

Preparation of Ruthenium Chloride-grafted Zeolite from a Clay Mineral Ore and Studying Their Catalytic Properties

Ragheed Yousif Ghazal ^{*1} , Dhyaa Mahmood Fathy ^{*2}

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

E-mail: [*1ragheedghazal76@uomosul.edu.iq](mailto:ragheedghazal76@uomosul.edu.iq), [*2Dhyaa.esp96@student.uomosul.edu.iq](mailto:Dhyaa.esp96@student.uomosul.edu.iq)

(Received July 26, 2021; Accepted September 14, 2021; Available online December 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2021.130894.1178](https://doi.org/10.33899/edusj.2021.130894.1178), © 2021, 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

This research work include studying one of the natural mineral ores available in Al-Hawy area (Mosul city – Northern Iraq) by chemical analysis and X-ray fluorescence (XRF) to identify its components of the elements as oxides, X-ray diffraction was carried out to determine the percentages of clay minerals (natural zeolites) and non-clay minerals in the natural ore. The natural zeolites were concentrated by removing carbonate , iron and separating the convertible silica into sodium silicate, the prepared zeolite was converted into (H-form) by treated with ammonium nitrite solution (1M), then grafted with ruthenium chloride ($\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The properties and specifications of the prepared zeolite (grafted and non-grafted) were studied using techniques of (XRF), (XRD), (BET), (SEM) and (differential & thermo gravimetric analysis (DTA) & (TGA)), it was found that have a chemical and crystalline composition within the specifications of zeolites, as well as a good surface area, thermal stability and selective porous channels.

Keywords: zeolite, montmorillonite, kaolinite, SEM, XRD

تحضير زيولايت مطعم بكلوريد الروثينيوم من خام معدني طيني ودراسة مواصفاته الحفازية

رغيد يوسف غزال¹، ضياء محمود فتحي²

^{1*} قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

الخلاصة:

تضمن البحث دراسة أحد الخامات المعدنية الطبيعية المتواجدة في منطقة الحاوي (مدينة الموصل) من خلال التحليل الكيميائي وفلورة الأشعة السينية (XRF) للتعرف على مكوناته من العناصر المختلفة بالهيئة الاوكسيدية ثم دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) لمعرفة النسب المئوية للمعادن الطينية (الزيولايتات الطبيعية) غير الطينية المكونة للخام الطبيعي، بعدها ركزت الزيولايتات الطبيعية من خلال إزالة الكربونات والحديد وفصل السيليكا القابلة للتحويل الى سيليكات الصوديوم ثم حول الزيولايت المحضر الى صيغة (H-form) من خلال معاملته مع محلول (1M) من نترات الامونيوم ثم طعم الزيولايت باستخدام المركب كلوريد الروثينيوم ($\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، بعدها درست خصائص ومواصفات الزيولايت المحضر (المطعم وغير المطعم) باستخدام تقنيات (XRF) و (XRD) و (BET) و (SEM) فضلا عن التحليل الحراري الوزني والتفاضلي (TGA) و (DTA) وتبين احتواء على تركيب كيميائي وبلوري ضمن مواصفات الزيولايت فضلا عن مساحة سطحية وقنوات مسامية انتقائية واستقرار حراري جيد.

الكلمات المفتاحية: الزيولايت، المونتمورلوناييت، الكاؤولين، المجهر الالكتروني الماسح، حيود الأشعة السينية.

المقدمة

يعرف الزيولايت كيميائياً بأنه عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية المتبلورة ويعد العالم السويدي (Cronstadt) أول من استخدم مصطلح الزيولايت في عام (1756) م , إذ يمتاز الزيولايت بوجود العديد من الايونات الموجبة مثل الصوديوم (Na^+) والمغنيسيوم (Mg^{+2}) والكالسيوم (Ca^{+2}) والتي تعمل على معادلة الشحنة السالبة على الألمنيوم بعد ارتباطه الرباعي بالأكسجين , وان طريقة الارتباط بين عنصري الألمنيوم والسيليكون هي التي تحدد التركيب البلوري المميز لكل نوع من انواع الزيولايت المختلفة⁽¹⁾, حيث تنشأ الزيولايتات من اتحاد الوحدات الرباعية الاوجه للسيليكون مع الوحدات الرباعية الاوجه للألمنيوم (الوحدات البنائية الأساسية للزيولايت) وان تركيز العناصر الرئيسية والثانوية تلعب دوراً كبيراً في تحديد الشكل البلوري للزيولايت فضلاً عن حجم المسامات (التجاويف الداخلية المرتبطة بالسطح الخارجي) في كل نوع من انواع الزيولايتات , اما الوحدة البنائية الثانوية للزيولايت (SBUs) قد تكون سداسية او ثمانية الاوجه , وبشكل عام يمكن اعتبار الهيكل العام للزيولايت على انه بوليمر غير عضوي مبني من وحدات رباعية السطوح TO_4 حيث (T) هي (Al^{+3} , Si^{+4}) وكل ذرة اوكسجين ترتبط بين ذرتي من (T)⁽²⁾.

تمتاز الزيولايتات بأهميتها الكبيرة في عمليات التحفيز الكيميائي بسبب أنظمام حجم مساماتها , إذ تحدد هذه المسامات - من خلال اقطارها المقاسة بوحدة النانومتر - نوع وحجم المواد الداخلة في التفاعل وكذلك تحدد المواد الناتجة من التفاعل⁽³⁾.

على الرغم من امتلاك الزيولايتات مواصفات عديدة ومهمة الا ان الباحثين لجأوا الى تحويله كيميائياً وذلك لجعله اكثر فعالية , ويتركز هذا التحويل على تغيير النسبة بين السيليكون الى الألمنيوم (Si/Al) إذ ان هذه النسبة تلعب دوراً كبيراً في تغيير الصفات الكيميائية والفيزيائية للزيولايتات , إذ ان الألمنيوم يكون مسؤولاً عن عمليات الامتزاز والتبادل الايوني وكذلك التحفيز فضلاً عن الثباتية الكيميائية و الحرارية للزيولايت , لذا فانه من المهم جداً تعديل هذه النسبة مع المحافظة على التركيب البلوري للهيكل الخاص بالزيولايت⁽⁴⁾.

