

تحضير عينات من الحفاز *Ti-HMS* وتوصيفها ودراسة تأثير كمية التيتانيوم *Ti* في الخواص السطحية للحفاز

بكور صطيفي* د. عبدالعزيز بيطار**

د. عدنان الحبش***

الملخص

حضّر حفاز *Ti-HMS* بطريقة sol-gel وينسب مولية متغايرة من المقدار % Ti/Si [50% - 13% - 11% - 0.5%]، كما وصّفت العينات المحضرة بمطيافية IR، إذ لوحظت ظهور عصابة الامتصاص المميزة للحفاز عند القيمة 960cm^{-1} وحسبت قيمة مساحتها لمعرفة مدى تأثير زيادة كمية التيتانيوم *Ti* المضافة، وبمطيافية الأشعة السينية X-ray مع الحصول على عصابة الامتصاص المميزة للحفاز، وبمطيافية uv-vis، إذ لوحظت عصابة امتصاص للعينات عند القيمة 210 nm مشيرة إلى الحصول على بنية بلورية رباعية السطوح، وبمطيافية TEM، إذ تشير الصورة إلى توزيع حجمي متجانس للمسامات على سطح الحفاز، ولقد درس امتزاز النتروجين N_2 لكل من عينات الحفاز المحضرة، إذ لوحظ أن تأثير زيادة كمية التيتانيوم *Ti* في مساحة السطح حسب BET وقطر المسامات ليست خطية.

الكلمات المفتاحية: *Ti-HMS*; Sol-gel; TEM; uv-vis; IR; BET; x-ray; امتزاز النتروجين N_2 ; تأثير كمية التيتانيوم في الخواص السطحية للحفاز *Ti-HMS*.

* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

** قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

*** قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

Synthesis and characterization of samples of catalytic Ti-HMS, and study of the effect of the amount of titanium Ti on the surface properties of the catalyst

B. Stifi*

Dr. A. Bittar**

Dr. A. Habash***

Abstract

The catalyst Ti-HMS was made by sol-gel method with variable molarity rates of Ti / Si% [0.5% - 11% -13% - 50%]. The samples were described and analyzed with IR spectroscopy where 960Cm^{-1} was observed and calculate the value of the area to determine the effect of the increasing oh added amount of titanium Ti with X-ray spectroscopy obtaining the distinctive absorption peak of the catalyst. Furthermore, with the analysis of uv-vis spectroscopy; absorption peak of samples were observed at the value of 210nm indicating the establishment of tetrahedral crystalline surface structure. And with TEM analyzing spectroscopy, the picture indicates a uniform volumetric distribution of pore on the catalyst surface. Nitrogen (N_2) adsorption had been studied for each prepared catalyst samples and the increasing effect of Ti amount was observed on the surface area by BET and pore diameter which is not linear.

Keywords: Ti-HMS; sol-gel; IR/uv-vis/TEM ; BET; x-ray; adsorption of nitrogen N_2 ; impact of the Ti content on the surface propeties of Ti-HMS.

*Master student : Bakor stifi - Department of Chemistry- Baath University.

**Assistant Professor - Department of Chemistry- Baath University.

*** Department of Chemistry- Damascus University.

1. المقدمة:

تحظى (في الوقت الراهن) الحفازات المحتوية على التيتانيوم Ti في الزيوليت (TS) باهتمام كبير بسبب الفعالية العالية التي تبديها في تفاعلات الأكسدة الانتقائية، إذ تعزى الفعالية العالية لهذا النوع من الحفازات الى سهولة الوصول إلى المراكز الفعالة والمعزولة لـ Ti ضمن شبكة السليكا، وذلك عن طريق تشكيل معقدات فعالة من بيروكسيد التيتانيوم^[1,2].

منذ اكتشاف حفازات TS1-TS2 ذات المسامات الدقيقة من قبل شركة Enichem عملت على تطوير سلسلة من حفازات سيليكات التيتانيوم ذات المسامات الدقيقة ك [Ti-B, Ti-ZSM40] التي تبدي خصائص حفزية واضحة، ولكن مع أنّ الخواص الحفزية لحفازات سيليكات التيتانيوم العالية فإنّ لهذا النوع من الحفازات عيباً واحداً هو صغر المسامات السطحية لديها التي تحول دون امكانية عبور الجزيئات الضخمة للمواد المتفاعلة والمستخدمة بكثرة في الصناعات الكيماوية والصناعات الدوائية^[1,3].

وفي المدة الأخيرة أحرز تقدم مهم لإيجاد حل لهذه المشكلة، وقد تم تجاوزها عن طريق إدخال أيونات التيتانيوم Ti^{+4} في مواقع محددة من الشبكة البلورية لمواد تتميز بامتلاكها مسامات متوسطة الحجم ك [SBA-15, HMS, MCM-41]، وبشكل خاص عن طريق إدخال أيونات التيتانيوم Ti^{+4} ضمن شبكة السليكا متوسطة المسام، ولدى قياس أقطار مسامات سيليكات التيتانيوم ذات النوع المتوسط المسام وجد أنها من مرتبة A° وتراوح ضمن المجال A° ^[30-60] أي أنّها تملك مسامات ذات أقطار أكبر من مسامات TS1-TS2، وهذا ما يفسر الخصائص الحفزية الممتازة التي تبديها تجاه أكسدة الجزيئات العضوية الضخمة للمواد المتفاعلة^{[1][3][4]}.

وقد أولت دراسات سابقة عدّة اهتماماً كبيراً في حفاز Ti-HMS ودراسة تركيبه والبنية البلورية له نظراً الى الخواص الحفزية الفريدة التي يتميز بها تجاه تفاعلات

الأكسدة في الطور السائل وذلك نظراً الى مساحة سطحه الكبيرة ،وقابلية التحكم وتعديل المسام بداخله ، فضلاً عن القدرة التشتيتية الكبيرة، ولا سيما عندما يكون في حالة أكاسيد التيتانيوم الرباعية، وتحمل شبكته البلورية لدرجات حرارة مرتفعة [5] [4] [1].

