

## تحضير ودراسة خواص البنية النسيجية لجملة الأكسيد المشترك

### ألومينا/موليبدينا

احمد بكار, مضر العكلة\*

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب الحرة

\*طالب دراسات عليا (دكتوراه)

### الملخص

تم تحضير الحفاز ألومينا/موليبدينا بطريقة المزج الميكانيكي حيث مُزج هلام الألومينا المحضر مسبقاً بإضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات الألمنيوم (pH=7)، مع محلول من هبتا موليبدات الأمونيوم (pH=7)، ليحقق النسب %wt(0-30) من  $\text{MoO}_3$  ثم جُف النواتج في فرن تجفيف عند الدرجة  $120^\circ\text{C}$ ، كُلتت الجملة المحضرة عند درجات حرارة مختلفة  $(400,550,650,800)^\circ\text{C}$ .

حُدثت خواص البنية النسيجية لجميع نواتج التكليس بتحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $77\text{K}$ ، كانت منحنيات الامتزاز للعينات المكلسة مزيجاً من النموذجين II وIV، كما أبدت أغلب العينات أنشطة تخلفية مما يدل على حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية.

تتعلق خواص البنية النسيجية بكل من درجة التكليس ونسبة المكونين. وقد أبدت المساحة السطحية النوعية نهايات عظمية عند الدرجة  $650^\circ\text{C}$  بالنسبة للعينات الحاوية على  $20\text{wt}\% \text{MoO}_3$  وعند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  بالنسبة للعينات الحاوية على  $20\text{wt}\% \text{MoO}_3$ ، كما بينت حسابات نصف قطر المسام الوسطي  $r_a$  أن العينات تحوي مسام انتقالية (ميزو) ومسام دقيقة. تزداد كل من  $\text{SBET}$  و  $V_p$  و  $V_{\text{meso}}$  بازدياد نسبة  $\text{MoO}_3$  عند جميع درجات المعالجة الحرارية لتبدي نهاية عظمية عند  $15\text{wt}\%$ . أظهرت منحنيات توزيع حجم المسام تنوعاً في المسامية في مجال المسام الدقيقة والانتقالية.

## 1. مقدمة:

يهتم الباحثون في الوقت الحاضر بإيجاد طرائق جديدة لتحضير الحفازات ودراسة تأثير ذلك على خواصها الحفزية وخصوصاً حفازات الأكاسيد والأكاسيد المشتركة لأنها تتمتع بفعالية حفزية عالية للعديد من التفاعلات الحفزية الصناعية مثل تفاعلات التأكسيد والهدرجة ونزع الهيدروجين والتكرير وتفاعلات البلمرة ... إلخ.

يعد أكسيد الموليبدن من الأكاسيد التي استخدمت في العديد من التفاعلات الحفزية وخاصةً في التفاعلات الحفزية غير المتجانسة التي تقوم على تفاعلات حمض-أساس وتفاعلات الأكسدة والإرجاع [1]، نذكر منها تفاعلات إعادة الترتيب التي تتمتع بأهمية أكاديمية وصناعية كبيرة [1-2]، وتُمكن من اصطناع العديد من المركبات العضوية غالية الثمن والتي يصعب الحصول عليها بطرائق أخرى [3]. فقد وجد أن خواصه تتغير بشكل كبير عند إضافة بعض الأكاسيد له. يملك أكسيد الموليبدن خواص حمضية واضحة بالإضافة لخواص قلووية مميزة [4]، وقد حددت خواصه الحمضية بواسطة امتزاز غاز النشادر وكانت  $(36.10^{-7} \text{mmol/m}^2)$  وخواصه القلووية بواسطة امتزاز غاز ثنائي أكسيد الكبريت وكانت  $(11.58.10^{-7} \text{mmol/m}^2)$  [2]، بينما يملك أكسيد الألمنيوم خواص حمضية مميزة حيث وجد أن المساحة السطحية للألومينا تساوي  $180 \text{m}^2/\text{g}$  [5,3]، وأن الحمضية السطحية المعينة من  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  والمعايرة بنظامي بوتيل أمين كانت للألومينا  $0.41 \text{mmol/g}$ .