وقد اهتم الباحثين بشكل كبير بدراسة الزيولايتات بانواعها المختلفة بسبب الخصائص الكيميائية والفيزيائية واهمها حامضية برونشتد وحامضية لويس والاستقرار الحراري و قدرتها على الامتزاز والمساحة السطحية الكبيرة نسبياً وقدرتها على التبادل الايوني , وهناك ميزات اخرى للزيولايتات إذ تمتلك كثافة واطئة وقدرة عالية على التميؤ فضلاً عن امكانية اعادة تنشيطها بسهولة وباقل كلفة^(5,6).

وهناك العديد من الدراسات المتضمنة تحضير الزيولايتات وتطبيقاتها في مجال الصناعات البتروكيمياوية:

اذ قام (Yu)⁽⁷⁾ وجماعته سنة (2020) بتحضير زيولايت نوع (Y) المطعم بالزركونيوم واطلق عليه رمز (ZrUSY) بعملية التنقيح بالزيولايت مع طريقتي التبادل الايوني المائي والكحولي, اشارت النتائج الى ان (ZrUSY) المحضر بالتنقيح المائي اظهر تبلوراً اعلى ومساحة سطحية محددة واستقرار حراري مائي (Hydrothermal) عالي , يؤدي تطعيم الزركونيوم في الزيولايت (Y) الى زيادة تركيز مواقع حوامض برونشتد وانخفاض تركيز مواقع حوامض لويس مقارنة بالزيولايت (Y) عالي الاستقرار , وكان (ZrUSY) اكثر ملائمة لنسبة تحويل الزيت الثقيل بطريقة التكسير الحفازي المسال (FCC) مع انخفاض انتاج فحم الكوك واكثر انتقائية لتكوين الاولييفينات , ودرس (Delgado)⁽⁸⁾ واخرون سنة (2020) امكانية تحضير الزيولايت من نفايات الألمنيوم الخطرة باستخدام مفاعل الاوتوكليف ذو سعة (200) لتر في ظل ظروف تشغيل حرارية معتدلة في عملية من خطوة واحدة إذ يمكن انتاج 3.2 طن من الزيولايت وكميات مختلفة من الامونيا والهيدروجين لكل (1) طن من نفايات الألمنيوم , اظهر الزيولايت الذي تم تحضيره خصائص هيكلية وتركيبية مماثلة للزيولايت المحضر تجارياً, وتمكن (Gadhbhan)⁽⁹⁾ وجماعته سنة (2020) من تحضير النانو-زيولايت واستخدامه كمادة مازة لإزالة ازرق المثيلين من مياه الصرف الصحي , وتم تشخيص الزيولايت باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) ولوحظ ان الزيولايت النانوي كان نشطاً في ازالة ازرق المثيلين الذي يعد من الملوثات الشائعة لمياه الصرف الصحي في المنشآت الصناعية, و استطاع (Lee)⁽¹⁰⁾ وجماعته سنة (2020) تصنيع محفزات الزيولايت (ZSM-5) باستخدام نسب مختلفة من العامل الموجه للبنية والسيليكا والالومينا , واستخدمت نماذج (ZSM-5) في تفاعل التحلل الماص للحرارة (exo-

(THDCP) للمركب (tetrahydrodicyclopentadiene) وظهر (ZSM-5) متوسط مسامية اعلى من تلك الموجودة في محفزات (ZSM-5) المصنعة والتجارية الاخرى, و قام (Araki)⁽¹¹⁾ واخرون سنة (2020) بتحضير غشاء زيولايت عالي السيليكا باستخدام رباعي اثيل هيدروكسيد الامونيوم (TEAOH) كعامل موجه للبنية , وتم تشخيص الحفاز ونسبة Si/Al باستخدام التقنيات التالية (SEM,XRF ,XRD) , ويمتاز الحفاز المستخدم بانتقائية عالية لثنائي اوكسيد الكربون كانت اعلى من انتقائية الحفاز المحضر بالطرق الاخرى.

الجزء العملي

1- اختيار ودراسة الخام المعدني الطيني قيد البحث:

بعد الحصول على الخام الطيني الجاف من منطقة الحاوي في مدينة الموصل , أخذ الخام وطحن باستخدام طاحونة يدوية مع اضافة كمية من الايثانول لاختزال الحرارة الناجمة من عملية الطحن لكي لا تؤثر على التراكيب البلورية للمعادن الطينية وغير الطينية المكونة للخام المدروس ثم ينخل الخام المطحون باستخدام منخل ذي قياس (250µm) بشكل دوري لفصل الدقائق المطحونة لكي لا تتعرض لمزيد من الطحن لحين انتهاء عملية الطحن والحصول على الخام بالحجم الدقائقي المطلوب للدراسة⁽¹²⁾.

2- التحليل الكيميائي للخام المعدني الطيني:

أجري التحليل الكيميائي للخام الطيني الجاف قيد الدراسة بعد صهره باستخدام زيغ متكافئ من هيدروكسيد وكاربونات الصوديوم وتحويله الى محلول يمكن قياسه في مختبرات معمل سمنت الحدباء في حمام العليل وقد تم التعرف على النسب المئوية لعناصر السيليكون والالمنيوم والمغنيسيوم والبوتاسيوم والحديد والكبريت والكالسيوم بالهيئة الاوكسيدية.

