دراسة بعض الخواص الفيزيوكيميائية لجملة الأكسيد المشترك ألومينا/موليبدينا

احمد بكار, مضر العكلة*

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب الحرة

***طالب دراسات عليا (دكتوراه)**

الملخص

دُرســـت التأثيرات الحرارية في العينات الأصـــلية للجملة ألومينا/موليبدينا والمحضـــرة بالمزج الميكانيكي، باســـتخدام التحليل الحراري التفاضـــلي والتحليل الوزني الحراري **TG-DTA**، حيث أظهر التحليل وجود عدّة قمم ماصة للحرارة تعود إلى انصهار الموليبدينا ومواليبدات الألمنيوم، $Al_2(MoO_4)_3$، كما ظهرت بعض القمم الناشرة للحرارة.

كما تمّ تحديد الأطوار البلورية المتشكلة في العينات المكلسة عند الدرجة 800°C من تحليل أطياف انعراج الأشـــعة الســـينية **XRD**، حيث أظهر التحليل خطوط انعراج مميزة لـــــ η-Al_2O_3 وβ وθ في الأكسـيد النقي، في حين أبدت أطياف انعراج الأشـعة الســـينية لباقي العينات خطوط جديدة توافق تشـــكل طور جديد من موليبدات الألمنيوم، $Al_2(MoO_4)_3$.

أظهرت أطياف الأشـعة تحت الحمراء **IR** حزماً مميزةً للحركات الاهتزازية للزمر الوظيفية $Mo^{VI}=O$ الطرفية و**Mo-O-M** الجســـرية وبعض الزمر الأخرى. أوضـــحت أطياف **IR** للبيريدين الممتز على العينات المكلسة عند الدرجة 650°C وجود مراكز لويس وبراونشتد الحمضية.

1- مقدمة:

تتمتع أكاســـيد المعادن الانتقالية النقية أو المحملة على بعض الأكاســـيد أو في الأكاسيد المشتركة بأهمية صـناعية كبيرة وخاصـةً في التفاعلات الحفزية غير المتجانسـة التي تقوم على تفاعلات حمض- أساس وتفاعلات الأكسدة والإرجاع [1].

يُعد أكسيد الموليبدن من الأكاسيد المهمة نظراً لفعاليته العالية في تفاعلات نزع الهيدروجين من الألكانات [2]، وحيث أنه يستطيع تنشيط الروابط **C-H** وتحفيز الأكسدة الجزئية وتكمن فعاليته الحفزية العالية في حالات الأكسدة المختلفة التي يمكن أن يتواجد فيها الموليبدن **(+6, +5, +4)** والقدرة على تغيير ترتيب ذرات الأوكسجين [3]، حيث يلعب اختلاف ترتيب ذرات الأوكسجين على سطح الموليبدينا دوراً أساسياً في تفاعلات الأكسدة الحفزية.

عند تحميل الموليبدينا **16wt%** على الحامل **γ-Al_2O_3** بطريقة التشريب الرطب باستعمال محلول هبتا موليبدات الأمونيوم **$[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$** ثم التجفيف عند الدرجة **110°C** ليلة كاملة والتكليس عند الدرجة **550°C** لمدة ست ساعات، وجد أنّ الموليبدينا تنتشر بنعومة على سطح الألومينا [4-5]، وعند دراسة **pH** التحميل عند القيمتين **pH=6** و**pH=10** وُجد أنّ سعة انتشار **MoO_3** على سطح **γ-Al_2O_3** لم تتغير، بينما سعة انتشار المولبيدات فتكون أقل عند **pH=6** [6].

عند تحضير الحفاز **$20wt\%MoO_3/Al_2O_3$** بطريقة تحميل **γ-Al_2O_3** بمحلول هبتا موليبدات الأمونيوم والتكليس عند الدرجة **650°C** وجد أنّ المساحة السطحية للحفاز تبلغ $124m^2/g$، وبينت أطياف **XRD** وجود **γ-Al_2O_3** وقمم ضعيفة لموليبدات الألمنيوم ويعزي ضعف هذه القمم إلى أنّ معظم المولبدينا ينتشر على سطح الألومينا بشكل أنواع **MoO_x** وجزء صغير فقط يتفاعل مع **Al_2O_3** لتشكيل بلورات موليبدات الألمنيوم [7].

أثبتت الدراسة [8] التي تمت على الحفاز ألومينا/موليبدينا المحضر بمعالجة كتلة معلومة من مسحوق الألومنيا الصلب المنعم مع كمية ثابتة من هبتا موليبدات الأمونيوم المذابة في أقل كمية من الماء المقطر لتعطي قواماً عجينياً، وبحيث يكون التركيب المولري **0.2** للمولبدينا في الجملة المدروسة ، ثم جففت العجينة عند الدرجة **120°C** وبعدئذ كلست لمدة خمس ساعات في الهواء عند الدرجات (300,500,750,1000)°C، بينت أطياف **XRD** للعينة المكلسة عند الدرجة 300°C وجود الطور الرئيسي **AlOOH** و**MoO_3** بكمية قليلة، في حين تبين أن العينات المكلسة عند الدرجة 500°C تحوي على الطور البلوري **MoO_3** و**γ-Al_2O_3** ضعيف التبلور جداً،

أماعند الدرجة **750ºC** فإنها تحوي الأطوار $Al_2(MoO_4)_3$ وκ-Al_2O_3، أمّا عند الدرجة **1000ºC** فيوجد الطور البلور α-Al_2O_3 مع تشكل محلول صلب Al_2O_3-MoO_3. تكون المساحة السطحية وحجم المسام الكلي أعظمياً عند الدرجة **500ºC** حيث يكون S_{BET}=133 m^2/g وV_P=0.172 ml/g على التوالي والتي تتناقص بشكل حاد إلى 16 m^2/g و0.020 ml/g عند الدرجة 750ºC.

بينت دراسة امتزاز البيريدين على γ-Al_2O_3 [9] بأن سطح γ-Al_2O_3 يحوي فقط مواقع لويس الحمضية على الرغم من وجود بعض الأدلة على وجود حمضية براونشتد إلا أنها ليست قوية بشكل كاف لبرتنة البيريدين[10].

