الملخص العربي

الفصل الأول (المقدمة) :

يحتوي هذا الفصل علي مقدمة في التركيب البنائي للزيوليت ومنها (ZSM-5) وملخص الابحاث السابقة المنشورة في مجال تحضير الزيوليت (ZSM-5) وخواصه وتطبيقاته.

الفصل الثاني (الجزء التجريبي) :

يحتوي هذا الفصل علي وصف الكيماويات والمحاليل المستخدمة في تحضير ZSM-5 بإستخدام مصادر ألومنيوم مختلفة (ألومينات الصوديوم ، كلوريد الألومنيوم ، نترات الألومنيوم و ألومنيوم أيزو بروبوكسيد) و مصادر سليكون مختلفة (تترا إيثيل اورثوسليكات و السيليكا الغروية AS30) و مصادر عامل موجه مختلفة (تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد و ثنائي الصوديوم إيثلين ثنائي الأمين رباعي حمض الأستيك) . هذا الجزء يحتوي أيضا علي شرح كامل للطرق التحليلية والمعاملات الفزيائية المختلفة لتوصيف المركب المحضر (ZSM-5) باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، ومساحة السطح (BET) ، والتحليل العنصري (EDS) ، وجهاز قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، والميكروسكوب الإلكتروني (TEM) . كما يحتوي أيضا علي دراسة تأثير الزيوليت (ZSM-5) علي ازالة العناصر الثقيلة الأتية (الرصاص ، النحاس ، الكوبلت ، النيكل) من المحاليل المائية ذات التركيزات ٢٨.٥٦,٢٥.٧٧,٢٠,٢٧.٥ مليجرام لكل لتر علي التوالي وقد تم قياس تركيز المحاليل قبل وبعد عملية الفصل باستخدام جهاز الامتصاص الذري (AAS). وقد تم استغلال النتائج السابقة في تحضير العوامل الحفازة الأتية:

(Pb-ZSM-5)، (Cu-ZSM-5) ،(Co-ZSM-5) ،(Ni-ZSM-5).

الفصل الثالث (مناقشة النتائج) :

ويتضمن مناقشة النتائج وتحليلها

أولا : مناقشة النتائج الخاصة بالزيوليت المحضر (ZSM-5) والعوامل الحفازة المحضرة

(Pb-ZSM-5)، (Cu-ZSM-5) ،(Co-ZSM-5) ،(Ni-ZSM-5).

أ. حيود الأشعة السينية (XRD):

تم دراسة هذا النوع من الأشعة لجميع العينات المحضرة ووجد أنها تعطي قمم مميزة عند 2θ=7-9° و2θ=22-25°. وهذا يدل علي تكون الزيوليت ZSM-5 .وقد تم حساب الحجم الحبيبي للعينات المحضرة باستخدام معادلة Scherrer . وقد تم دراسة نسبة التبلور وذلك من خلال مقارنة جميع العينات بالعينة المحضرة باستخدام (ألومينات الصوديوم ، تترا إيثيل اورثوسليكات ، تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد) عند ١٨٠ درجة لمدة ١٢٠ ساعة ووجد أن الحجم الحبيبي (في حالة أزمنة ودرجات حرارة مختلفة)يزداد طبقا للترتيب الاتي :

180 °C (50hr) (63.58nm) <100 °C (120hr) (71.95nm) < 180 °C (120hr) (78.56nm) <100 °C (50hr) (88.71nm).

بينما نسبة التبلور (في حالة أزمنة ودرجات حرارة مختلفة) تزداد طبقا للترتيب الأتي :

100 °C (50hr) (27.84%) <100 °C (120hr) (64.66%) < 180 °C (50hr) (70.45%) <180 °C (120hr) (100%).

وقد وجد ان مصادر الالومنيوم لها تأثير قوي علي خصائص الزيوليت ZSM-5 المتكون حيث وجد أن الحجم الحبيبي يزداد طبقا للترتيب الأتي :

ألومينات الصوديوم (٧٨.٥٦nm)< نترات الألومنيوم(١٠٤.٨٧nm) < كلوريد الألومنيوم (١١٢.٣٠nm)<ألومنيوم أيزو بروبوكسيد(١١٩.١٥nm).

بينما نسبة التبلور تزداد طبقا للترتيب الأتي :

ألومنيوم أيزو بروبوكسيد(٨١.٨٣%)< نترات الألومنيوم(٨٥.٥٨%)< كلوريد الألومنيوم (٩٠.٢٩%)< ألومينات الصوديوم (١٠٠%).

وقد وجد ان مصادر السيليكون لها تأثير قوي علي خصائص الزيوليت ZSM-5 المتكون حيث وجد أن المركب المتكون باستخدام تترا إيثيل أورثو سيليكات هو ZSM-5 فقط بينما المركب المتكون باستخدام السيليكا الغروية AS30 هو ZSM-5 بالاضافة الي Analcime.وقد وجد أن الحجم الحبيبي يزداد طبقا للترتيب الأتي :

تترا إيثيل أورثو سيليكات (٧٨.٥٦nm) < السيليكا الغروية AS30(٩٥.٨0nm).