3- تحضير الزيولايت

1.3 إزالة الكربونات من الخام الطيني^(14,13)

يؤخذ (150) غم من الخام الطيني الجاف ويتم معاملتها مع (300) مل من محلول (10%) حامض الهيدروكلوريك ثم إجراء تصعيد حراري تحت مكثف عاكس بأستخدام دورق دائري سعة (500) سم³ ولمدة (3) ساعات , بعد ذلك يبرد المحلول بدرجة حرارة المختبر ثم يرشح الخام ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات ويتم تجفيفه في فرن كهربائي بدرجة حرارة (110م°) لمدة (5) ساعات , وبعد ان يستقر يؤخذ وزنه , أذ يمثل النقصان في الوزن كمية الكربونات المزالة من الخام الطيني .

2. 3 إزالة الحديد من الخام الطيني⁽¹⁵⁾

يؤخذ الخام الطيني المعالج في الفقرة السابقة ويتم وضعه في دورق دائري سعة (500) سم³ ويضاف إليه (200) سم³ من محلول (4%) ثنائي ثايونيت الصوديوم (Na₂S₂O₄) و يجري تصعيد حراري تحت مكثف عاكس لمدة (2) ساعة ,وبعد اكتمال التصعيد يرفع الدورق ويترك ليبرد ,ثم يرشح المحلول ويعامل الراسب بمحلول (10%) حامض الهيدروكلوريك HCl ومن ثم يغسل بالماء المقطر جيداً ويجفف داخل فرن كهربائي بدرجة حرارة (110م°) لمدة (3) ساعة , بعد ذلك يضاف (50) مل من التولوين ويرج جيداً مع التسخين الخفيف لمدة (30) دقيقة , ثم يرشح الخام ويجفف عند (110م°) ولمدة (3) ساعات.

3.3 فصل السيليكا من الخام الطيني⁽¹⁶⁾

يؤخذ نموذج الخام المعالج في الفقرتين السابقتين, حيث يوضع نموذج الخام الطيني في دورق دائري سعة (500)سم³ ويضاف اليه (250) سم³ من محلول (0.5) مولاري هيدروكسيد البوتاسيوم , ويصعد حرارياً تحت مكثف عاكس لمدة (5) ساعات ويترك الدورق ليبرد بدرجة حرارة المختبر , ويرشح وبعدها يغسل المتبقي من الخام بالماء المقطر , ثم يجفف بدرجة حرارة (110م°) لمدة (3) ساعات وينقل الى

المجفف (Desiccator) وبعد ان يستقر يؤخذ الوزن , ويمثل النقصان في الوزن كمية السيليكا القابلة للتحويل الى سيليكات الصوديوم . بعد هذه الخطوة تكتمل تنقية الزيولايت الموجود في الخام المعدني الطيني وسيكتمل تحضيره بشكل نهائي في الخطوتين اللاحقتين.

4.3 تحويل الزيولايت المحضر الى صيغة (H- Zeolite) (17).

يؤخذ الزيولايت المحضر في الفقرة السابقة ويضاف اليه (150) مل من محلول (1) مولاري نترات الامونيوم (NH_4NO_2) حيث يوضع في دورق دائري سعة (250) سم³ ويصعد حراريا باستخدام مكثف عاكس ولمدة (2) ساعة, بعدها يبرد المحلول بدرجة حرارة المختبر ويرشح وبعدها يغسل بالماء المقطر عدة مرات , ثم يؤخذ الراسب (الزيولايت) ويجفف في فرن كهربائي عند درجة حرارة (110م°) ولمدة (2) ساعة , أذ ان الراسب يمثل الزيولايت بصيغته الجديدة (H- Zeolite) , يقسم الزيولايت المحضر الى قسمين ليتم تطعيم نصفه في الخطوة اللاحقة.

5.3 تطعيم الزيولايت المحضر بكلوريد الروثينيوم (18)

يعامل الزيولايت المحضر للتطعيم في الخطوة السابقة مع (100) مل من محلول (1%) كلوريد الروثينيوم $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ حيث يوضع في دورق دائري سعة (250) سم³ ويصعد حراريا تحت مكثف عاكس ولمدة (3) ساعات , ثم يبرد بدرجة حرارة المختبر وبعدها يرشح, يؤخذ الراسب ويجفف عند (110م°) ولمدة (3) ساعات وبعدها يبرد ويجفف مرة اخرى عند (500م°) ولمدة (3) ساعات اخرى .

6.3 القياسات التي اجريت للزيولايت المحضر:

لغرض التعرف على مواصفات الزيولايتات المحضرة المطعم وغير المطعم أجري عدد من القياسات وهي فلورة الاشعة السينية (XRF) وحيود الاشعة السينية (XRD) و القياس بتقنية (BET) والقياس بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) فضلا عن التحليل الحراري الوزني والتفاضلي (TGA) و (DTA) .

النتائج والمناقشة

1- تحليل الخام الطيني قيد الدراسة

بعد اجراء التحليل الكيميائي للخام الطيني تم الحصول على النتائج المدرجة في الجدول (1) الجدول (1) التحليل الكيميائي للعناصر الموجودة في الخام الطيني بالصيغة الاكسيدية

Metal Oxides	Percentage Ratio (%)
SiO ₂	50.9
Al ₂ O ₃	17.9
MgO	7.1
K ₂ O	2.7
Fe ₂ O ₃	5.23
SO ₃	0.5
CaO	12.41
L.O.I	3.2

يتبين من الجدول اعلاه احتواء الخام الطيني قيد الدراسة على نسبة عالية من السليكا (50.9%) وهي من المواد الاساسية المكونة للزبولايت مع الالومينا التي كانت نسبتها (17.9%) فضلا عن ذلك احتواء الخام الطيني على تراكيز مختلفة من الكالسيوم والحديد والمغنيسيوم , وكانت نسبة الفقدان بالحرق (L.O.I.) (3.2%).