بينت الدراسة الطيفية لامتزاز البيريدين على الحفازات ألومينا/موليبدينا وجود قمة عند $1448cm^{-1}$ تعود إلى مراكز لويس الحمضية، وقمة عند $1493cm^{-1}$ تعود إلى مراكز براونشتد ولويس الحمضية معاً، أمّا القمم عند$1577cm^{-1}$ و1598 و1616 فتعود إلى مراكز لويس الحمضية ولم تلاحظ أي قمة عند $1540cm^{-1}$ المميزة لمراكز براونشتد [11]، تعود مراكز لويس الحمضية الجديدة الناشئة بعد تحميل الموليبدينا إلى وجود شوارد Mo^{4+}، وبالتالي فإنّ إرجاع Mo^{6+} إلى Mo^{4+} ينقص حمضية براونشتد [9].

قام هيراكوليس [12] بدراسة تأثير الحامل في الحفازات ألومينا/موليبدينا على تفاعل نزع الهيدروجين المؤكسد من الايتان، وأثبتت النتائج أنّ الألومينا الحاملة تسهم في الأكسدة الرئيسية ونزع الهيدروجين المؤكسد من الايتان لتحويله إلى CO_x وفحم الكوك على التوالي، والذي يتم على مجموعات **OH–** ومراكز Al^{3+}-O^{2-} الحمضية، وعلى العكس من ذلك فإنّ تشكيل الاتيلن يبدو مقروناً بوجود مواقع أكسدة-إرجاع على أنواع MoO_x والتي تكون غير فعالة في أكسدة الأولفين إلى CO_x.

اختبر [13] حركية الاحتراق الحفزي لسخام الديزل على الحفاز Al_2O_3/MoO_3 **(15wt%)** وحفازات أخرى مثل أكاسيد الرصاص والكوبالت والفناديوم والنحاس وغيرها بتقنية التحليل الوزني الحراري عند درجات حرارة وتراكيز مختلفة لسخام الديزل، فوجدوا أنّ الاحتراق حركياً يكون من المرتبة الأولى وبطاقة تنشيطية

تراوحت بين **(139-163)kJ/mol**، فكان أكسيد الموليبدن الأفضل من بين جميع الحفازات المستخدمة حيث يعطي درجات حرارة احتراق منخفضة حوالي **500ºC** وانتقائية أعلى لـ **CO_2**، كما يقلل أيضاً من انتشار **CO** إلى الحد الأدنى، حيث تعزى فعالية حفازات الموليبدن إلى سهولة انتقالها إلى المرحلة الفعالة.

وحدد في بحث سابق خواص البنية النسيجية للجملة **Al_2O_3/MoO_3** ذات النسب المختلفة من **(0-30)wt%MoO_3** والمحضرة بمزج هلام الألومينا مع كمية مناسبة من هبتا موليبدات الأمونيوم عند **pH=7** والتكليس عند الدرجات **400-800ºC** وذلك من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة **77K** . ووجد أن المساحة السطحية النوعية وحجم المسام الكلي يكون أعظمياً عند الدرجة **650ºC** للألومينا والعينات الحاوية على **20wt%MoO_3>** وعند الدرجة **550ºC** للعينات الحاوية على **20wt%MoO_3≥**. تحوي الحفازات المحضرة على مسامية انتقالية ودقيقة للعينات الحاوية على **20wt%MoO_3≤** وعلى مسامية انتقالية للعينات الحاوية على **20wt%MoO_3>** [**14**].

2- هدف البحث وأهميته:

انصب الاهتمام في الفترة الأخيرة على تطوير حفازات الأكاسيد المشتركة والمحملة لاستخداماتها الواسعة في الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية من أجل كثير من التفاعلات الحفزية.

أُجريت في دراسة سابقة[**14**] تحضير جملة **Al_2O_3/MoO_3** بمزج هلام الألومينا مع محلول هبتا موليبدات الأمونيوم عند pH=6 بنسب مختلفة ودرسنا خواص البنية النسيجية وتغيراتها مع نسبة المكونات ودرجة المعالجة الحرارية، قمنا في هذا البحث بدراسة التأثيرات الحرارية الحادثة في العينات الأصلية باستخدام التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الوزني الحراري **TG-DTA**، وكذلك تحديد الأطوار البلورية المتشكلة نتيجة المعالجة الحرارية من تحليل أطياف انعراج الأشعة السينية **XRD**، وأخذ فكرة عن بعض الزمر الوظيفية الموجودة في الجملة من تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء **IR**، وكذلك معرفة نوع المراكز الحمضية المتشكلة من أطياف **IR** للبيريدين الممتز على الحفازات المحضرة.

3- العمل التجريبي:

3-1- تحضير الحفازات:

تم تحضـــير الحفاز Al_2O_3/MoO_3 بطريقة **Sol-gel** وذلك بالمزج الميكانيكي لهلام الألومينا مع محلول مولري من هبتا موليبدات الأمونيوم عند **pH=6** وجففت النواتج في فرن تجفيف عند الدرجة **120ºC**، كلـست الجمل المحضرة عند درجـات حرارة مختلفة **400,550,650,800ºC**. وعرضت طريقة التحضير المفصلة في بحث سابق [**14**].

3-2- التقنية المستخدمة:

3-2-1- التحليل الحراري التفاضلي والوزني الحراري (TG –DTA):

أنجز التحليل الحراري التفاضـــلي **DTA** والتحليل الوزني الحراري **TG** للعينات الأصـــلية في جو من الأرغون باســـتخدام جهاز تحليل حراري انتاج الشـــركة الفرنســـية **SETARAM** من نوع **LABSYS^{TM}TG–DTA** وبـاســـتخـدام جفنـات بلاتينيـة سـعة **100µl** وذلك بوزن **(50-70)mg** من العينة الأصـلية في الجفنة، وضـبطت درجة الحرارة على الجهاز ضمن المجال **(25-1000)ºC** وبمعدل تسخين **10ºC/min**.

3-2-2- التحليل باستخدام الأشعة السينية (XRD):

أنجز طيف انعراج الأشـعة السـينية لجميع العينات المكلسـة عند الدرجة **800ºC** باسـتخدام جهاز من نوع **Philips Diffractometer Type PW1830** وأشـعة CuK_α عند طول الموجة **Å 1.5418**=λ ومرشـح من النيكل، وتوتر **40 kV** وشـدة تيار **30 mA**. ومســـحت زاوية الانعراج 2θ في المجال **20-80ºC**، ثم قورنت قيم 2θ لقمم العينات مع البطاقات الدولية لمعرفة الأطوار البلورية المتشكلة.