بينما نسبة التبلور تزداد طبقا للترتيب الأتي :

السيليكا الغروية AS30(٧٦.٠٩%)< تترا إيثيل أورثو سيليكات (١٠٠%).

وقد وجد ان مصادر العامل الموجه لها تأثير قوي علي خصائص الزيوليت ZSM-5 المتكون حيث وجد أن الحجم الحبيبي يزداد طبقا للترتيب الأتي :

تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد(٧٨.٥٦nm) < ثنائي الصوديوم إيثلين ثنائي الأمين رباعي حمض الأستيك(١٠٧.٦٨nm).

بينما نسبة التبلور تزداد طبقا للترتيب الأتي :

ثنائي الصوديوم إيثلين ثنائي الأمين رباعي حمض الأستيك (٧٣.٤١%)< تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد (١٠٠%).

وتم تم دراسة هذا النوع من الأشعة للعوامل الحفازة المحضرة الأتية

(Pb-ZSM-5)، (Cu-ZSM-5)، (Co-ZSM-5)، (Ni-ZSM-5). ووجد انها تعطي نفس القمم المميزة للزيوليت ZSM-5 ولكن هناك اختلاف في شدة تلك القمم وهذا يوكد دخول تلك المعادن في الزيوليت ZSM-5 وقد لوحظ ان شدة القمم للعينات المجففة عند ٣٠٠ درجة اكثر من شدة القمم للعينات المجففة عند ١٠٠ درجة.

ب.أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تم دراسة هذا النوع من التحليل لجميع العينات المحضرة للزيوليت ZSM-5 وأدت الي ظهور المجموعات الوظيفية المميزة له وهي $1225, 450, 550, 790, 1080 cm^{-1}$.كما تم أيضا دراسة هذا النوع من التحليل للعوامل الحفازة المحضرة الأتية

(Pb-ZSM-5)، (Cu-ZSM-5)، (Co-ZSM-5)، (Ni-ZSM-5).ووجد انها تعطي نفس المجموعات الوظيفية المميزة للزيوليت ZSM-5 ولكن هناك اختلاف في شدة تلك المجموعات وهذا يوكد دخول تلك المعادن في الزيوليت ZSM-5.

ج.إمتزاز النيتروجين :

تم دراسة هذا النوع من التحليل لجميع العينات المحضرة للزيوليت ZSM-5 وأدت الي الحصول علي معلومات بخصوص مساحة السطح و حجم المسام وقطرها.ووجد أن العينات المحضرة باستخدام ازمنة ودرجات حرارة مختلفة تزداد مساحة سطحها طبقا للترتيب الأتي :

100°C (120hr) (151m^2/g) <100° C (50hr) (168.5 m^2/g) <180° C (50hr) (184.1 m^2/g) <180°C (120hr) (290.1 m^2/g).

كما وجد أيضا أن العينات المحضرة باستخدام أكثر من مصدر للألومنيوم تزداد مساحة سطحها طبقا للترتيب الأتي :

كلوريد الألومنيوم (١٥٣.١ m^2/g)<ألومنيوم أيزوبروبوكسيد (١٧١.٨ m^2/g)<نترات الألومنيوم (٢١٢.٤ m^2/g)<ألومينات الصوديوم(٢٩٠.١ m^2/g).

كما وجد أيضا أن العينات المحضرة باستخدام أكثر من مصدر للسيليكون تزداد مساحة سطحها طبقا للترتيب الأتي :

السيليكا الغروية AS30 (١٠٩.٨ m^2/g)< تترا إيثيل أورثو سيليكات (٢٩٠.١ m^2/g).

كما وجد أيضا أن العينات المحضرة باستخدام أكثر من مصدر للعامل الموجه تزداد مساحة سطحها طبقا للترتيب الأتي :

ثنائي الصوديوم إيثلين ثنائي الأمين رباعي حمض الأستيك (١٤١.٤ m^2/g)< تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد (٢٩٠.١ m^2/g).

د.التحليل العنصري (EDS):

تم دراسة هذا النوع من التحليل لجميع العينات المحضرة للزيوليت ZSM-5 وأدت الي الحصول علي معلومات بخصوص نسبة العناصر الموجودة ونوعها ووجد أن جميع العناصر تحتوي علي عناصر السيليكون ، الألومنيوم ، الصوديوم ، والأكسجين ولكن العينة المحضرة باستخدام كلوريد الألومنيوم تحتوي بالإضافة للعناصر السابقة علي عنصر الكربون.