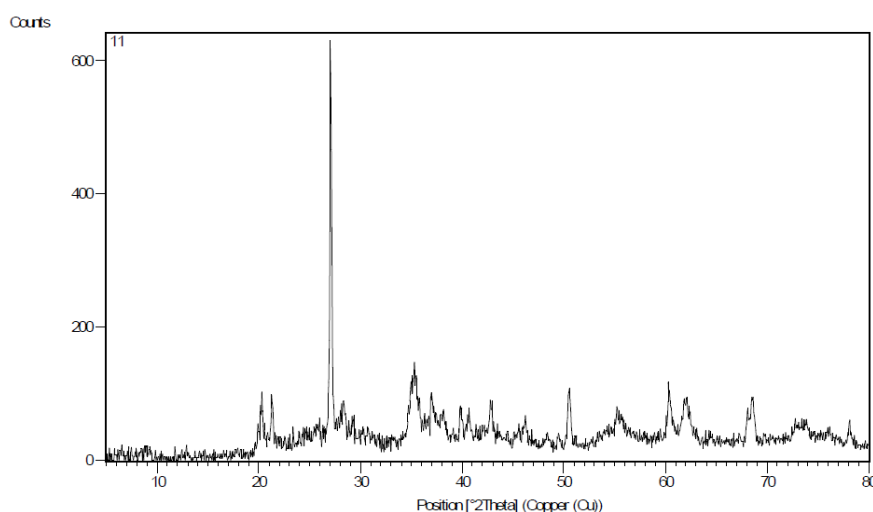
2- قياس خصائص ومواصفات الزبولايت المحضر

بعد تحضير الزبولايتين الغير المطعم والمطعم بكلوريد الروثينيوم تم اجراء العديد من القياسات عليهما للتعرف على الخصائص والمواصفات لكل نوع من خلال قياس فلورة الاشعة السينية (XRF) و حيود الاشعة السينية (XRD) وتقنية الامتزاز بطريقة (BET) ومجهر المسح الالكتروني (SEM) فضلا عن اجراء التحليل الحراري الوزني والتفاضلي. ومن خلال قياس فلورة الاشعة السينية (XRF) وكما مبين في الجدول (2) تبين ان الزبولايت المحضر (الغير المطعم بكلوريد الروثينيوم) يتكون بصورة اساسية من عنصري السيليكون والالمنيوم ونسب مختلفة من بقية العناصر وان نسبة السيليكون الى الالمنيوم تقترب من (1.42) وهو يتوافق مع النسب المثوية للسيليكون والالمنيوم في الخام لكل من المعدنين الطينيين (الكاولين والمونتمورلونايت).

جدول (2) النسب المثوية لأكاسيد العناصر المتواجدة في الزبولايت الطبيعي (غير المطعم بكلوريد الروثينيوم) من خلال فلورة الأشعة السينية (XRF) .

Metal Oxides	Wt.(%)
SiO ₂	62.59
Al ₂ O ₃	21.993
MgO	6.75
K ₂ O	3.03
Fe ₂ O ₃	0.9487
TiO ₂	0.92
CaO	0.151
L.O.I	3.31

اما نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) للزبولايت الطبيعي (الغير مطعم بكلوريد الروثينيوم) فكانت كما في الشكل (1):



الشكل (1) حيود الاشعة السينية (XRD) للزبولايت الطبيعي (الغير مطعم بكلوريد الروثينيوم)

يتبين من الشكل (1) ان الزيولايت المحضر من الخام الطبيعي ومن خلال قيم زوايا الحيود (2 theta) لكل نمط من انماط الحيود ومقارنتها مع اشكال الحيود القياسية (19) لكل معدن من المعادن الطينية وغير الطينية ان الزيولايت يتكون اساساً من المعادن المبينة في الجدول (3) .

الجدول (3) النسب المئوية للمعادن المتواجدة في الزيولايت المحضر من خلال قياس (XRD)

Zeolite constituents	Chemical structures	Wt.(%)
Montmorillonite	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	39.42
Quartz	SiO_2	36.76
Kaolinite	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	23.01
Calcite	CaCO_3	0.54
Hematite	Fe_2O_4	0.27

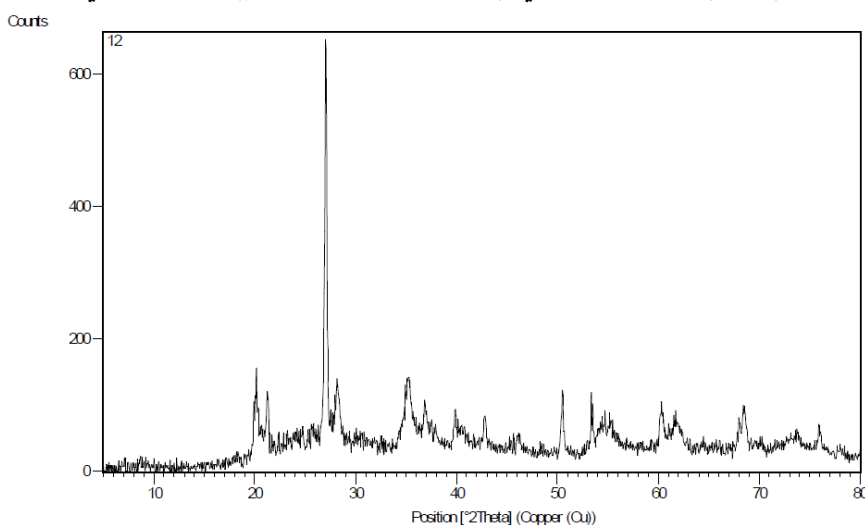
يتبين من خلال الجدول (3) ان هذا الزيولايت المحضر من الخام المعدني الطيني يحتوي على ما نسبته (62.43%) من الزيولايت الطبيعي وهو مجموع نسب كل من معادن المونتمورلوناييت والكاولين اما المتبقي فهو يمثل بقية المعادن غير الطينية (الكوارتز والكالسايت والدولومايت).