3-2-3- تحليل الأشعة تحت الحمراء (IR):

أنجزت أطياف الأشعة تحت الحمراء **IR** لجميع العينات باستخدام جهاز بريطاني الصـــنع من نوع **BRUKER** موديل **Vector22**، وذلك بمزج كمية **0.1g** من العينة مع كمية من **KBr**، ثم تحضـــير فيلم رقيق عن طريق كبس المزيج الســـابق بمكبس من نوع **Specac** بريطاني الصنع.

3-2-4- تحديد نوع المراكز الحمضية:

حددت نوعية المراكز الحمضية السطحية، لويس وبرونشتد، للعينات المكلسة عند الدرجة **650°C** من أطياف **IR** للبيريدين الممتز على الحفاز، حيث فرغت العينات عند الدرجة **200°C** لمدة **3hrs** عند الضغط المخفف **10^{-4}Torr**، ثم نقعت في البيريدين الجاف لمدة أسبوع، وتم التخلص من البيريدين الزائد بالتجفيف عند الدرجة**120°C** لمدة **24hrs**.

مُزج **0.005g** من العينة مع **0.2g** من **KBr** وكبست في قرص قطره **13mm** ثم حدد طيف **IR** في المجال **(1400-1650)cm^{-1}** لتحديد مراكز لويس وبراونشتد [8].

4- النتائج والمناقشة:

4-1- التحليل الحراري التفاضلي والوزني الحراري (TG-DTA):

يبين الشكلان (1) و (2) منحنيات **TG-DTA**لجميع العينات الأصلية المحضرة.

يبدي منحني **TG-DTA** لعينة الألومينا النقية، الشكل (1)، عدّة تأثيرات ماصة للحرارة، حيث يظهر التأثير الحراري الأوّل في المجال **(80-170)°C** قمته عند **125°C** وترافق مع فاقد وزني **6.5%~** تعود إلى فقد ماء الرطوبة الممتز فيزيائياً، وتتبع بقمة ثانية في المجال **(190-240)°C** قمتها عند الدرجة **220°C** مترافقة مع فاقد وزني 10%~ تعود إلى خروج الماء الممتز كيميائياً، كما تظهر قمة حادة عند الدرجة 285°C مع فاقد وزني **14%~** تعود إلى تشكل **γ-AlOOH**، وتتبع أيضاً بقمة أخرى عند **330°C** مع فاقد وزني **20%~** تعود إلى فقد مجموعات **OH** واستكمال تحول الهيدروكسيدات إلى الأكسيد **γ-Al_2O_3**، كما يظهر تأثيران ماصان للحرارة في المجال **(650-800)°C** يعودان إلى تحول **γ-Al_2O_3** إلى أشكال مختلفة وأخيراً إلى **α-Al_2O_3** مع خروج مجموعات **OH** السطحية [15].

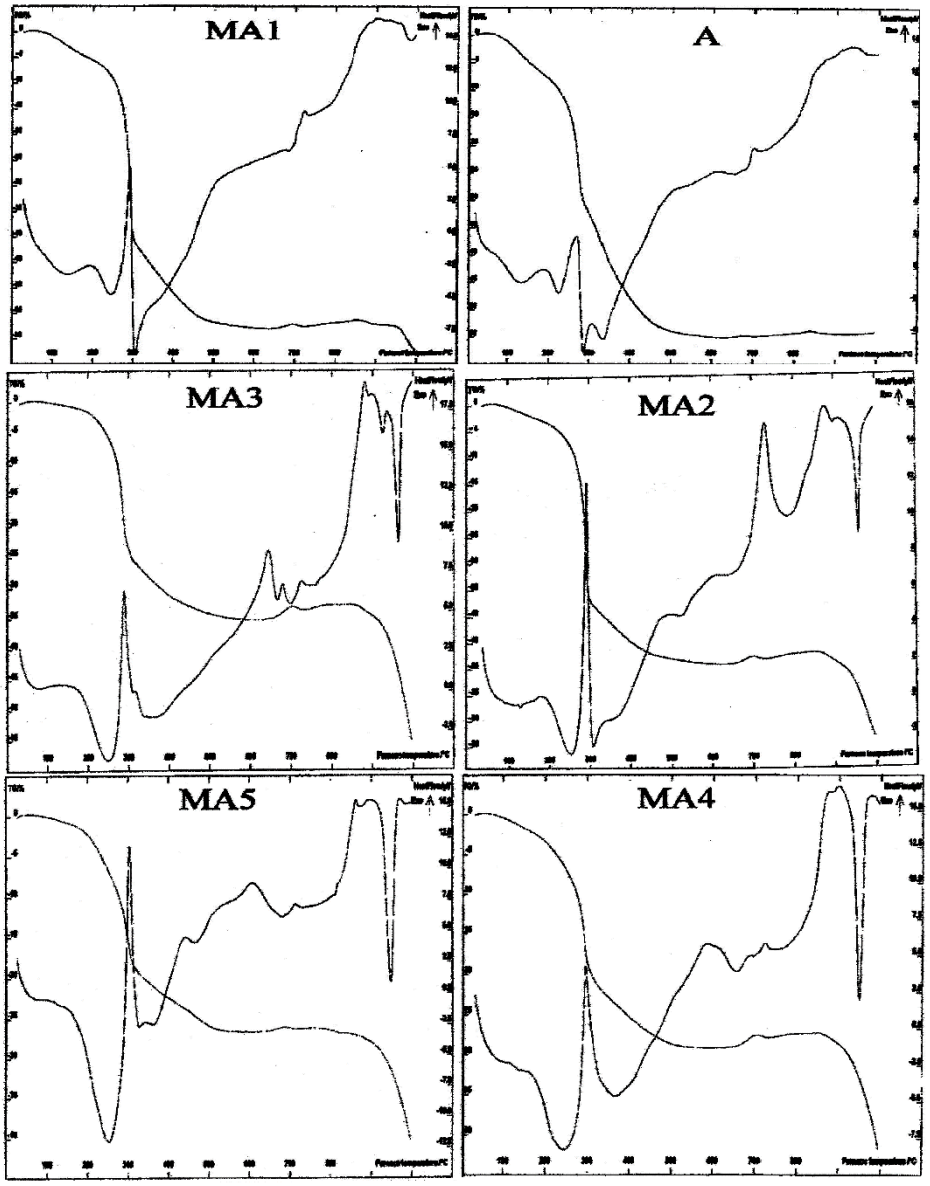
ويكون منحني **TG-DTA** للعينة **AM1**، الحاوية على **5wt%MoO_3** مشابهاً لحدٍّ كبيرٍ لعينة الألومينا مع ظهور قمة ناشرة للحرارة عند **285°C** تعود لتشكل **MoO_3** وأخرى صغيرة عند **710°C~** تعود لتشكل موليبدات الألمنيوم، كما تظهر قمة أخرى ماصة