2. القسم التجريبي:

1.2 المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

- 1- ثنائي دوسيل أمين dodecylamine (DDA) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$.
- 2- رباعي أيتيل أورثو سيليكات tetraethylorthosilicate (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.
- 3- رباعي بوتيل أورثو تيتانات Tetra butyl ortho TiTanat (TboT) $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$.
- 4- الكحول الإيزو بروبيلي Iso-propyl alcohol (IPA).
- 5- حمض كلور الماء (HCL).

2.2 الأجهزة المستخدمة في التحليل (البحث):

- 1- جهاز تحليل بالأشعة تحت الحمراء FT-IR .
- 2- جهاز تحليل بالأشعة السينية المنعرجة X-ray diffraction .
- 3- جهاز تحليل بالأشعة فوق البنفسجية uv-vis (spectrophotometer) .
- 4- جهاز BET (Micromeritics Gemini 3) .
- 5- جهاز TEM (Transmission electron microscopy) .
- 6- فرن ترميد (Carbolite) .

3.2 تحضير الحفاز:

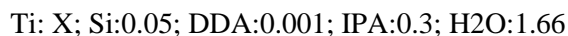
حضرت سلسلة من الحفاز Ti-HMS بطريقة sol-gel، وبكميات مختلفة من التيتانيوم Ti المضافة ونسب مولية متغيرة من المقدار % Ti/Si وفق الآلية الآتية:

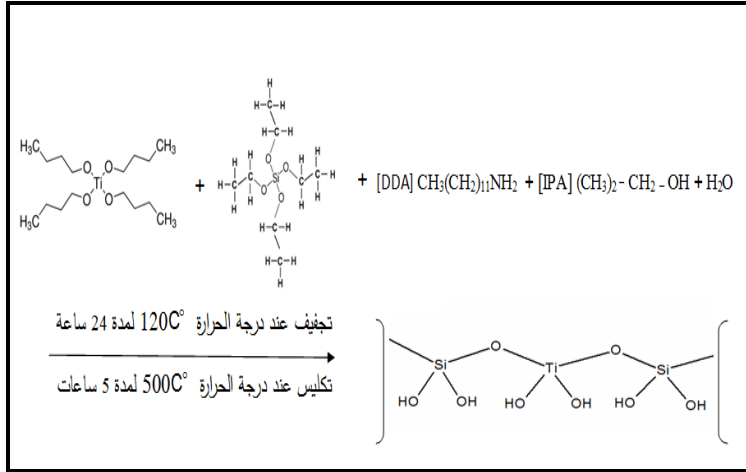
أعدّ محلولان A، B إذ أعدّ المحلول الأول A، وذلك عن طريق إضافة حمض كلور الماء HCl إلى مزيج يتألف من [0.3gr) من (DDA) dodecylamine((30gr) من الماء H₂O] مع التحريك الجيد في أثناء عملية الإضافة [7][6][3].

أما المحلول الثاني B فحضّر وذلك عن طريق إضافة (11.8 gr) من (TEOS) Tetra butyl (TboT) إلى مزيج يتألف من [X gr) من (ortho TiTanat) (18gr) من IPA] مع التحريك الجيد في أثناء عملية الإضافة.

وبعد ذلك يضاف المحلول A إلى المحلول B ويحرك المحلول الناتج تحريكاً جيداً مدة 24 ساعة، وتجرى عملية تصفية وتنقية للمحلول الناتج، وفي النهاية تجرى عملية تجفيف عند درجة الحرارة 120C° مدة 24 ساعات، وتكليس عند درجة الحرارة 500C° مدة 5 ساعات وبذلك نحصل على الناتج النهائي الذي هو الحفاز Ti-HMS [8][6].

حضّرت سلسلة مؤلفة من أربع عينات من الحفاز Ti-HMS تحوي كميات مختلفة من التيتانيوم Ti تراوح مجالها بين القيم [X=(0.5% - 11% - 13% - 50%) إذ X تمثل النسبة المولية المستخدمة من Ti مقسومة على النسبة المولية المستخدمة من السيليكون Si [Ti/Si%]، ويمكن تمثيل المعادلة المولية للعينات المحضرة من الحفاز Ti-HMS [11][10][8] بالشكل الآتي:



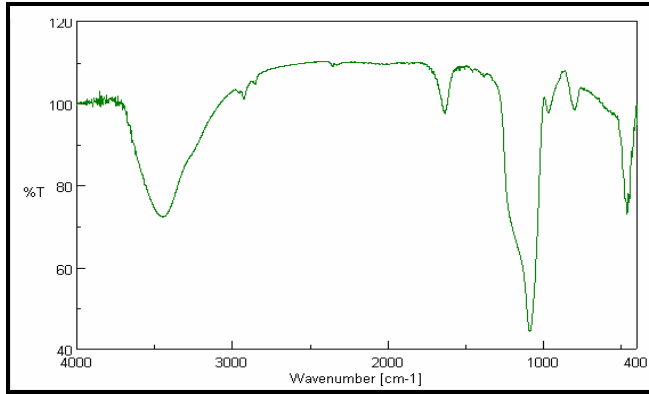


الشكل (1) يمثل معادلة التفاعل الكيميائي لتحضير الحفاز Ti-HMS

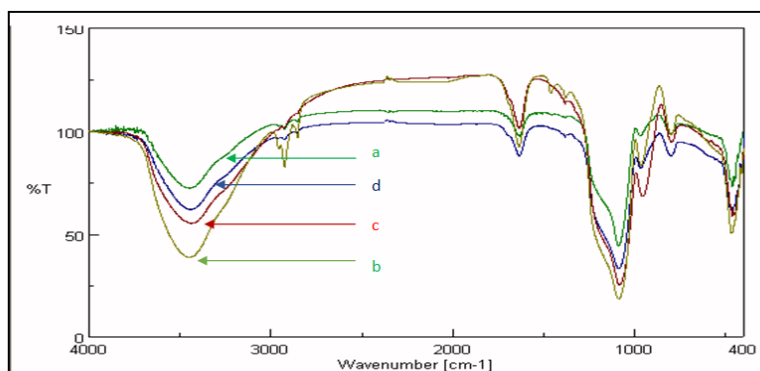
3 . نتائج العمل المخبري:

1.3 نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء IR:

وصّفت العينات المصنعة من الحفاز Ti-HMS جميعها المختلفة بكمية التيتانيوم المضافة Ti بمطيافية الأشعة تحت الحمراء IR وحصلنا على النتائج الآتية:



الشكل (2) تحليل FT-IR للعينة HMS



الشكل (3) تحليل FT-IR لعينات الحفاز (b)= Ti-HMS 11%,(c)=Ti-HMS 13%
(a)=Ti-HMS 0.5%, (d)=Ti-HMS 50%,

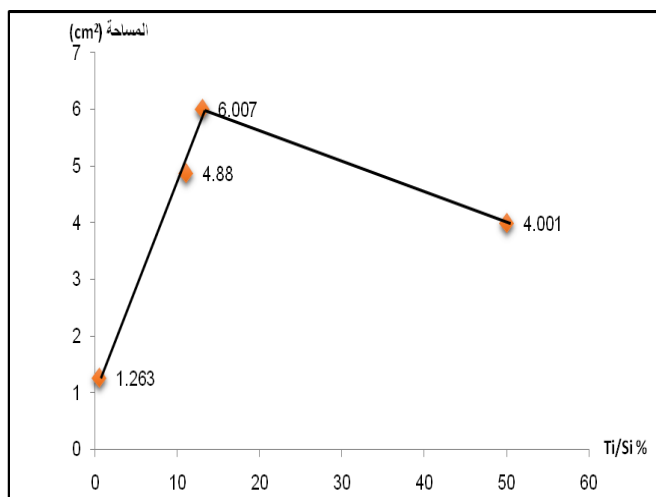
حيث تشير نتائج الطيف لعينات الحفاز Ti-HMS جميعها المحضرة الى الحصول على عصابة الامتصاص المميزة لسيليكات التيتانيوم عند قيمة تراوح ما بين - [967 cm^{-1} 955 cm^{-1}]، وتنسب إلى اهتزاز تشوهي للروابط بين الذرات [Si-O-Ti]^{[12][13]}، والحصول على عصابة امتصاص لـ HMS عند القيمة [971 cm^{-1}] وتنسب إلى اهتزاز تشوهي للروابط بين ذرات [Si-O-Si]^{[13][14]} H⁻ نلاحظ أنّ إدخال أيون التيتانيوم Ti^{+4} في البنية الشبكية لـ HMS يؤدي إلى تناقص في قيمة العدد الموجي يصل حتى القيمة [955 cm^{-1}] في العينة Ti-HMS(50%)، كما تظهر النتائج عصابة امتصاص عند القيمة [802 cm^{-1}] تعود إلى اهتزاز امتطاط للروابط بين الذرات [Si-O-Si] التي تكون قيمتها مرتفعة في حالة الـ HMS عنه في حالة الحفاز Ti-HMS، وعصابة امتصاص واسعة النطاق في مجال الزمر الهيدروكسيلية تمتد من [3300 cm^{-1}] إلى [3700 cm^{-1}] للعينات جميعها المصنعة من الحفاز، إذ إن مركز هذه العصابة عند القيمة [3446 cm^{-1}] لعينة HMS مع انخفاض في قيمة العدد الموجي في عينات الحفاز، وتنسب هذه العصابة إلى اهتزاز الروابط بين الذرات [Si-O-H]، ويعزى هذا

الانخفاض في قيمة العدد الموجي إلى وجود عدد أقل من الروابط الهيدروجينية في عينات الحفاز Ti-HMS بسبب وجود عدد أكبر من المواقع المشوهة في البنية الشبكية لـ HMS نتيجة إدخال عدد أكبر من أيون التيتانيوم Ti^{+4} ، وهذا ما يتوافق مع النتائج في الدراسات الآتية: [7][12][13][14][15].

لمعرفة مدى تأثير كمية التيتانيوم المضافة في بنية الحفاز تحسب مساحة عصابة الامتصاص المميزة لعينات الحفاز Ti-HMS جميعها المصنعة، وينظم جدول يوضح التغير الحاصل في قيم مساحة عصابة الامتصاص مع الزيادة في كمية التيتانيوم التي تمثلها النسبة [Ti/Si%] ويرسم منحنى بياني يوضح هذا التغير:

الجدول رقم (1)

قيمة المساحة	النسبة [Ti/Si%]
1.263	0.5%
4.88	11%
6.007	13%
4.001	50%



الشكل رقم (4)

من خلال الجدول نلاحظ زيادة خطية تدريجية في قيمة المساحة عند إضافة أيون التيتانيوم Ti^{+4} في بنية الـ HMS حتى النسبة [Ti/Si=13%]، ثم تنخفض قيمة مساحة عصابة الامتصاص مع زيادة كمية التيتانيوم المضافة كما في العينة Ti-HMS(50%) وفق الترتيب الآتي:

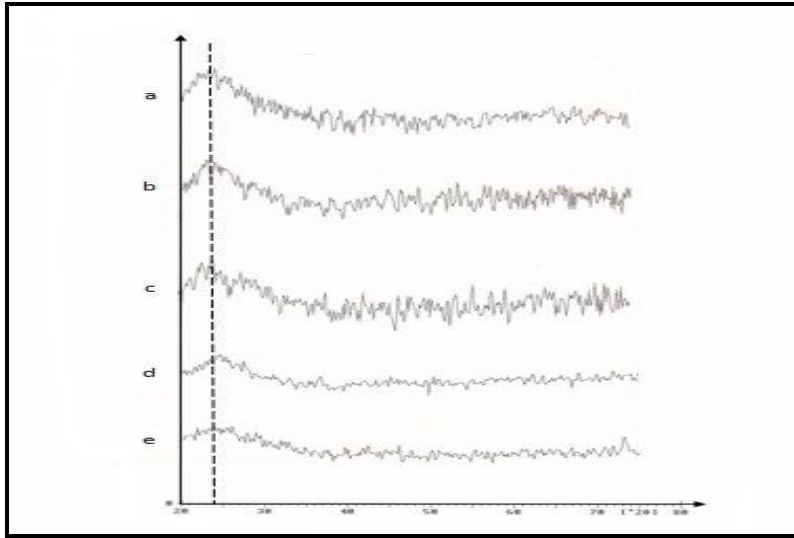
$$Ti-HMS (0.5\%) < Ti-HMS (50\%) < Ti-HMS(11\%) < Ti-HMS(13\%)$$

ويعزى ذلك الانخفاض في قيمة المساحة إلى التشوه الناشئ في البنية الشبكية للحفاز نتيجة التحميل الزائد للتيتانيوم Ti ضمن شبكة الـ HMS.