ومن خلال قياس فلورة الاشعة السينية (XRF) تبين ان الزيولايت المحضر (المطعم بكلوريد الروثينيوم) يتكون بصورة اساسية من عنصري السيليكون والالمنيوم ونسب مختلفة من المغنيسيوم والبوتاسيوم والحديد والتيتانيوم والكالسيوم مع تغييرات بسيطة حصلت بعد التطعيم كما موضح في الجدول (4).

الجدول (4) النسب المئوية لأكاسيد العناصر المتواجدة في الزيولايت (المطعم بكلوريد الروثينيوم) من خلال فلورة الأشعة السينية (XRF).

Metal Oxides	Wt.(%)
SiO_2	61.90
Al_2O_3	21.331
MgO	6.96
K_2O	2.97
Fe_2O_3	0.8984
TiO_2	0.84
CaO	0.015
L.O.I	3.2

اما نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) للزيولايت الطبيعي (المطعم بكلوريد الروثينيوم) فكانت كما في الشكل (2):



الشكل (2) حيود الاشعة السينية (XRD) للزيولايت الطبيعي (المطعم بكلوريد الروثينيوم)

ومن خلال تقنية (BET) تبين ان الزيولايت المحضر (الغير مطعم بكلوريد الروثينيوم) ذو مواصفات جيدة من حيث المساحة السطحية وقطر وحجم المسامات كما هو موضح بالجدول(5):

الجدول(5) قيم المساحة السطحية وقطر وحجم المسامات للزيولايت المحضر (غير المطعم)

Measurements	Analysis Data
BET Surface Area	79.0341 m ² /g
Langmuir Surface Area	556.3289 m ² /g
Pore Volume	0.19843 25cm ³ /g
Pore Size	6.16710 nm

فقد تبين انه يمتلك مساحة سطحية جيدة (556.3289 m²/g) مقدرة بطريقة (Langmuir) وكذلك امتلاك الزيولايت لحبيبات صغيرة وهذا واضح من خلال قيمة (Pore Volume) التي كانت (0.19843 25 cm³/g) , اما قيم (Pore Size) فإنها كانت (6.16710 nm) وهي تتوافق مع قيم المساحة السطحية الجيدة للزيولايت المحضر .

اما فيما يخص الزيولايت المطعم فكانت قيم نتائج قياس (BET) كما موضح بالجدول(6):

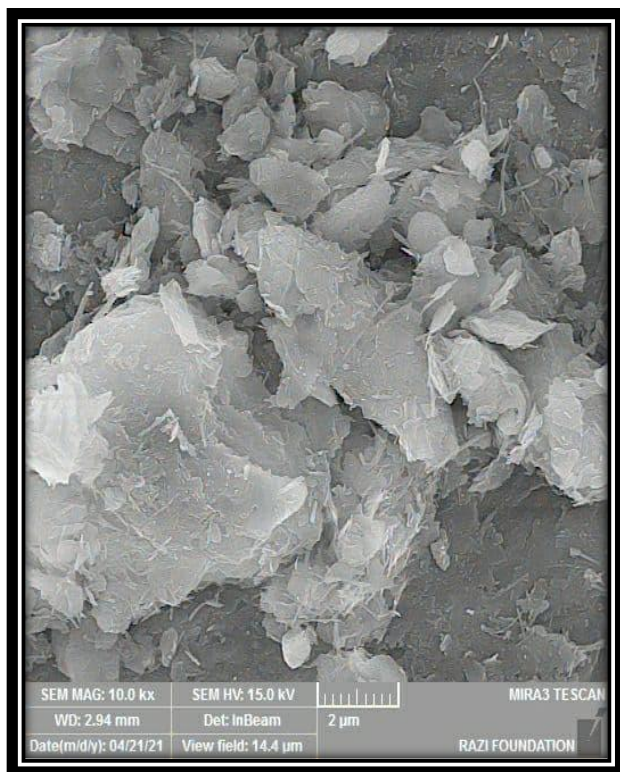
الجدول(6) قيم المساحة السطحية وقطر وحجم المسامات للزيولايت المحضر (المطعم)

Measurements	Analysis Data
BET Surface Area	80.8050 m ² /g
Langmuir Surface Area	518.7893 m ² /g
Pore Volume	0.18813 25 cm ³ /g
Pore Size	5.88593 nm

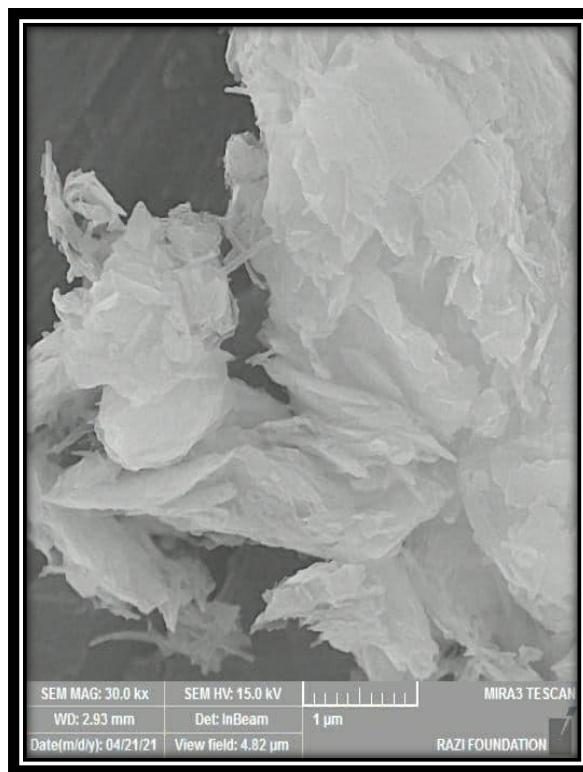
اذ تبين من خلال نتائج قياس (BET) للزيولايت المحضر (المطعم بكلوريد الروثينيوم) ان هناك اختلافات بسيطة اهمها نقصان قيمة المساحة السطحية لتصبح 518.7893 m²/g وهذا يمكن تفسيره على ان وجود كلوريد الروثينيوم قد ادى الى صغر حجم المسامات بسبب حجمه الكبير وهذا واضح من خلال نقصان قيمة Pore Size الى (5.88593 nm) .