حضر الحفاز  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  (16wt%) على الحامل  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  بطريقة التشريب الرطب الأولي باستعمال محلول هبتا مولبيدات الأمونيوم  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}$  ثم التجفيف عند الدرجة  $110^\circ\text{C}$  ليلية كاملة والتكليس عند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  لمدة 6hrs. تنتشر الموليبدينا بنعومة على سطح الألومينا، كما أثبتت دراسات امتزاز الأوكسجين كيميائياً عند درجة حرارة منخفضة أن حجم بلورة  $\text{MoO}_3$  تساوي  $(16.1\text{Å})$  مع مساحة سطحية  $38.6 \text{m}^2/\text{g}$  والتغطية السطحية  $\theta$  تساوي 9.1% [6]. كما تم تحضير الجملة بالتشريب الرطب للحامل  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  باستعمال محلول مائي (pH= 4-5) لهبتا مولبيدات الأمونيوم، وقيست المساحات السطحية من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K، وقد

بينت النتائج أنه بازياد نسبة الموليبيدينا في الحفاز تنقص المساحة السطحية للعينات المكلسة عند الدرجة  $650^{\circ}\text{C}$  [2].

وحضرت الحفازات  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  بمعالجة كتلة معلومة من مسحوق الألومينا الصلب المنعم مع كمية ثابتة من هبتا موليبيدات الأمونيوم المذابة في أقل كمية من الماء المقطر لتعطي قواماً عجينياً، حيث لوحظ تشكل التركيب المولري  $0.2 =$   $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ ، ثم جُففت العجينة عند الدرجة  $120^{\circ}\text{C}$  وبعدئذ كُلست لمدة 5hrs في الهواء عند الدرجات  $(300,500,750)^{\circ}\text{C}$  ثم حُددت المساحات السطحية النوعية  $S_{\text{BET}}$  وحجم المسام الكلي  $V_p$  ونصف قطر المسام الوسطي  $r_a$ ، وكانت على النحو التالي:

$S_{\text{BET}}$  تساوي  $114\text{m}^2/\text{g}$  و  $133$  و  $16$  على التوالي.

$V_p$  تساوي  $0.101\text{cm}^3/\text{g}$  و  $0.172$  و  $0.020$  على التوالي.

$r_a$  تساوي  $18\text{\AA}$  و  $26$  و  $25$  على التوالي. [8,9]

حضر رياض [10] الحفازات  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  بالتشريب الرطب وبحيث تكون النسبة الوزنية المحملة من الموليبيدينا  $(5-15)\text{wt}\%$ ، كُلست العينات عند الدرجة  $650^{\circ}\text{C}$  لمدة  $6\text{hrs}$ ، وحُددت المساحات السطحية النوعية فأبدت تناقصاً واضحاً مع ازدياد نسبة الموليبيدينا في العينات وتراوحت في المجال  $(100-186)\text{m}^2/\text{g}$ ، وكما حُضرت ايضاً الحفازات  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  بالتشريب الرطب باستعمال محلول مائي ( $\text{pH}=4-5$ ) لهبتا موليبيدات الأمونيوم وضبط تركيز المحلول ليتوافق مع النسبة المئوية المرغوبة للموليبيدينا في الحفاز والتي أخضعت للتعتيق بين  $(40-45)^{\circ}\text{C}$  لمدة  $(0.5-1)\text{hrs}$  وبعد ذلك بُخرت في المجال  $(40-75)^{\circ}\text{C}$  تحت ضغط مخفف لمدة ساعة ونصف لطرد المذيب، ومن ثم التجفيف عند  $(100-140)^{\circ}\text{C}$  ثم كُلست عند الدرجة  $650^{\circ}\text{C}$ . قيست المساحات السطحية من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $77\text{K}$  وبينت النتائج أنه بازياد نسبة الموليبيدينا في الحفاز تنقص المساحة السطحية للعينات المكلسة عند الدرجة  $650^{\circ}\text{C}$   $(185.7-100.2\text{ m}^2/\text{g})$  [11].

بينت دراسة البنية النسيجية للحفاز الومينا/موليدينا أن سعة انتشار الموليبيدات على سطح  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  عند (pH=6) أقل منها عند (pH=10) بينما سعة انتشار  $\text{MoO}_3$  على سطح  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  لم تتغير عند قيمتي pH السابقتين [13,12].