2.3 نتائج تحليل مطيافية الأشعة السينية المنعرجة X. R. D:

يبين الشكل (5) نتائج تحليل العينات المحضرة من الحفاز Ti-HMS باستخدام مطيافية الأشعة السينية X-ray إذ تظهر مطيافية أشعة X-ray حيوداً عند قيم زاوية منخفضة تنسب إلى البنية البلورية السداسية لـ HMS، كما وصفها pinnavaia في دراسته، والتي تعزى للتناظر السداسي قصير المدى مع قطر المسام [16][8][7].

من الشكل (5) نلاحظ بعض الاختلاف بقمم الحبيد الناتجة لعينات الحفاز المحضرة [Ti-HMS 0.5%, Ti-HMS 13%, Ti-HMS 50%]، إذ مع زيادة كمية التيتانيوم Ti المضافة نلاحظ انخفاضاً في حدة القمة بالمقارنة بقيمة الـ HMS حيث إن شدة القمة تتنخفض وتصبح أوسع مما يوحي إلى أن الشبكة البلورية المتوسطة المسام للحفاز Ti-HMS تصبح أقل قدرة على إدخال أيون التيتانيوم Ti^{+4} ضمن الشبكة البلورية لـ HMS، ويفسر الانخفاض في حدة القمة نتيجة زيادة امتصاص الأشعة السينية من قبل أيون التيتانيوم Ti^{+4} أما التوسع في عرض القمة فيعزى إلى التوسع الحاصل في الشبكة نتيجة إضافة أيون التيتانيوم Ti^{+4} [3][14][15][17].



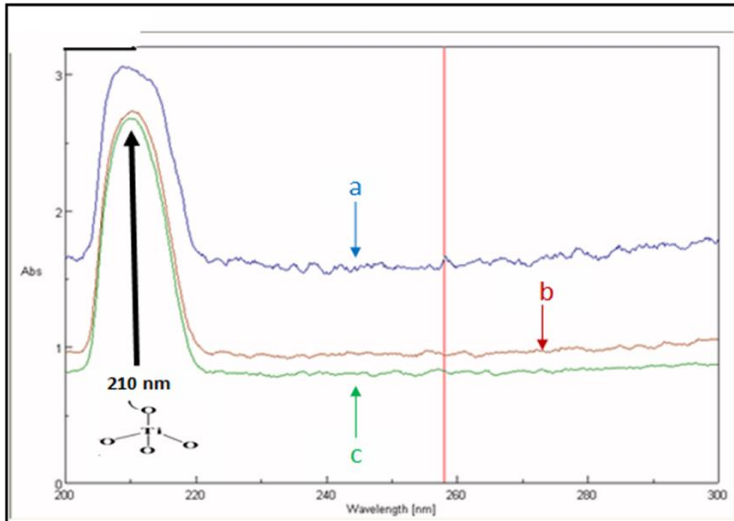
الشكل (5) طيف الأشعة السينية X. R. D لعينات الحفاز:

(a)=HMS,(b)=Ti-HMS0.5%,(C)=Ti-HMS11%,(d)=Ti-HMS13%,(e)=Ti-HMS 50%

كما لم تلاحظ أي قمة تعود لأكسيد التيتانيوم TiO_2 ضمن الشبكة البلورية المسامية للسيليكا ومن ثم نلاحظ نجاح عملية إدخال أيون التيتانيوم Ti^{+4} ضمن الشبكة البلورية لـ HMS [7].

3.3 نتائج تحليل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية uv-vis:

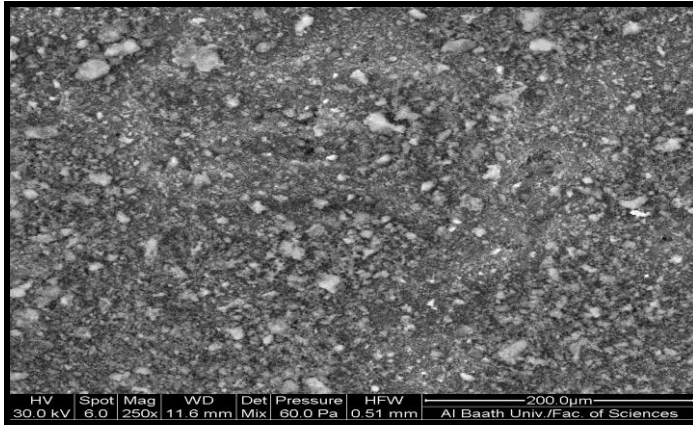
أجري تحليل مطيافية uv-vis للعينات جميعها المصنعة من الحفاز Ti-HMS إذ تظهر نتائج التحليل في الشكل (6) أن الأطياف الالكترونية جميعها لعينات الحفاز Ti-HMS تبدي عصابة امتصاص لطول الموجة عند القيمة [210nm] [19][18]، التي تعزى إلى انتقال إلكترون تكافؤي من ذرة الأكسجين إلى ذرة التيتانيوم وتشكيل روابط بينها للحصول على بنية بلورية رباعية السطوح تتوضع فيها أيونات التيتانيوم Ti^{+4} في مواقع معزولة، وهذا ما يشير إلى نجاح عملية إدخال التيتانيوم Ti في مواقع معزولة داخل البنية البلورية لـ HMS [20][10].



