيئات الماء، ويمكن أن يكون مصدرها مجموعات السيلانول [5,23].

3- نتائج قياسات TG-DTA ::

دُرس الثبات الحراري لبعض العينات المحضرة في هذا البحث باستخدام طريقة التحليل الحراري الوزني النفاضلي TG-DTA ويبين الشكل (6) منحنيات TG-DTA لبعض العينات.





الشكل (10): منحنيات TG-DTA للعينات.

يبين الشكل (5) منحنيات TG-DTA لبعض العينات المحضرة وجود عدة آثار حرارية وجميعها ماصة للحرارة، في العنيتين غير المحملتين يكون الأثر الأول في المجال 150°C - 25°C ويعزى إلى فقدان الماء الممتز فيزيائياً، والأثر الثاني 325°C - 375°C يظهر فقط في العينة غير المكلسة، و يرافق ذلك فاقد وزني حوالي 20% للعينة غير المكلسة وحوالي 27% للعينة المكلسة، ويعزى ذلك إلى تفكك العامل الموجه للبنية (مركب السيتيل) الموجود داخل المسامات وانطلاقه من داخل المسامات بعد احتراق المكونات الناتجة على شكل غازات [23].

أما بالنسبة للعنيتين المحملتين نلاحظ ظهور أثر حراري جديد في المجال 150°C - 25°C ويعزى إلى فقدان الماء الممتز فيزيائياً، والأثر الثاني 450°C - 650°C ، ويعزى ذلك إلى تفكك الكبريتات، و يرافق ذلك فاقد وزني حوالي 40% للعينة غير المكلسة وحوالي 22.5% للعينة المكلسة.

نلاحظ مما سبق ازدياد الفاقد الوزني في حال العنيتين المحملتين وهذه ما يؤكد على حدوث عملية التحميل.

الاستنتاجات:

تتخفص قيمة المساحة السطحية النوعية من القيمة $794.54 \text{ m}^2/\text{g}$ إلى القيمة $693.65 \text{ m}^2/\text{g}$ عند التحميل بنسبة 2% من الكبريتات والزركونيا، وإلى القيمة $588.63 \text{ m}^2/\text{g}$ عند زيادة نسبة التحميل إلى 8%.

تتخفص قيمة حجم المسام الكلي من القيمة 0.57 ml/g إلى القيمة 0.52 ml/g عند التحميل بنسبة 2% من الكبريتات والزركونيا ، وإلى القيمة 0.42 ml/g عند زيادة نسبة التحميل إلى 8%.

أظهرت عينة 10%-41-MCM-AI القم الرئيسية المميزة للبنية الميزو مسامية في طيف FT-IR.

أظهرت عينة 10%-41-MCM-AI-SZ(8) تداخل القم المميزة للكبريتات والزركونيا معالقم الرئيسية المميزة للبنية الميزو مسامية في طيف FT-IR.

أظهرت منحنيات TG-DTA أن العينات تتمتع بثبات حراري كبير في المجال 50-900 °C.

تزداد قيمة الفاقد الوزني من القيمة 27% للعينة 10%-41-MCM-AI المكلسة إلى القيمة 40% للعينة 10%-41-MCM-AI-SZ(8) المكلسة.

التوصيات:

نوصي بدراسة تأثير عوامل أخرى (درجة حرارة المعالجة، درجة حرارة التكليس،...) على خواص العينات المحضرة.

نوصي بدراسة تأثير التحميل بعناصر أخرى على خواص العينات المحضرة.

نوصي بدراسة الفعالية الحفزية للعينات المحضرة.

REFERENCES

[1]. Mohammad Ghadermazi, Somayeh Molaei, and etc.; " *Synthesis and characterization of copper deposited on MCM-41 synthesized by co-condensation and post-synthesis grafting methods for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles in water* (2022).

[2]. Henrique Brasil, Ana Letícia Gondim de Carvalho, and etc.; " *Preparation of novel mesoporous Ca/P MCM-41-based materials for mechanochemical diphenyl sulfide oxidation*", Journal Pre-proof.(2020), S1387-1811(20)30020-2.