## 2. هدف البحث وأهميته:

تعد الأكاسيد المشتركة من الحفازات الهامة لكثير من التفاعلات الحفزية وتظهر إنتقائية وفعالية عاليتين في تفاعلات التأكسيد والهدرجة ونزع الهيدروجين والتكرير وتفاعلات البلمرة والتماكب والألكلة والتماثر... إلخ، حيث تؤثر هذه الحفازات تأثيراً كبيراً في سرعة التفاعلات الكيميائية وتغير من آليتها وتخفف طاقتها التنشيطية وهذا يخفف من تكاليف الإنتاج للصناعات الكيميائية بشكل كبير بالإضافة إلى توجيه التفاعلات في الاتجاه المرغوب، وحيث أن الدراسات التي قامت على الجملية  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  تناولت تراكيب معينة، لذا يهتم هذا البحث بتحضير عينات مختلفة التركيب، ودراسة خواص البنية النسيجية وتوزع حجوم المسام من تحليل بيانات (امتزاز - مج) النتروجين عند الدرجة 77K على نواتج المعالجة الحرارية.

## 3. العمل التجريبي:

### 3-1- تحضير الحفازات:

أُخذت كميات مناسبة من نترات الألمنيوم  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (وفق التركيز المطلوب) وحلت بأقل كمية ممكنة من الماء المقطر وبعد انحلالها بشكل تام تم ضبط حموضة المحلول عند قيمة pH=7 بواسطة الأمونيا واستمر تحريك هلام الألومينا لمدة 1hrs بخلاط ميكانيكي كهربائي، رشح الراسب على قمع بوختر تحت ضغط مخفف وغسل بكمية وافرة من الماء المقطر للتخلص من أكبر قدر ممكن من شاردة النترات. حُضِر محلول هبتا موليبيدات الأمونيوم (HIMEDIA)  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  وذلك بحل كميات مناسبة منها (وفق التركيز المطلوب) بأقل كمية من الماء المقطر وسخننت عند الدرجة 45°C حتى تمام انحلالها ثم ضبط حموضة المحلول عند قيمة pH=7 بواسطة الأمونيا. مزج هلام الألومينا المغسول مع محلول هبتا

مولبيدات الأمونيوم لمدة 4hrs بخلاط ميكانيكي كهربائي، ثم جفف الناتج عند الدرجة  $120^{\circ}\text{C}$  حتى ثبات الوزن. وقد حُضِرَت التراكيب التالية من جملة  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  :

الرمز	A	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5
$\text{Al}_2\text{O}_3$ wt%	100	95	90	85	80	70
$\text{MoO}_3$ wt%	0	5	10	15	20	30

حيث تشير A إلى الألومينا وM إلى الموليبيدنا.

### 3-2- المعالجة الحرارية:

أُخذت كميات معينة من العينات المحضرة في جفئات بورسلانية موزونة بدقة وكُلت ضمن مرمدة تكليس عند الدرجات  $(400,550,650,800)^{\circ}\text{C}$  على التوالي وبمعدل تسخين  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، وعند بلوغ درجة حرارة المعالجة المطلوبة استمر التسخين لمدة 4hrs بعدئذٍ وزنت نواتج التكليس ووضعت في زجاجة مصنفة مغلقة بإحكام.

### 3-3- التقنية المستخدمة:

حدد امتزاز النتروجين الكامل (امتزاز - مج) عند الدرجة  $77\text{K}$  على نواتج التكليس باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج صنع أمريكي من نوع Gemini, Micromeritics. III.2375، وقبل إجراء القياس فرغت العينات (Degassing) باستخدام محطة تفريغ خاصة من نوع Gemini Vac Prep 061 عند الضغط المخفف  $10^{-4}\text{ Torr}$  والتسخين عند الدرجة  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة 6hrs على الأقل من أجل التأكد من نزع المواد الممتزة مسبقاً وتنظيف السطح.