للحرارة عند **980ºC** تعود إلى تفكك موليبدات الألمنيوم وتصعد **MoO_3**[**16**]. تظهر القمم الماصة للحرارة في منحنيات **TG** بشكل خطوات مع ملاحظة أنّ الفاقد عند **650ºC** يكون **57%**~، ولا يلاحظ تغير يذكر في الفاقد الوزني في المجال **(650-950)ºC** وتظهر بداية تناقص وزني حاد عند الدرجة **960ºC**.

تبدي منحنيات **TG-DTA** للعينة **AM2** والحاوية على **10wt%MoO_3**، كما يوضح الشكل (**2**)، تأثيرين ماصين للحرارة قممهما عند **70-120ºC** و**210-260ºC** تعود إلى فقد الماء الممتز فيزيائياً وكيميائياً مع تحول موليبدات الأمونيوم إلى أشكالها المختلفة وتفككها الجزئي مع انطلاق بعض النشادر والماء وكذلك إلى تشكل **AlOOH** وتنزاح هذه القمم نحو الدرجات الأخفض بازدياد نسبة الموليبدينا، ثم تتبع بتأثير ناشر للحرارة عند **(290-300)ºC** وآخر ماص للحرارة متداخل في المجال **(305-360)ºC** والذي ينقسم إلى قمتين عند **310ºC** و**360** والتي تعود إلى انطلاق النشادر والماء المتبقية وتشكل MoO_3 وتحول **AlOOH** إلى **γ-Al_2O_3** [**17**]. تظهر هذه التأثيرات بخطوة متدرجة في منحنيات **TG** مع فاقد **%(1-3)** وبأخرى حادة جداً عند **300ºC**~ مع فاقد وزني يتناقص من **34%**~ إلى **17%**~ مع ازدياد نسبة الموليبدينا. يظهر في العينة **MA2**، الحاوية على 10wt%MoO_3 تأثير ناشر للحرارة قمته عند **730ºC**~ يعود إلى تشكل موليبدات الألمنيوم والذي ينزاح نحو الدرجات الأدنى بازدياد نسبة الموليبدينا لتظهر قمته عند **500ºC**~، ثم تظهر بعدها قمة ماصة للحرارة حادة عند الدرجة 940ºC تنزاح إلى الدرجة **800ºC** بازدياد نسبة الموليبدينا والتي تعود إلى انصهار وتصعد **MoO_3** والذي يظهر بقمتين في العينات **AM2** و**AM3** , ويظهر هذا التأثير الحاد بتناقص حاد في منحنيات **TG**، بينما يكون الفاقد الوزني في المجال**(500-800)ºC** طفيفاً جداً. عندما تحوي العينات على نسبة معتبرة من الألومينا فإنّ **α-Al_2O_3** يحل حوالي **40wt%MoO_3** عند التسخين عند الدرجة **1000ºC** [**18-19**].

الشكل (1) يبين منحنيات TG-DTA لبعض العينات الأصلية المحضرة من الجملة ألومينا/موليبدينا

الجدول (1) يبيّن مقارنة بين قيم الفاقد الوزني الكلّي نتيجة التكليس (I.L.wt%) وقيمة الفاقد

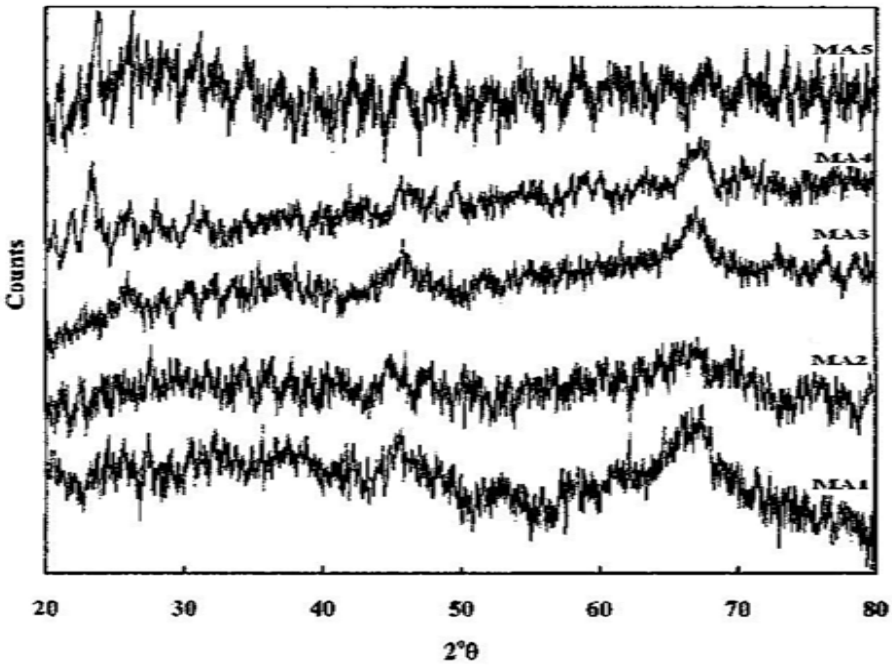


الوزني من منحنيات TG (TG%)