هـ.الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM):

تم استخدام الميكروسكوب الإلكتروني النافذ لفحص السطح الخارجي لعينات ZSM-5 المحضرة ووجد أن العينة المحضرة باستخدام (تترا إيثيل أورثو سيليكات ،ألومينات الصوديوم ، تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد) عند ١٠٠ درجة لمدة ٥٠ ساعة لها صورة ضعيفة جدا نظرا لصغر نسبة تبلورها وتتبلور في شكل دائري. بينما تتبلور العينة المحضرة باستخدام (تترا إيثيل أورثو سيليكات ،ألومينات الصوديوم ، تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد) عند ١٠٠ درجة لمدة ١٢٠ ساعة في شكل نظام المعيني القائم.بينما تتبلور العينة المحضرة باستخدام (تترا إيثيل أورثو سيليكات ،ألومينات الصوديوم ، تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد)عند ١٨٠ درجة لمدة ٥٠ ساعة في شكل ناقص الاوجه.بينما تتبلور العينة المحضرة باستخدام (تترا إيثيل أورثو سيليكات ،ألومينات الصوديوم ، تترا بروبيل أمونيوم هيدروكسيد) عند ١٨٠ درجة لمدة ١٢٠ ساعة في شكل مكعبي.بينما تتبلور العينات المحضرة باستخدام كلوريد الالومنيوم و نترات الألومنيوم والسيليكا العروية AS30 في شكل النظام السداسي.بينما تتبلور العينة المحضرة باستخدام ألومنيوم أيزوبروبوكسيد في شكل نظام المعيني القائم. بينما تتبلور العينة المحضرة باستخدام ثنائي الصوديوم إيثلين ثنائي الأمين رباعي حمض الأستيك في كلا من الشكل السداسي واللوحي.

ثانيا : مناقشة النتائج الخاصة بفصل العناصر الثقيلة من المحاليل المائية

تم دراسة تأثير الزيوليت (ZSM-5) علي ازالة العناصر الثقيلة الأتية (الرصاص ، النحاس ، الكوبلت ، النيكل) من المحاليل المائية ذات التركيزات ٢٨.٥٦,٢٥.٧٧,٢٠,٢٧.٥ مليجرام لكل لتر علي التوالي . وقد تم دراسة تاثير الزمن علي عملية الفصل ووجد أن زمن الاتزان لتلك العناصر هو ١٢٠ دقيقة لكل من عنصري الرصاص والنحاس، بينما ٦٠ دقيقة لكل من عنصري الكوبلت والنيكل.ووجد أن عملية الفصل لعناصر الرصاص والنحاس والكوبلت تتبع التفاعل من الرتبة الثانية، بينما تتبع عملية الفصل لعنصر النيكل التفاعل من الرتبة الاولي.وقد تم دراسة تأثير قيمة الأس الهيدروجيني علي عملية الفصل ووجد أن نسبة الازالة لعنصر الرصاص من المحاليل المائية تزداد تدريجيا عند تغير قيمة الأس الهيدروجيني من ٢.١٣ الي ٤.٩٩ ثم تقل غند القيم الاعلي.ووجد أن نسبة الازالة لعنصر النحاس من المحاليل المائية تزداد تدريجيا عند تغير قيمة الأس الهيدروجيني من ٢.٤٤ الي ٦.٦٠.ووجد أن نسبة الإزالة لعنصر الكوبلت من المحاليل المائية تزداد تدريجيا عند تغير قيمة الأس الهيدروجيني من ٢.٣١ إلي ٦. ووجد أن

نسبة الإزالة لعنصر النيكل من المحاليل المائية تزداد تدريجيا عند تغير قيمة الأس الهيدروجيني من ٢.٥٠ إلي ٥.٨٤.وقد تم دراسة تأثير ثلاث درجات للحرارة (٣٠,٤٠,٥٠ درجة) علي عملية الفصل علي تركيزات مختلفة من محاليل العناصر السابقة ووجد أن نسبة الإزالة تزداد مع زيادة درجة الحرارة .وقد تم دراسة بعض أيزوثيرم الادمصاص (لانجمير و فرندليش) ووجد أن جميع العناصر تتبع لانجمير. وقد تم دراسة بعض الدوال الثرموديناميكية (المحتوي الحراري ، الانتروبي ، القوة الدافعة للتفاعل) ووجد أن إزالة عناصر الرصاص والنحاس والكوبلت من المحاليل المائية تكون ماصة للحرارة بينما إزالة عنصر النيكل من المحاليل المائية يكون طارد للحرارة.ووجد أن عملية الامتزاز لعنصر الرصاص تكون كيميائية بينما عملية امتزاز عناصر النحاس والكوبلت والنيكل تكون فيزيائية.ووجد أن جميع قيم القوة الدافعة للتفاعل سالبة وهذا يدل علي أن عملية الفصل تكون تلقائية وسهلة . ووجد أن جميع قيم الانتروبي لعناصر الرصاص والنحاس والكوبلت موجبة وهذا يدل علي زيادة درجات الحرية بينما جميع قيم الانتروبي لعنصر النيكل سالبة وصغيرة جدا وهذا يدل علي صغر درجات الحرية.