الشكل (6) تحليل uv-vis لعينات الحفاز (b)= Ti-HMS 13%,(c)=Ti-HMS 50%
(a)=Ti-HMS 0.5%,

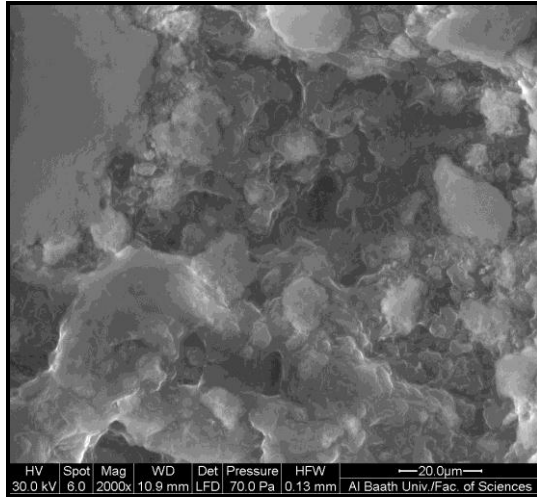
4.3 نتائج تحليل المجهر الالكتروني TEM:

توضّح الصورة TEM كما هو مبين في الشكل (7) عند التقريب 250 ضعفاً الثقوب المسامية في شبكة الحفاز Ti-HMS إذ نلاحظ مسامات شبيهة بتلك المسامات النموذجية للحفاز Ti-HMS الواردة في الدراسات الآتية: [7] [15] [17].



الشكل (7) يوضّح صور TEM لعينة الحفاز Ti-HMS

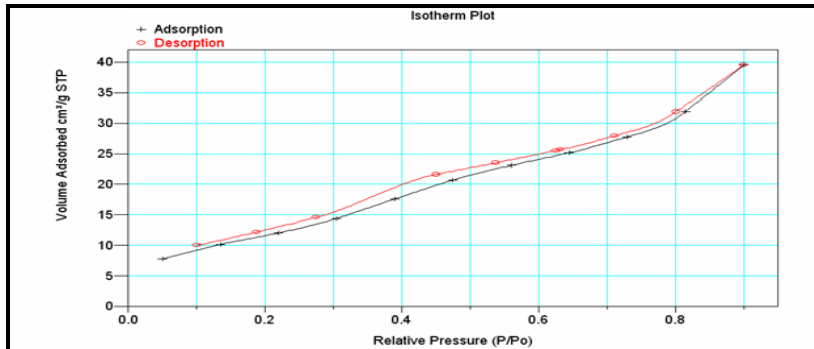
مع الحصول على قنوات في الشبكة البلورية ذات شكل أسطواني ومسامات ذات أحجام موحدة وتوزع متجانس للمسامات على كامل سطح الحفاز عند التقريب 2000 ضعف كما في الشكل (8).



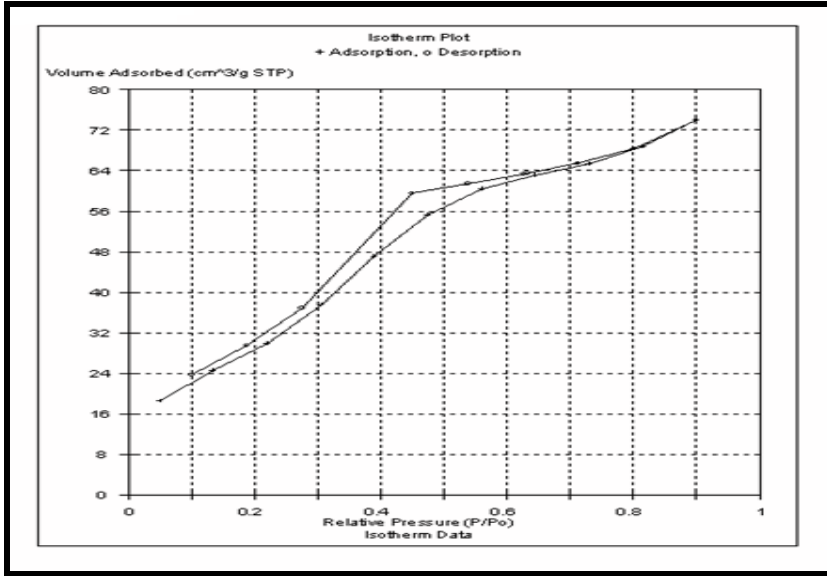
الشكل (8) يوضح صور TEM لعينة الحفاز Ti-HMS

5.3 امتزاز النروجين N_2 Adsorption of Nitrogen N_2 :

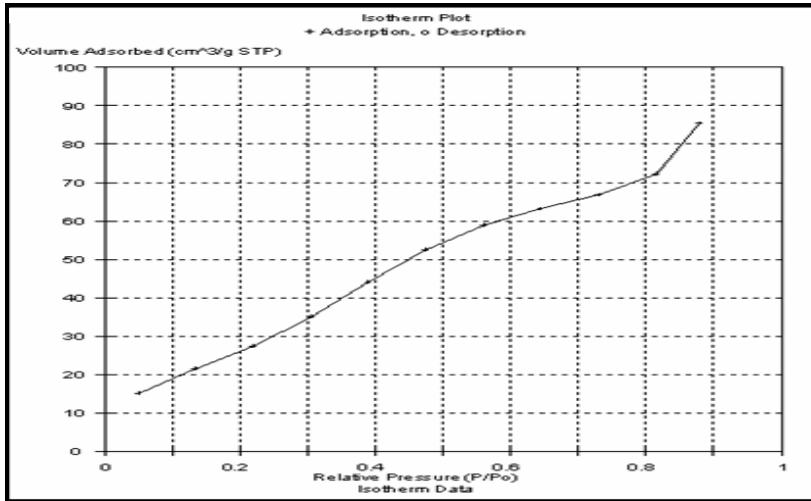
تعدّ تقنية الامتزاز الفيزيائي لغاز النروجين N_2 من أهم التقنيات المتبعة لتحديد الخصائص السطحية والهيكلية للحفازات بشكل عام وللحفازات من النمط المتوسط المسام [10nm - 2nm] بشكل خاص، وفيما يأتي نعرض المنحنيات الناتجة عن امتزاز النروجين N_2 لعينة الحفاز Ti-HMS-0.5% [21][22].