### 4. النتائج والمناقشة:

#### 4-1- منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة:

تم إجراء امتزاز النتروجين عند الدرجة  $77\text{K}$  على جميع العينات المحضرة الغير معالجة حرارياً والمعالجة حرارياً عند الدرجات  $(400, 550, 650, 800)^{\circ}\text{C}$  من الضغط النسبي  $0.005$  وحتى  $0.950$  من أجل منحنى الامتزاز، ثم يتبع منحنى المص حتى انغلاق الأنشودة التخلفية، وذلك بعد تفريغ العينات عند الدرجة  $200^{\circ}\text{C}$  تحت الضغط المخفف  $10^{-4}\text{ Torr}$  لمدة ست ساعات على الأقل للتأكد من نزع المواد الممتزة مسبقاً وتنظيف

السطح. وجد أن امتزاز النتروجين على جميع العينات ونواتج المعالجة الحرارية يكون سريعاً ويبلغ التوازن في زمن  $10^{-30}$  min مما يدل على غياب عمليات الانتشار المنشط لجزيئات النتروجين داخل المسام الدقيقة جداً [14].

تكون منحنيات الامتزاز على جميع العينات غير المعالجة حرارياً وعلى العينة A-400 عند الدرجتين  $650^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  من النموذج II العكوسي تماماً تبعاً لتصنيف سينغ ورفاقه [15]. بينما تكون منحنيات الامتزاز على عينات الألومينا عند الدرجات  $\geq 550^{\circ}\text{C}$  وعينات AM1 و AM2 و AM3 و AM4 عند جميع درجات المعالجة الحرارية والعينة AM5-800 من النموذج IV مع وجود أنشطة تخلفية واضحة تنغلق عند الضغط النسبي 0.35 وتزداد وضوحاً مع ارتفاع درجة التكليل وارتفاع نسبة الألومينا في أغلب العينات، في حين تكون منحنيات امتزاز النتروجين على عينات AM5 عند الدرجات  $400, 550, 650^{\circ}\text{C}$  من النموذج II مع وجود أنشطة تخلفية ضيقة. يدل وجود الأنشطة التخلفية على حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية  $>2\text{nm}$ ، وتبين الأشكال (1و2) منحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $77\text{K}$  على جميع العينات المدروسة.

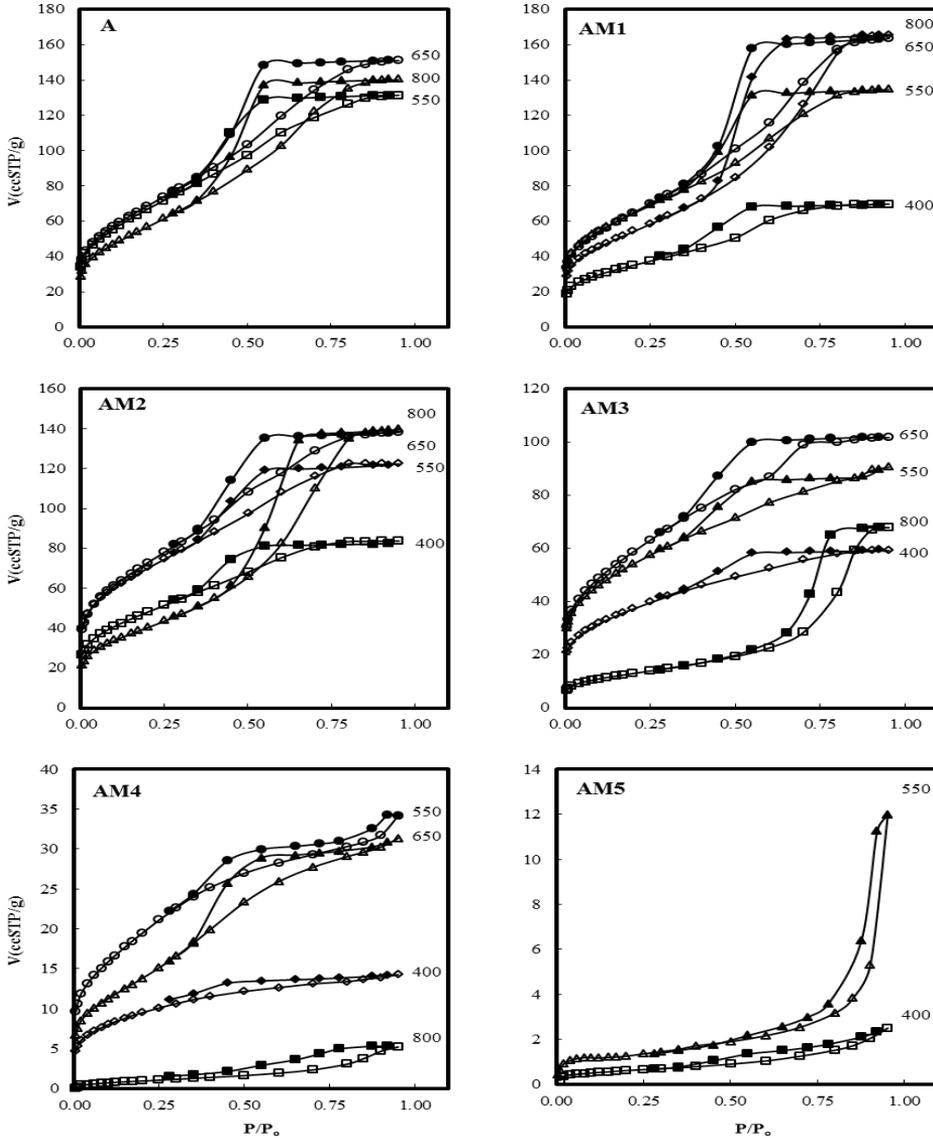
تؤكد أشكال منحنيات الامتزاز والأنشطة التخلفية أن هناك تنوعاً في المسامية، والتي تتعلق بنسبة المكونات ودرجة المعالجة الحرارية.