ويبين الجدول (**1**) مقارنة بين قيم الفاقد الوزني المعين من التكليس (**I.L.wt%**) والمعين من منحنيات **TG** (**TG%**) في المجال **400-800)°C**)، ويلاحظ من هذه القيم أنّ الفاقد الوزني في المجال **650-800)°C**) لجميع العينات المحضـــرة يكون ثابتاً وهذا يعود إلى اســـتكمال تفكك موليبدات الأمونيوم وهلام الألومينا كما يلاحظ أنّ قيم الفاقد الوزني لعينات **A** و**AM** الحاوية حتى **30wt%MoO_3** والمعينة من منحنيات **TG** أعلى من تلك المعينة من التكليس (**I.L.wt%**) ويمكن أن يعود ذلك إلى تجفيف العينات عند الدرجة **120°C** لمدة كافية قبل إجراء التحليل الحراري، ويلاحظ أيضـاً من هذا الجدول أن العينات الغنية بالألومينا تكون القيم المحددة لكل من (**TG%**) و(**I.L.wt%**) أعلى من القيمة النظرية وهذا مرده إلى أنّ هلام الألومينا تحبس كمية أعلى من الماء بينما العينات الغنية بالموليبدينا فتحوي على نسبة أقل من الماء في الهلامات [**19-20-21**].

2- طيف انعراج الأشعة السينية (XRD):

أُنجز طيف انعراج الأشــعة الســينية للعينات المكلســة عند الدرجة **800°C** من



جملة الأكســيد المشــترك ألومينا/موليبدينا في المجال **20-80°C**, يبين الشــكل (**3**) طيف

الانعراج لهذه العينات، ويلاحظ من هذا الشـــكل أن عينة الألومينا النقية تحوي ألاطوار ضـــعيفة التبلور **η-Al_2O_3** و**β** و**θ**، بينما تحوي العينات الحاوية على **MoO_3<20wt%** بالإضـافة إلى أطوار الألومينا قمماً جديدة تعود لتشكل طور جديد من موليبدات الألمنيوم **$Al_2(MoO_4)_3$** (**Card NO. 23 0764**) ويتوافق ذلك مع ما وجده [**22-19-8-7-6**].

الشكل (3) يبين أطياف انعراج الأشعة السينية XRD للعينات المكلسة عند الدرجة 800°C من جملة الأكسيد المشترك ألومينا/موليبدينا

يبـدي طيف XRD للعينـة AM4، الحـاويـة على $MoO_3$20wt%، قممـاً تعود للأطوار **θ-Al_2O_3** و**$Al_2(MoO_4)_3$** وقليل من **MoO_3**، في حين يتشكل الطوران البلوريان **$Al_2(MoO_4)_3$** و **MoO_3** في العينـات الحـاويـة على **$MoO_3$20wt%<**، ويؤكـد ارتفـاع شدة القمم التابعة لموليبدات الألمنيوم أنّ جزءاً من الموليبدينا يتفاعل مع الألومينا الموجودة بشكل كامل لتشكيل موليبدات الألمنيوم،والجزء المتبقي يكون منتشراً كـــ **MoO_3** (**Card NO. 35 0609**).

4-3- تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR):

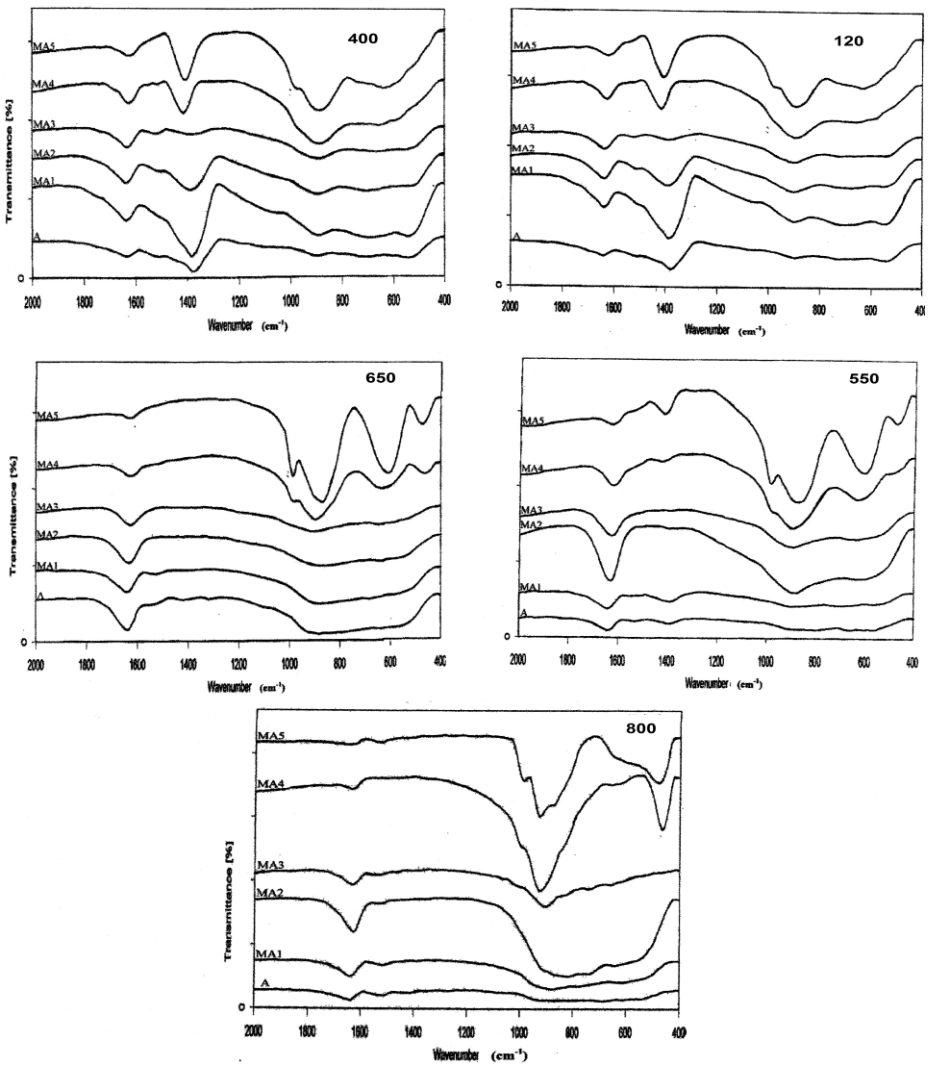
اســـتخدمت أطياف الأشـــعة تحت الحمراء **IR** لتحديد المجموعات الوظيفية السطحية ولمعرفة طبيعة الروابط المتشكلة في جميع العينات المحضرة من جملة الأكسيد المشـــترك ألومينا/موليبدينا المجففة عند الدرجة **120°C** والمكلســـة عند الدرجات **(400, 550, 650, 800)°C**، حيـث يمكن أن تعطي أطيـاف **IR** بعض المعلومـات عن المجموعات الوظيفية المحتملة الموجودة على الســـطح. ويبين الشـــكل (**4**) طيوف **IR** لجميع العينـات، حيث تكون أغلب الطيوف متمـاثلـة من حيث الشـــكل، بينمـا يكمن الاختلاف في شـدة القمم التابعة لنفس المجموعات الوظيفية، حيث ظهرت قمة عريضـــة في جميع العينات الأصـــلية المجففة عند الدرجة **120°C** والمكلســـة عند جميع درجات الحرارة واقعة في المجال **$(1640\text{-}1618)cm^{-1}$** تتناقص شـــدتها مع ارتفاع درجة الحرارة وازدياد نسـبة الموليبدينا في العينة وتعزى لوجود الماء الممتز بشـكله الحر وكذلك ظهرت قمة في جميع العينات الأصـلية المجففة عند الدرجة **120°C**، وكذلك المكلسة عند الدرجة