[3]. Nevin.k.m.; Muge.s.y.; " *Synthesis Of Functionalized MCM-41 Mesoporous Silica* ", CBU International Conference On Innovations In Science And Education.(2017), 22-24.

[4]. Jia.y.l.; Lock.h.n.; Farouq.t.; " *Template Recycling and Reuse in Mobil Crystalline Material 41 (MCM-41) Synthesis: Statistical Study* ", Journal of Applied Science & Process Engineering. (2018),Vol. 5, 213-226 .

- [5]. Saja M. Alardhi, Talib M. Albayati *, Jamal M. Alrubaye.; " Adsorption of the methyl green dye pollutant from aqueous solution using mesoporous materials MCM-41 in a fixed-bed column ", Heliyon Journal (2020).
- [6]. Arata.k. *Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes*. Appl. Catal. A: Gen. (1996). 146. 3.
- [7]. Nayebzadeh.h; Saghatoleslami.n; Maskooki.a ; and Vahid.b. r. " *Preparation of Supported Nanosized Sulfated Zirconia by Strontia and Assessment of Its Activities in the Esterification of Oleic Acid* ". Chem. Biochem. Eng. Q., (2014) . 28 (3) 259–265.
- [8]. Cormaa. *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions*. Chem. Rev. (1995) .95 .599.
- [9]. Benjaram M. Reddy ;Pavani M. Sreekanth ; Yusvke Yamada ; Tetsuhiko Kobayashi . " *Surface characterization and catalytic activity of sulfate-, molybdate- and tungstate-promoted Al₂O₃-ZrO₂ solid acid catalysts* " .J. Molecule. Catal. A: Chemical (2005) .227 .81_89.
- [10]. Song X .SayuriA .*Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress* .Catal. Rev. Sci. Eng. (1996) .38 329 .
- [11]. Yadav. g .d ; Nair.j .j . " *Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts. Microporous Mesoporous Mater* " . (1999) . 33. 1 .
- [12]. Reddy. b .m ; Srreekanth.p .m . " *An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia* ". Tetrahedron Lett . (2004) .44 .4447.
- [13]. Barrer r .m . 1948, J . Chem . Soc, 127.
- [14]. Luana .zhou w.cheng c. (1995), J.chem.soc Faraday trans ,19,2955
- [15]. Cheng c .; Klinowski . (1995), J. Langmuir,11, 2815 .
- [16]. Heracleous,h.; Vakros,J.; Lemonidou,A.A.; Kordulis,Ch. " *Role of Preparation Parameters on The Structure-Selectivity Properties of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts For The Oxidative Dehydrogenation Of Ethane* ". (2004) Catalysis Today.91-92.pp 289-292.
- [17]. Butiagen, p.u. " *Chemical Physics of Solid State Material. Crystallization and Glass* " (1989) .M;MFTI.pp 155.
- [18]. Sing,k.s.w., everett,d.h.; haul,r.a.w., moscou,l., pierotti,r.a., Rouguero,J., Sieminiewska,T. " *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity* ", Pure Appl. Chem., 57 . 559 – 603. 1985.
- [19]. Raheb, i.; Rumie, a.; Soleman, s. " *Surface chemistry and catalysis* ". directorate of university books and publications ", Syria, (2005-2006).
- [20]. Qiao, s.z.; Jin, y.g.; Zhou, x.f.; Zhou , " *Control of ordered structure and morphology of large ore periodic mesoporous organosilicas by Inorganic salt, micro porous and mesoporous materials* ", (2006), 59 – 69 .
- [21]. Mohamed S. Abdel Salam, Mohamed A. Betiha, and etc., " *Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts* ", (2015), Egyptian Journal of Petroleum 24, 49–57.
- [22]. M. Selvaraj, P.K. Sinha, A. Pandurangan., " *Synthesis of dyppone using SO₄²⁻ /Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves* ", (2004), India 603 102.
- [23]. Beck j.s., Vartuli J.c., Roth w.j., Leonowcy m-e., Kresge c.t., Schmitt k.d., Chu c.t.w., olsan d-h., Sheppard e-w., Mc cullen s.b., Higgins j-b- and Schlenker j.l. (1992), J. Am. Chem. soc., 114, 10834.