#### 4-2- تحديد المساحة السطحية النوعية:

حسبت المساحة السطحية النوعية بعدة طرائق والتي أهمها على الإطلاق طريقة BET [16] وطريقة  $V-\alpha_s$  التي أوجدها سينغ [15]. وتبين الأشكال (3و4) رسومات BET الخطية للعينات المدروسة، وجد أن الرسومات خطية تماماً في مجال الضغط النسبي  $0.02-0.30$  لجميع العينات وبمعامل ارتباط  $R^2 \geq 0.995$ . ويبين العمودان 2 و3 من الجدول (1) قيم  $S_{\text{BET}}$  و  $C_{\text{BET}}$  للعينات المدروسة.

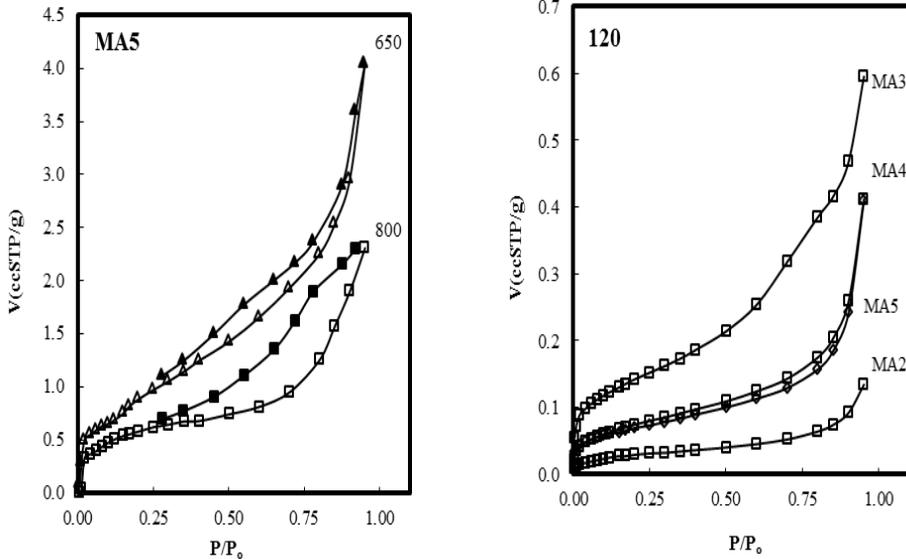
تمتاز طريقة  $\alpha_s$  التي أوجدها سينغ [15] بكشف نوعية المسامية في العينة المدروسة من ملاحظة الانحراف عن الخطية في رسومات  $V-\alpha_s$ . تظهر منحنيات  $V-\alpha_s$

الموضحة بالشكل (5) لعينة الألومينا عند الدرجة  $400^{\circ}\text{C}$  ولعينات AM2 وعينات AM3 عند الدرجات  $\leq 650^{\circ}\text{C}$  وعينات AM4 عند الدرجتين  $400^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  انحرافاً