400ºC واقعة في المجال **cm^{-1}(1404-1377)** تعود إلى مجموعات **OH** السطحية الآتية من الماء الممتز **[19-21-22-23]**.

أمّا القمم المميزة للموليبدينا فقد ظهرت عند الأطوال الموجية المنخفضة **$<1000cm^{-1}$**، حيث ظهرت ثلاثة قمم في جميع العينات، الأصلية المجففة عند الدرجة **120ºC** والمكلسة عند جميع درجات الحرارة، الحاوية على **$\geq 20wt\% MoO_3$** ، الأولى عند **$\sim 985cm^{-1}$** تعزى إلى امتطاط الرابطة المضاعفة **$Mo^{VI}=O$** والتي تزداد شدتها مع ازدياد نسبة الموليبدينا في العينة، والشدة الكبيرة لهذه القمة تؤكد وجود روابط طرفية مضاعفة**[24, 25, 26]**، بينما ظهرت الثانية في المجال **$900-850cm^{-1}$** وتعود إلى اهتزاز الروابط **Mo-O** حيث (**Mo^{V}, Mo^{VI}**) وأحياناً **Mo^{IV}**

[22]، في حين ظهرت القمة الثالثة في المجال **630-590cm^{-1}** والتي تعزى إلى اهتزازات الروابط **Mo-O-Mo** في **MoO_6** [27] .

الشكل (4) يبين أطياف الأشعة تحت الحمراء IR للعينات الأصلية والمكلسة عند جميع درجات المعالجة الحرارية من الجملة ألومينا/موليبدينا



4-4- تحديد نوع المراكز الحمضية:

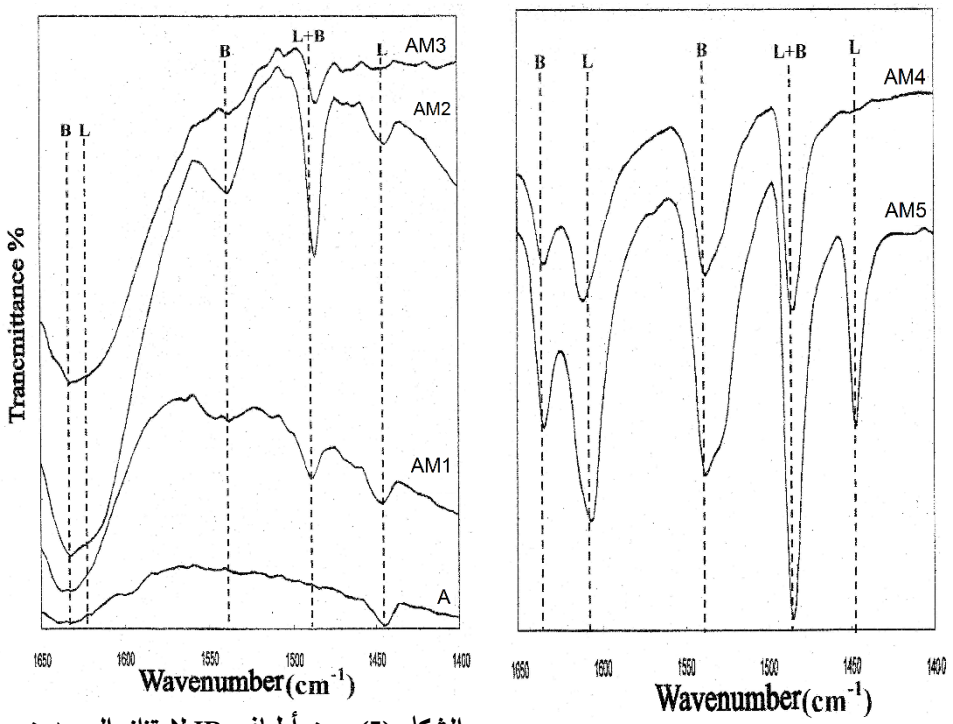
تحدد نوع المراكز الحمضية براونشتد ولويس على سطح حفازات الأكاسيد من أطياف **IR** للبيريدين الممتز على سطح تلك الحفازات، حيث يمكن أن يمتز البيريدين في ثلاثة أشكال مهمة وهي: البيريدين المرتبط بالربط الهيدروجيني ويظهر في طيف **IR** بشكل حزم في المجال **(1400-1447)cm^{-1}** وفي المجال**(1580-1600)cm^{-1}**، والبيريدين المرتبط بروابط تساندية نتيجة منح الزوج الإلكتروني لذرة النتروجين إلى مركز لويس على سطح الحفاز ويظهر بشكل حزم في المجال **(1447-1460)cm^{-1}** و**(1448-1503)cm^{-1}** و**(1600-1633)cm^{-1}**، أو بشكل شاردة البيريدينيوم نتيجة امتزازها على مراكز براونشتد وتظهر بشكل قمم في المجالات: **(1485-1500)cm^{-1}** و**1540cm^{-1}** و**1620cm^{-1}~** و **1640cm^{-1}~** [28].