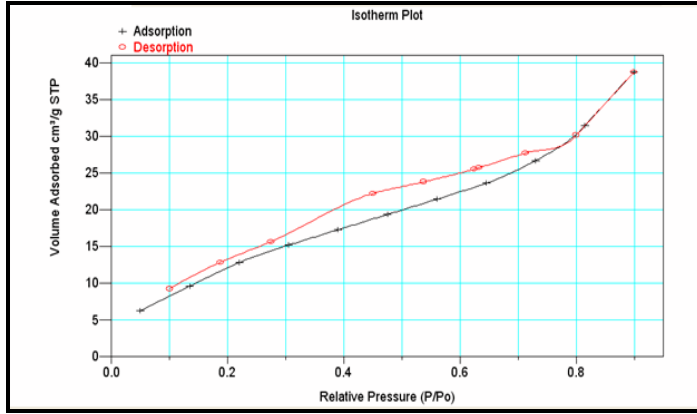
الشكل (9) منحني الامتزاز والمج لغاز النروجين للعينة % $Ti-HMS0.5$.



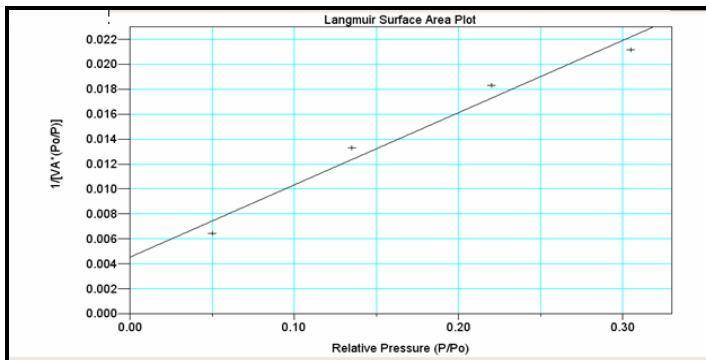
الشكل (10) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين للعيبة % *Ti-HMS11*



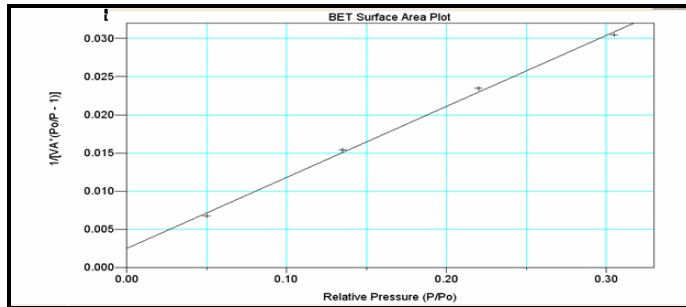
الشكل (11) منحنى الامتزاز لغاز النتروجين للعيبة % *Ti-HMS13*



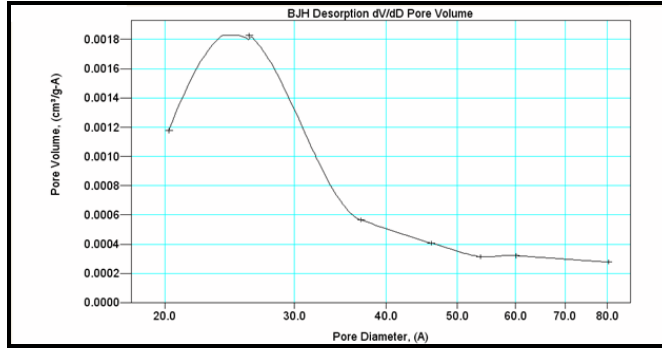
الشكل (12) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين للعينة % Ti-HMS50



الشكل (13) تطبيق معادلة لانغميور لامتزاز النتروجين على العينة % Ti-HMS0.5



الشكل (14) تطبيق معادلة BET لامتزاز النتروجين على العينة % Ti-HMS0.5



الشكل (15) توزيع حجم المسامات بحسب الأقطار في حال الامتزاز على Ti-HMS0.5%

من الشكل (9) نلاحظ أنّ هذا النوع من منحنيات متساوي درجة الامتزاز ينتمي إلى النمط الرابع (IV) وفقاً لتصنيف (IUPAC)، إذ إن هذا النمط يؤكد الحصول على بنية هيكلية سطحية متوسطة ذات مسامات أسطوانية الشكل، وهذا ما يشير إلى أن العينات التي صنّعت من الحفاز Ti-HMS تملك بنية مسامية متجانسة وموحدة [12][18][21].

تظهر نتائج متساوي درجة الامتزاز للعينات المصنعة من الحفاز Ti-HMS الحصول على قفزين في قيمة الضغط الجزئي يتخللهما تباطؤ في قيمة الضغط الجزئي، ومن ثمّ يمكن ملاحظة ثلاث مراحل يمر بها منحنى متساوي درجة الامتزاز للحفاز Ti-HMS هي:

- 1- زيادة بطيئة في امتزاز غاز النيتروجين N₂ لدى الضغوط النسبية المنخفضة التي تقابل تشكل طبقة (أحادية أو متعددة) على جدران المسام [12][18].
- 2- قفزة حادة عند قيم الضغوط النسبية المتوسطة تدل على عملية التكاثر الشعري للمسامات من النمط المتوسط [12][18].
- 3- قفزة طفيفة عند الضغوط النسبية العالية والموافقة لامتزاز متعدد الطبقات على السطح الخارجي، على سبيل المثال يظهر منحنى متساوي درجة الامتزاز للعيّنة

المصنعة من الحفاز (0.5%) Ti-HMS قفرتين في الضغوط الجزئية عند القيم [0.31-0.81] تتخللهما مرحلة تباطؤ في قيم الضغط الجزئي^{[12][18]}. كما أنه من خلال إجراء تحليل امتزاز غاز النتروجين N2 يمكن الحصول على بيانات توضّح الخصائص السطحية والهيكلية لعينات الحفاز Ti-HMS المصنعة التي ترتّب وفقاً للجدول الآتي:

الجدول رقم (2) نتائج قياس السطح النوعي باستخدام جهاز الـ BET

Ti-HMS50%	Ti-HMS13%	Ti-HMS11%	Ti-HMS0.5%	عينات الحفاز
51.8906	116.003	91.4635	45.5464	المساحة السطحية بحسب BET (m ² /g)
94.1929	206.3802	199.3597	75.2215	المساحة السطحية بحسب لانغيمور (m ² /g)
35.9354	53.325	46.101	33.6471	متوسط قطر المسام (A°)
35.6237	43.5718	40.3202	5.999	مساحة المسام الدقيقة (m ² /g)
0.041078	0.06736	0.047477	0.058003	متوسط حجم المسام وفق BJH (cm ³ /g)

من خلال الجدول نلاحظ زيادة تدريجية في قيمة مساحة السطح النوعي S_{BET} ومساحة السطح وفقاً للانغيمور S_{LIn} عند ادخال أيون Ti^{+4} في بنية الـ HMS حتى النسبة [Ti/Si = 13%]، ثم تنخفض قيمة مساحة السطح النوعي S_{BET} ومساحة السطح وفق لانغيمور مع زيادة كمية التيتانيوم المضافة، كما في العينة Ti-HMS (50%) وترتّب عينات الحفاز وفق ما يأتي:

Ti-HMS (0.5%) < Ti-HMS(50%) < Ti-HMS(11%) < Ti-HMS (13%)
وهذا ما يتوافق مع النتائج التي تم الحصول عليها من تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR.

أما قطر المسام (d) فنلاحظ من الجدول زيادة تدريجية أيضاً [Ti/Si = 13%]، ثم تعود قيمة قطر المسام للانخفاض مع زيادة كمية التيتانيوم Ti المضافة، كما في

العينة (50% Ti-HMS)، إذ إن هذا السلوك لأقطار المسام يتوافق مع الضغط الجزئي الذي تبدأ عنده عملية التكاثف الشعري، وعليه فإن قيم أقطار المسامات لعينات الحفاز Ti-HMS جميعها المصنعة من مرتبة الأنغستروم A° وتراوح قيمها بين $[33.6 A^\circ - 53.3 A^\circ]$ ، أي أنّ قيمة أقطار المسامات تنتمي إلى النمط المتوسط المسام وهذا ما يتوافق مع الدراسات الآتية: [7][12][16][18][23][24].

كما نلاحظ من خلال النتائج توزعاً حجمياً متجانساً ومتقارباً للمسامات في العينات المصنعة جميعها وهذا ما يتوافق مع النتائج التي تم الحصول عليها في تحليل TEM. ومن ثم نستنتج من ذلك أن إضافة أيون التيتانيوم Ti^{+4} يؤدي إلى تغير في الخصائص السطحية للحفاز من سطح نوعي وقطر مسام ضمن المجال [Ti-HMS(0.5%)- Ti-HMS(13%)] وبشكل خطي، ثم تصبح العلاقة عكسية، ويعزى ذلك إلى التشوه الناشئ في البنية السطحية للحفاز المصنوع نتيجة التحميل الزائد لأيون التيتانيوم Ti^{+4} ضمن شبكة الـ HMS كما في العينة Ti- [12][15][17] HMS(50%).

4. الاستنتاجات:

- 1- حضّر بنجاح الحفاز Ti-HMS بطريقة sol-gel، وينسب مولية مختلفة من المقدار % Ti/Si [0.5% - 11% - 13% - 50%].
 - 2 - بيّنت الدراسة الطيفية باستخدام FT-IR وجود عصابة الامتصاص المميزة للحفاز Ti-HMS عند قيمة تراوح بين القيم $[955 cm^{-1} - 967 cm^{-1}]$ ، وحسبت مساحة هذه العصابة لمعرفة مدى تأثير كمية التيتانيوم Ti المضافة، إذ لاحظنا زيادة تدريجية في قيمة المساحة حتى النسبة [Ti/Si=13%]، ثم تتخفص قيمة المساحة مع زيادة كمية التيتانيوم المضافة وربّبت العينات تبعاً لزيادة قيمة المساحة:
- . Ti-HMS(0.5%) < Ti-HMS(50%) < Ti-HMS(11%) < Ti-HMS(13%)

- 3- بيّنت نتائج توصيف عينات الحفاز بمطيافية الأشعة السينية X Ray الحفاز على الخصائص الهيكلية المميزة للـ HMS عند إضافة التيتانيوم من دون أن يحدث تغيرات كبيرة في قيمة عصابة الامتصاص.
- 4- وصّفت عينات الحفاز بنجاح بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية uv-vis وحصلنا على عصابة امتصاص لطول الموجة عند القيمة [210nm]، وبمطيافية TEM إذ تم التأكد من توزع متجانس للمسامات على كامل سطح الحفاز.
- 5- من دراسة امتزاز النتروجين N₂ لعينات الحفاز Ti-HMS تبين أن منحنيات متساوي درجة الامتزاز جميعها تنتمي إلى النمط الرابع (IV)، ولوحظت زيادة تدريجية في قيمة مساحة السطح النوعي S_{BET} وقطر المسام d عند إدخال أيون Ti^{+4} في بنية الـ HMS حتى النسبة [Ti/Si = 13%]، ثم انخفضت قيمة مساحة السطح النوعي مع زيادة كمية التيتانيوم المضافة.
- 6- أجريت تجارب أولية بكميات كيفية لدراسة الفعالية الحفزية لعينات الحفاز Ti-HMS المحضرة على تفاعل الأكسدة الانتقائية لمركب الفينول، وكانت استجابة العينات المحضرة من الحفاز جميعها جيدة، وسيجري التوسع في دراسة الفعالية الحفزية للحفاز Ti-HMS في البحوث القادمة.

كلمة شكر: نشكر الدكتورة لبنى الحمود لقيامها بإجراء القياسات السطحية على جهاز قياس السطح النوعي وللنصائح والخبرة التي قدمتها في هذا المجال .