الشكل  
(1)  
يبين  
منحنيات  
امتزاز

النترجين عند الدرجة  $77\text{K}$  على العينات المحضرة



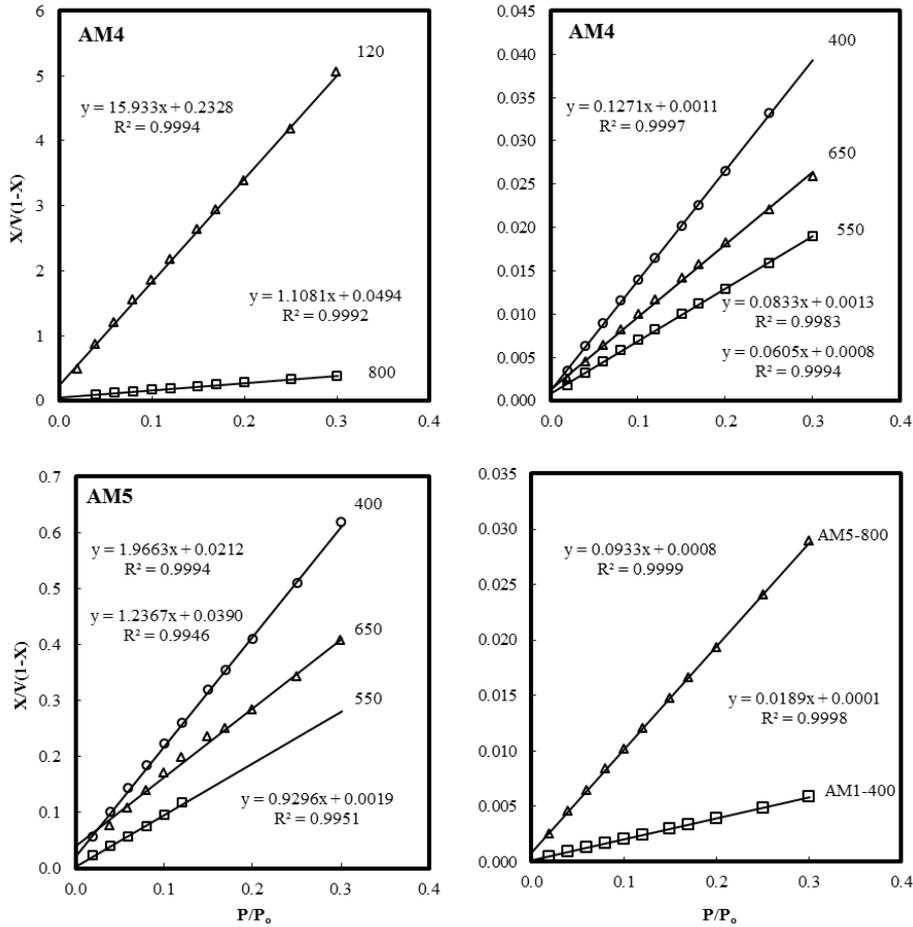
الشكل (2) يبين منحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على العينات المحضرة

عن الخطية نحو الأسفل مما يدل على وجود نسبة لا بأس بها من المسامية الدقيقة ويعود ذلك الى تشكل الطور الاطوار  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\beta$  و  $\theta$  [11]. وتظهر منحنيات  $V-\alpha_s$  لعينات AM1 انحرافاً نحو الأسفل عند الضغوط النسبية المرتفعة،  $P/P_0 > 0.75$ . تظهر رسومات  $\alpha_s$  لعينات الألومينا المكلسة عند الدرجات  $\geq 550^\circ\text{C}$  وعينات AM2, AM3 عند الدرجة  $800^\circ\text{C}$  و AM4 عند الدرجتين  $650^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  وجميع عينات AM5 عند الدرجتين  $550^\circ\text{C}$  و  $650^\circ\text{C}$  انحرافاً واضحاً عن الخطية نحو الأعلى مما يؤكد على أن هذه العينات ذات مسامية انتقالية وحدثت تكاثف شعري فيها، ويعود ذلك الى تشكل اطوار جديدة من موليبدات الالمنيوم  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  [17]، وهذا يتوافق مع ما أظهرته منحنيات الامتزاز. وتبين الاشكال (5 و 6) رسومات  $V-\alpha_s$  للعينات المدروسة، ويبين العمود 4 من الجدول (1) قيم  $S_a$  للعينات المحضرة.