يبين الشكل (5) أطياف **IR** للبيريدين الممتز على العينات المكلسة عند الدرجة **650^{o}C** من جملة الأكسيد المشترك المدروسة، وذلك في المجال**(1400-1650) cm^{-1}**.

حيث تبدي جميع العينات المدروسة قمتي امتصاص، الأولى تقع ضمن المجال **(1445-1450)cm^{-1}** تتناقص شدتها مع ازدياد نسبة الموليبدينا في العينة، تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز لويس الحمضية، والثانية مترافقة مع منكب تقع في المجال **(1535-1540)cm^{-1}** تزداد شدتها بازدياد نسبة الموليبدينا في العينة تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد الحمضية[30-11-9].

كما تبدي جميع العينات عدا العينة **AM1** الحاوية على **5wt%MoO$_3$** قمة امتصاص واضحة عند **1485cm^{-1}** تزداد شدتها وتنزاح نحو التواترات الأقل بازدياد نسبة الموليبدينا في العينة، تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد ولويس معاً [29-11-30]، ويلاحظ في العينات الحاوية على **20wt%MoO$_3$≤** وجود قمة مع منكب في المجال **(1620-1633)cm^{-1}** يعود المنكب عند **1620cm^{-1}** إلى امتزاز البيريدين على مراكز لويس، بينما القمة عند **1633cm^{-1}** فتعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد، في حين تبدي العينات الحاوية على **20wt%MoO$_3$>** قمة امتصاص حادة عند **1611cm^{-1}** تنزاح نحو الأطوال الموجية الأقل بإزدياد نسبة الموليبدينا تعود إلى

امتزاز البيريدين على مراكز لويس، وقمة امتصـــــاص حادة أخرى عند **1632cm^{-1}** تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد **[29-11-9]**.



الشكل (5) يبين أطياف IR لامتزاز البيريدين

على عينات الجملة ألومينا/موليبدينا المكلسة عند الدرجة 650°C

والجدير بالذكر أنّ انزياح تواتر قمة امتصـاص تابعة لمركز حمضـي معين من نوع براونشـتد أو لويس نحو التواترات الأقل يعني ضـعف الامتزاز على هذا المركز، وبالمقابل فإنّ انزياحها نحو التواترات الأعلى تعني قوة الامتزاز على هذا المركز **[30-11]**.

5- الاستنتاجات:

1- أظهرت منحنيات **DTA** وجود تأثيرات حرارية ماصة للحرارة عند الدرجات **500ºC>** تعود إلى فقد الماء الممتز والمرتبط كيميائياً وتفكك موليبدات الأمونيوم وتشكل **MoO_3** و**γ-Al_2O_3**، وتأثير ناشر للحرارة عند الدرجة **730ºC~** يعود لتشكل موليبدات الألمنيوم والذي ينزاح نحو الدرجات الأدنى بازدياد نسبة الموليبدينا، وتأثيرات ماصة للحرارة عند الدرجات **800ºC≥** تعود إلى انصهار وتفكك **$Al_2(MoO_4)_2$** وتصعد **MoO_3**.

2- أبدت منحنيات **TG** تدرجاً في التناقص الوزني مع خطوة حادة عند **300ºC~**، وثبات في الفاقد الوزني في المجال **500-800ºC**، ثم تناقص حاد عند **800ºC≥**. يكون الفاقد الوزني الحراري **TG** وفاقد التكليس أعلى من القيمة النظرية لتفكك الهيدروكسيدات في العينات الحاوية **$MoO_3$20wt%>**، كما أنّ الماء الممتز فيزيائياً والمرتبط كيميائياً يتناقصان بازدياد نسبة الموليبدينا.

3- أثبتت دراسة أطياف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة من جملة الأكسيد المشترك ألومينا/موليبدينا والمكلسة عند الدرجة **800°C** أنّها تحوي الأطوار ضعيفة التبلور **η-Al_2O_3** و**β** و**θ**، أما العينات الحاوية على **$MoO_3$20wt%≤** فتحوي بالإضافة إلى أطوار الألومينا طور جديد من موليبدات الألمنيوم **$Al_2(MoO_4)_3$**، وتحوي العينات الحاوية على **$MoO_3$20wt%>** قمماً مميزة تابعة لـ **MoO_3** و موليبدات الألمنيوم.

4- تكون أغلب أطياف الأشعة تحت الحمراء **IR** للعينات متماثلة من حيث الشكل، بينما يكمن الاختلاف في شدة القمم التابعة لنفس المجموعات الوظيفية. ثبت وجود الرابطة المضاعفة **Mo=O** في العينات الحاوية على **$MoO_3$20wt%≥**.

5- أوضحت دراسة أطياف **IR** للبيريدين الممتز على سطح الحفازات المكلسة عند الدرجة **650ºC** وجود المراكز الحمضية براونشتد ولويس.