واظهرت نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح للزيولايت الغير مطعم بكلوريد الروثينيوم انه يتكون من حبيبات ذات ابحام متفاوتة وهذه الحبيبات متكونة بشكل صفائحي مع نهايات خيطية ويظهر ايضا التجانس اللوني للحبيبات بشكل عام, كما موضح في الشكل (3).

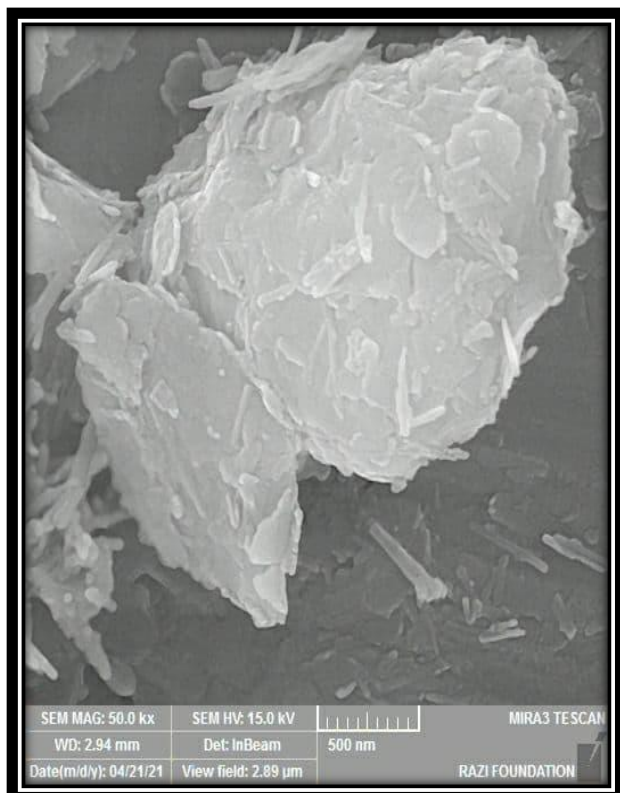
اما فيما يخص نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح للزيولايت المطعم بكلوريد الروثينيوم فقد تبين ان هناك تغييرا ملحوظا اذ ان حجم الحبيبات قد اصبح اقل من تلك الموجودة في النموذج الغير مطعم وكذلك فإن الزيولايت المطعم قد قل فيه وبشكل واضح النهايات الخيطية ويلاحظ فيه عدم التجانس اللوني من خلال المناطق البيضاء اللون , كما موضح في الشكل (4) .