:المراجع References

1. Feng-Shou Xiao, Yu Han, Yi Yu, Xiangju Meng, Miao Yang, and Shuo Wu; 2002. Hydrothermally Stable Ordered Mesoporous Titanosilicates with Highly Active Catalytic Site, Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China.
2. Jang S. H., M. J. Kim, J. R. Ko, and W. S. Ahn; 2005. Catalytic Properties of Ti-HMS with High Titanium Loadings, Bull. Korean Chem, Vol. 26, No. 8, pp.1214-1218.
3. Wenzhong Zhang, Michael Fro1ba, Jialiang Wang, Peter T. Tanev Joe Wong, and Thomas J. Pinnavaia; 1996. Mesoporous Titan silicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic (S+I-, S+X-I+) and Neutral (S⁰I⁰) Assembly Pathways: A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations, J. Am. Chem, vol. 118, 9164-9171.
4. YU Wei-hua, ZHOU Chun-hui, NI Zhe-ming and GE Zhong-hua; 2006. Enhancing Isolated Ti (W) Framework Sites in HMS, CHEM. RES. CHINESE, vol. 23(2), pp.127-130.
5. Young-Woong Suh, Nam-Kyung Kim, Wha-Seung Ahn, Hyun-Ku Rhee; 2003. One-pot synthesis of campholenic aldehyde from pinene over Ti-HMS catalyst II: effects of reaction conditions, Journal of Molecular Catalysis, Chemical vol. 198, pp. 309-316.
6. R. M. Mohamed and Elham S. Aazam; 2011. Characterization and Catalytic Properties of Nano-Sized Au Metal Catalyst on Titanium Containing High Mesoporous Silica (Ti-HMS) Synthesized by Photo-Assisted Mesoporous Silica (Ti-HMS) Synthesized by Photo-Assisted Deposition and Impregnation Methods, International Journal of Photoenergy, Vol 10.1155.ID 137328, pp.1- 7.
7. K. Soni, P.E. Boahene, K. Chandra Moulia, A.K. Dalaia and J. Adjaye; 2011. Applied Catalysis A, vol 398, pp.27-36.
8. Dongmei Li, Jinlong Zhang and Masakazu Anpo ; Study on the fluorescence properties of benzopyrylium salt in Ti-HMS, 2004. Dyes and Pigments, vol 63, pp. 71-76

11. P. Ratnasamy, D. Srinivas and H. Knozinger; 2004. Active Sites and Reactive
12. Intermediates in Titanium Silicate Molecular Sieves, National Chemical Laboratory, vol 48, pp. 1–169.
13. Yangbin Zhuang, Hai-Yan Song, Gang Li b and Yi-Jun Xu ; 2010. Ti-HMS as a single-site photo catalyst for the gas-phase degradation of benzene, Materials Letters, vol 64, pp. 2491–2493.
14. R.M. Mohamed, A.M. El-Toni, F.A. Harraz and I.A. Ibrahim , 2010. Journal of Environmental Science and Engineering, Vol 4, No.7 , pp.37- 40.
15. Boahene P.E., K. Soni, A.K. Dalai and J. Adjayeb;2011. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-modified HMS supports using Ni/HPMo catalysts, Applied Catalysis B, vol 101, pp. 294–305 .
16. Zaihui Fu, Dulin Yin, Qingji Xie, Wei Zhao Aixia Lv, Donghong Yin, Youzhi Xu and Luxi Zhang; 2004. Ti complexes assembled HMS as effective catalysts for epoxidation of alkene, Journal of Molecular Catalysis A, vol 208 ,pp.159–166.:
17. B. Malinowska, J. Walendziewski, D. Robert, J.V. Weber b and M. Stolarski; 2003. The study of photocatalytic activities of titania and titania–silica aerogels, Applied Catalysis B, vol 46, pp. 441–451.
18. Changzi Jin, Gang Li, Xiangsheng Wang, Yun Wang, Lixia Zhao and Dewei Sun; 2008. A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization, Microporous and Mesoporous Materials, vol 111, pp. 236–242.
19. T.A. Zepeda a,b, T. Halachev, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes d and J.L.G. Fierro; 2006. Hydro desulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts, Catalysis Communications, vol 7 , pp. 33–41.
20. Feichuan Zhao, Gang Li , Xiaoxing Wang Dewei Sun and Changzi Jin; 2010. Loading and release of ibuprofen on mesoporous molecular sieve Ti-HMS, J Porous Mater, vol 17, pp. 629–634.

21. T. A. Zepeda, J. L. G. Fierro, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G. A. Fuentes| and
22. T. Halachev; 2005. Synthesis and Characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS
23. Oxide Materials with Varying Ti Content, Chem. Mater, vol 17, pp.4062-4073.
24. Xue Feng Li, Huan Xin Gao, Guo Jie Jin, Lin Ding, Lu Chen, Hong Yun Yang b, Xin He and Qing Ling Chen; 2007. Characterization of silylated Ti-grafted HMS catalyst and its excellent epoxidation performance, Chinese Chemical Letters, vol 18 pp. 591-594 .
25. Jinlong Zhang, Madoka Minagawa, Masaya Matsuoka, Hiromi Yamashita and Masakazu Anpo; 2000. Photocatalytic decomposition of NO on Ti-HMS mesoporous zeolite catalysts, Catalysis Letters, vol 66 , pp. 241-243.
26. Yanyong Liu, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba and Naoki Mimura; 2006. Syntheses of Ti- and Al-containing hexagonal mesoporous silicas for gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen, Applied Catalysis A, vol 309 , pp.91-105.
27. R.S. Ara'ujo, D.C.S. Azevedo, E. Rodr'iguez-Castell'on A. Jimenez-Lopez and C.L. Cavalcante Jr ; 2008, Al and Ti-containing mesoporous molecular sieves: Synthesis characterization and redox activity in the anthracene oxidation
28. Oxana A. Kholdeeva, Alexander Yu. Derevyankin, Alexander N. Shmakov
29. Nataliya, N. Trukhan, Eugeni A. Paukshtis, Alain Tuel and Vyacheslav N. Romannikov; 2000. Alkene and thioether oxidations with H₂O₂ over Ti-containing mesoporous mesophase catalysts, Journal of Molecular Catalysis A, vol 158 ,pp. 417-421.
30. T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev; 2006. Effect of Ti on the catalytic properties of CoMo/Ti(x)-HMS catalysts in the reaction of hydro desulfurization of 4-ethyl-6-methyl dibenzothiophene, Journal of Catalysis, vol 242 ,pp.254-269 .