References

1. . Mujtaba Ikram, Zhuchen Tao, Jianglin Ye., **2018**- " Enhanced physical properties of **Al_2O_3–rGO** hybrids prepared by solvothermal and hot-press processing", Royal Society of Chemistry, **8, 8329–8337**.
2. Yuhua Jia ,Gang Li ,Guiling Ning., **2011**-Efficient oxidative desulfurization (**ODS**) of model fuel with **H_2O_2** catalyzed by **MoO_3/γ-Al_2O_3** under mild and solvent free conditionss, Fuel Processing Technology,**92P.106-111**.
3. HERMANN K., WITKO M., **2001**- in: D.P.Woodruff, Editor, The Chemical Physics of Surfaces: Oxide Surfaces, Elsevier, New York, **9, P. 136**.
4. JAIN S. L., PRASAD V. V. D. N., SAIN B., **2008**- Alumina supported MoO_3: An efficient and reusable heterogeneous catalyst for synthesis of **3,4**-dihydropyridine-**2(1H**)-ones under solvent free Conditions, Catalysis Communications**, 9**, **499–503**.
5. Wan Nur ,Aini Wan ,Mokhtara Azelee ,Abu Bakara Rusmidah Ali., **2018**- Development of bimetallic and trimetallic oxides doped on molybdenum oxide based material on oxidative desulfurization of diesel**,** Arabian Journal of Chemistry**, 11**, **1201-1208**.
6. HERACLEOUS E., LEMONIDOU A. A., LERCHER J. A., **2004**- Mechanistic features of the ethane oxidative dehydrogenation by in situ FTIR spectroscopy over a **Al_2O_3/MoO_3** catalyst**,** Applied Catalysis A: General**, 264**, **73**–**80**.
7. Mingyuan Yua ,Wenwen Quab ,Shengming Xud ,Lu Wangbc Bingguo Liu., **2018**- Interfacial stability, electronic property, and surface reactivity of **α-MoO_3/γ-Al_2O_3** composites: DFT and DFT + U calculations, Computational Materials Science**,153, 217-227.**
8. ZAHRAN A. A., SHAHEEN W. M., EL-SHOBAKY G. A., 2005- Surface and catalytic properties of Al_2O_3 / MoO_3 system doped with Co_3O_4**,** ***Materials Research Bulletin*****,** **40**, 1065–1080.
9. RAJAGOPAL S., MARZARI J. A., MIRANDA R., 2017- Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts:Genesis and Demise of Bronshted-Lewis Acidity, ***Journal of Catalysis*****,** **151**, 192-203.
10. Adarsh Bhata ,Gangadhar B ,Megerib Christine Thomasa Harit ,Bhargava., 2015- Adsorption and optimization studies of lead from aqueous solution using γ-Alumina, ***Journal of Environmental Chemical Engineering*****.,** **3**, 30-39.

11. NAGAI M., GOTO Y., ISHII H., OMI S., 2000- XPS and TPSR study of nitrided molybdena–alumina catalyst for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, ***Applied Catalysis A: General*, 192**, 189-199.
12. HERACLEOUS E., LEMONIDOU A. A., 2004- Mechanistic features of the ethane oxidative dehydrogenation by in situ FTIR spectroscopy over a MoO_3/Al_2O_3 catalyst, ***Catalysis Today*, 264**, 73-80.
13. TONIOLO F. S., BARBOSA-COUTINHO E., SCHWAAB M., LEOCADIO I. C. L., ADERNE R. S., SCHMAL M., PINTO J. C., 2008- Kinetics of the catalytic combustion of diesel soot with MoO_3/Al_2O_3 catalyst from thermogravimetric analyzes, ***Applied Catalysis A, General*, 342,** 87-92.
14. Bakar. A., Alookla M., 2019- Preparation and Study of the textural Properties of Al-Mo-O Mixed Oxide System,.
15. Wagner, Matthias., 2017- Differential Thermal Analysis, ***Ed. R.C. Mackenzie*, Vol. 1**, Ch. 9, 277-372, Ch. 10, 391.
16. Tonellia L. Massina L. Cardenasa F. Barcelob V. Belliere B., 2019- Cooperation between redox couples at the surface of molybdates based catalysts used for the selective oxidation of propene, ***Journal of Catalysis***, **370**, 412-423.
17. KIM Y. T., PARK E. D., 2009- Transesterification between dimethyl carbonate and phenol in the presence of $(NH_4)_8Mo_{10}O_{34}$ as a catalyst precursor, ***Applied Catalysis A: General*,** (In Press, Corrected Proof).
18. EL-SHOBAKY G. A., ABDALLA F. H. A., GHOZZA A. M., KHALIL K. A., 1996- Solid-solid interaction in the pure and Li_2O-doped $MoO_3{-}Al_2O_3$ system, ***Thermochimica acta***, **275**, 235-248.
19. Kassem.M,2005- Phase Relations in the Al_2O_3-MoO_3 and Al-MoO3 Systems, Investigated by X-ray Powder Diffraction, FTIR, and DTA Techniques. Inorganic Materials Vol. 42, 165–170.
20. EL-NABARAWY TH., ATTIA A. A., ALAYA M. N., 1995- Effect of thermal treatment on the structural, textural and catalytic properties of the ZnO-Al_2O_3 system, ***Material Letters*, 24(5)**, 319-325.
21. ALAYA M. N., SOUBAHY A. M., 1993- Determination of the textural properties of ZnO-Al_2O_3 system by nitrogen adsorption, ***Res. J. Aleppo Univ*., 16**, 21-45.
22. Rajya Lakshmi, Sandhya Cole., 2018- Influence of MoO_3 ions on spectroscopic properties of B_2O_3-ZnF_2-CaF_2-Al_2O_3 oxyfluoride glasses, materialstoday,V5,L13,P,26346-26355.

23. SIAN S. T., REDDY G. B., 2004- Infrared spectroscopic studies on Mg intercalated crystalline MoO_3 thin films, ***Applied Surface Science,*** **236**, 1-5.
24. GRANQVIST C. G., 1995- Handbook of Inorganic Electrochromic Oxides, ***Elsevier, Amsterdam***, P. 43.
25. PEREIRA L. G., ARAUJO A. S., SOUZA M.J.B., PEDROSA A.M.G., SANTOS M.R.C., SANTOS I.M.G., SOLEDADE L.E.B., SOUZA A. G., 2006- MoO_3-based HDS catalyst obtained by the polymeric precursor method, ***Materials Letters,*** **60**, 2638–2641.
26. CHEN M., WAGHMARE U. V., FRIEND C. M., KAXIRAS E., 1998- A density functional study of clean and hydrogen-covered α-MoO_3 (010): Electronic structure and surface relaxation, ***J. Chem. Phys.,*** **109(16)**, 6854-6860.
27. KASHIF I., SOLIMAN A. A., El-BAHY Z. M., 2008- Effect of heat-treatment on cobalt–molybdenum system, ***Journal of Alloys and Compounds,*** **452**, 384–388.
28. PARRY E. P., 1963- An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids: Characterization of surface acidity, ***J. Catalysis***, **2(5)**, 371-379.
29. TANABE K., 1981- Solid Acid and Base Catalysts, in: Catalysis Science and Technology, Ed. J.R. Anderson and M. Boudart**,** ***Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York*****,** **2**, Ch. 5, 231-273.
30. MOHAMED M. M., ABU-ZIED M. B., 2000- Acidic properties of sulfated iron oxide supported molybdenum catalysts: a differential scanning calorimetry, thermogravimetry and Fourier transform-infrared study, ***Thermochimica Acta,*** **359**, 109- 117