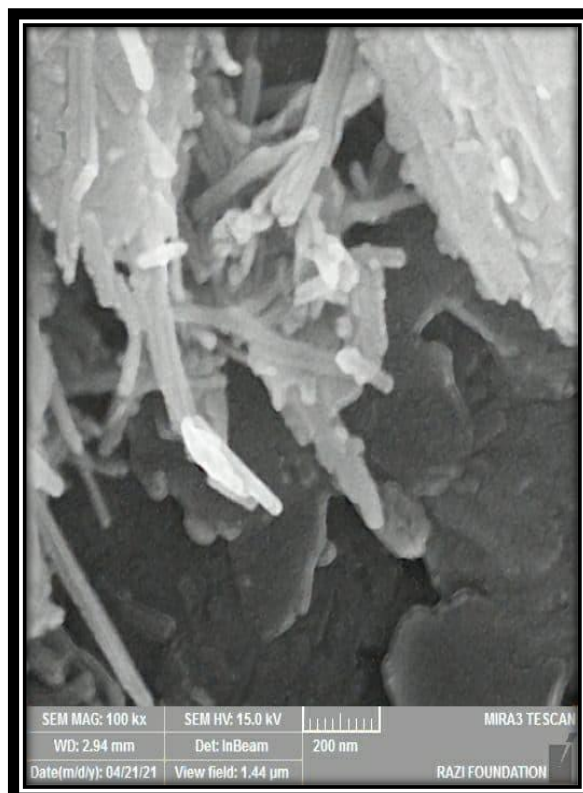
A



B

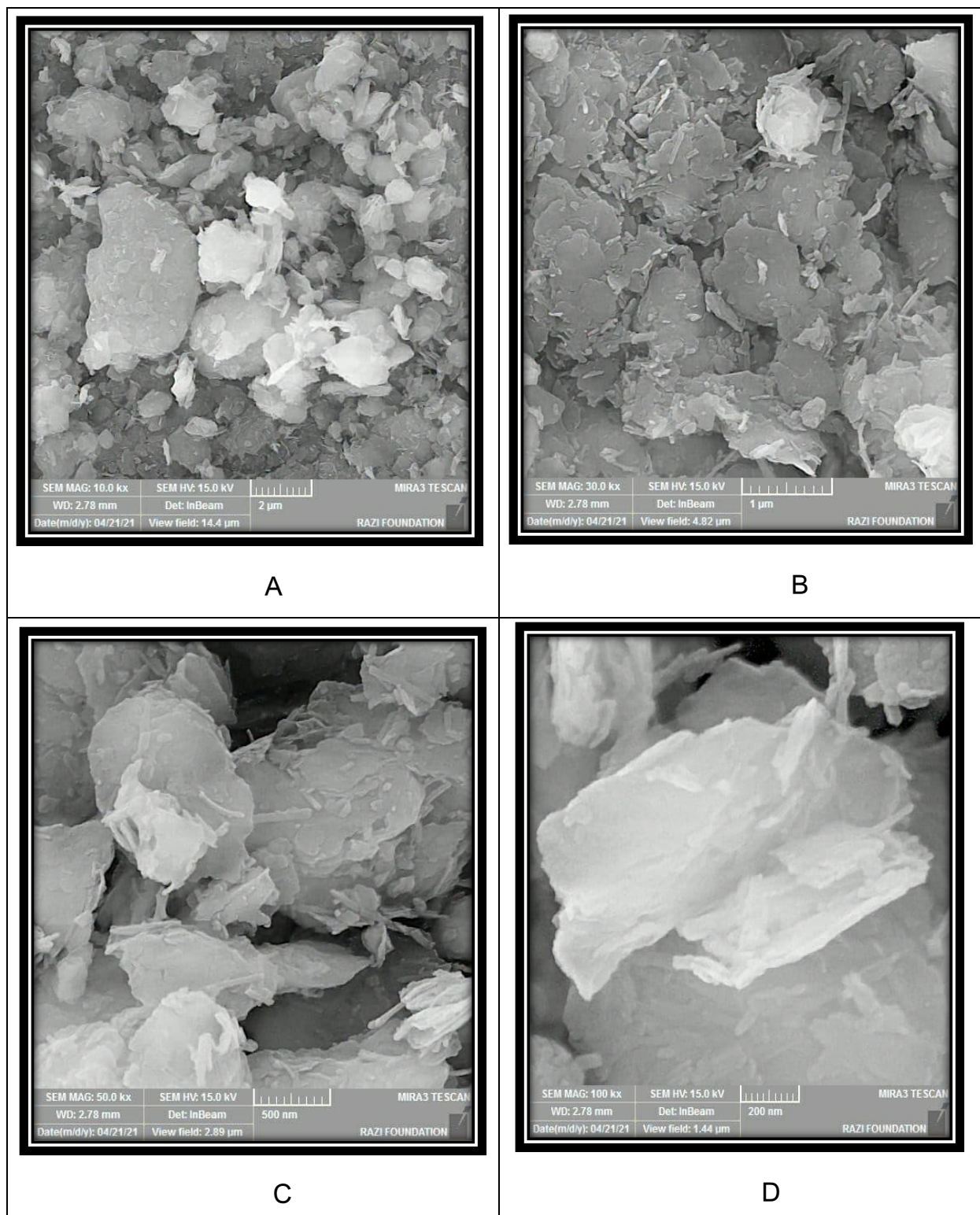


C



D

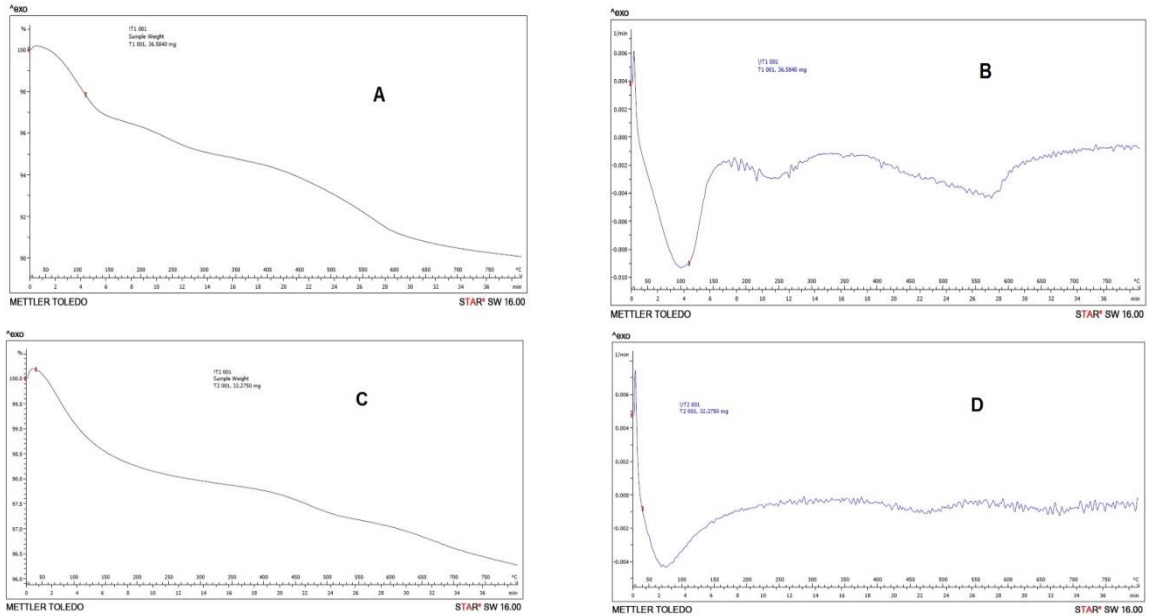
الشكل (3) صور المجهر الالكتروني بتكبيرات مختلفة للزبوليت المحضر (الغير المطعم بكلوريد الروثينيوم) (A = 2µm , B , C = 500nm , D = 200nm =



الشكل (4) صور المجهر الالكتروني بتكبيرات مختلفة للزيولايت المحضر (المطعم بكلوريد الروثينيوم) (A = 2μm , B = 1μm , C = 500nm , D = 200nm)

وعند اجراء التحليل الحراري الوزني والتفاضلي للزيولايت غير المطعم بكلوريد الروثينيوم للتعرف على كمية الماء الموجود في الزيولايت سواء كان الماء الممتز على سطحه او داخل المسامات الداخلية فضلا عن التعرف على مدى استقراره تجاه التعرض لدرجات الحرارة العالية , اذ بين القياس ان الزيولايت يحتوي على ماء ممتز على سطحه بكمية (3.7) % تقريبا والتي بدأ فقدانها

بحدود درجة الحرارة (50) م° وصولاً الى درجة حرارة (150) م° في حين كانت كمية الماء الموجودة داخل القنوات المسامية تقدر بحدود (1.2)% تم فقدانها بين درجات حرارية (200-300) م° , وعند ملاحظة الفقدان بين درجات الحرارة (300-400) م° الذي يعزى الى فقدان مجاميع الهيدروكسيل على شكل جزيئات ماء فقد كان قليلاً جداً لا يكاد يكون واضحاً، ولكن نلاحظ ان هناك نقصان واضح في الوزن بين درجات الحرارة (400-650) م° كانت قيمته بحدود (3)% تعزى الى فقدان الكربونات التي تم تزل بالكامل وهذا واضح من قيم نسبة المغنسيوم والكالسيوم في الجدول (2 و 4)⁽²⁰⁾ , ويبدو واضحاً من خلال التحليل الحراري التفاضلي انه يكون مستقراً لحد درجة حرارة (800) م° وهذا الكلام ينطبق على الزيولايت المطعم ايضاً لكن بكميات فقدان في الاوزان تصل الى النصف اقل مما فقده الزيولايت غير المطعم , ويمكن ملاحظة الشكل (5) لتوضيح التحليل الحراري الوزني والتفاضلي للزيولايت غير المطعم والشكل (6) للتحليل الحراري الوزني والتفاضلي للزيولايت المطعم بكلوريد الروثينيوم .



الشكل (5) : (A و B) التحليل الحراري الوزني والتفاضلي للزيولايت غير المطعم
(C و D) التحليل الحراري الوزني والتفاضلي للزيولايت المطعم.

الاستنتاجات

تبين من خلال النتائج ان الزيولايتين المحضرتين (الغير مطعم والمطعم بكلوريد الروثينيوم) لهما مساحة سطحية وقنوات مسامية جيدة واستقرار حراري جيد فضلا عن امتلاكهما درجة تبلور وقدرة امتزازية عاليتين يمكن من خلالها استخدام كلا الزيولايتين كحفازات عن طريق الاستفادة من الخام المعدني الطبيعي المستخدم في الدراسة كمادة اولية لتحضير الزيولايتات , وقد تم تطبيق الحفاز في دراسة سنتشر لاحقاً وتظهر قدرته التحفيزية في مجال الاصلاح التركيبي الحفازي للمشتق النفطي (النفثا) .

الشكر والتقدير

نتقدم بالشكر والعرفان الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة وقسم الكيمياء في جامعة الموصل لتوفيرهم المواد الكيماوية والمختبرات لاكمال متطلبات البحث , والى قسم الكيمياء / كلية العلوم في جامعة تكريت لاجرائه بعض القياسات الخاصة بالبحث .

المصادر

1. Auerbach, S.; Carrado, K.A. & Duta, P.K., (2003), "Handbook of Zeolite Science and Technology", Marcel Dekker, Inc ., p.1-8.

2. Runer, X., (2007), "Chemistry of Zeolite and Related Porous Materials", John Wiley and Sons, Ltd .p.p. 33-34.
3. Hagen, J. (2006), "Industrial Catalysis", Wiley VCH Verlag, Weinheim, Germany, p.p.243-247.
4. Ruren X. ,Wengin P. ,Jihong Y. ,Qisheng H. and Jisheng Ch.,(2007) , " Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure " , John Wiley & Sons (Asia) Pte. Ltd. , p.p. 361-364.
5. Mumpton, F.A.,(1999),"Uses of Natural Zeolite in Agriculture and Industry", Edit .Inc., NewYork, 14430,p.1-18.
6. Sels , B.F. and Kustov L.M. , (2016) , "Zeolite and Zeolite – Like Materials" , Publications of Elsevier , p.p 265-282 .
7. Yu, S., Yan, J., Lin, W., Zhang, J., and Long, J., (2021)," Characterization and Cracking performance of Zirconium- modified Y Zeolite" Catalysis Communications, Vol. (148) No.(106171) .
8. Delgado, A., Robla, J., Padilla, I., Andres, S., and Romero, M., (2020), Zero-waste Process for the transformation of a hazardous aluminum waste into a raw material to obtain Zeolites" Journal of Cleaner Production , Vol(255) No.(20).
9. Gadhban, M., Abdulmajed, Y., Ali, F., and Al-Sharify, Z.,(2020), "Preparation of Nano Zeolite and its Application in Water Treatment", Materials Science and Engineering Vol.(870) No.(012054).
10. Lee, T., Jeong, H., Jeong, B., Han, J., Gim, M., Kim, D., and Lee, K., (2020),"preparation of HZSM-5 Catalysts with different ratios of structure directing agents and their effects on the decomposition of exo-tetrahydrodicyclopentadiene under supercritical conditions and coke formation", Journal Applied Surface Science Vol(511) No.(145398).
11. Araki, S., Okubo, Y., Maekawa, K., Imasaka, S., and Yamamoto, H., (2020)," Preparation of a high-silica chabazite-type zeolite membrane with high CO₂ permeability using tetraethylammonium hydroxide" Journal of Membrane Science , Vol(613) P.P(1-31).
12. Pansu, M. and Gautheryou, J., (2006), "Handbook of Soil Analysis", Springer-Verlag, p.p.15-18,226-233.
13. 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.
14. Loepfert, R.H. and Suarez, D., (1996), "Carbonate and Gypsum ", Publication From USDA – ARS / UNL / Faculty, University of Nebraska, Lincoln .
15. Gougazeh, M., (2018), "Removal of Iron and Titanium Contaminants From Jordanian Kaolin's By Using Chemical Leaching", Journal of Taibah University of Science, Vol.(12),No.(3), p.p. 247-254.
16. 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.
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. Ismail, H .,A.,Ka-Lun, W.,Tau,Ch.L ,BoonS.O and Eng-Poh N. ,(2020), " Metal Chlorides Grafted on SAPO-5 (MCl_x/SAPO-5)as Reusable and Superior Catalysts for Acylation 2-Methylfuran Under Non-Microwave Instant Heating Condition", Processes, Vol.8,No. 603.
19. American Mineralogist crystal structure database (http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/index_min.php).
20. Gabbot , P. , (2008) , "Principles and Applications of Thermal Analysis" , Blackwell Publishing Ltd. , p.p. 88-97