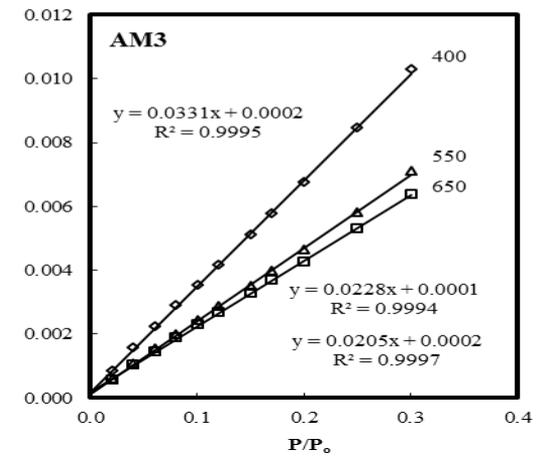
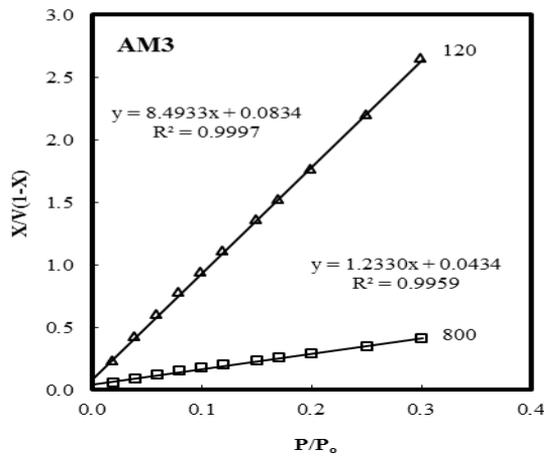
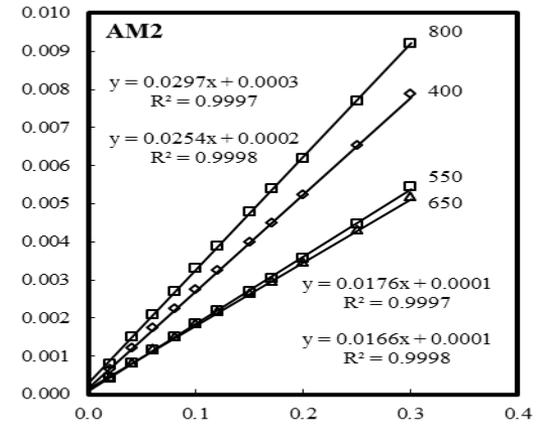
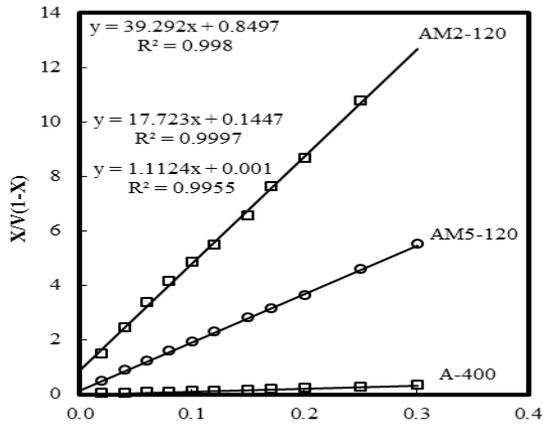
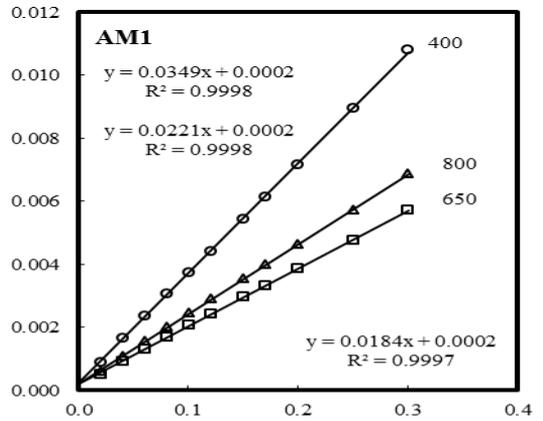
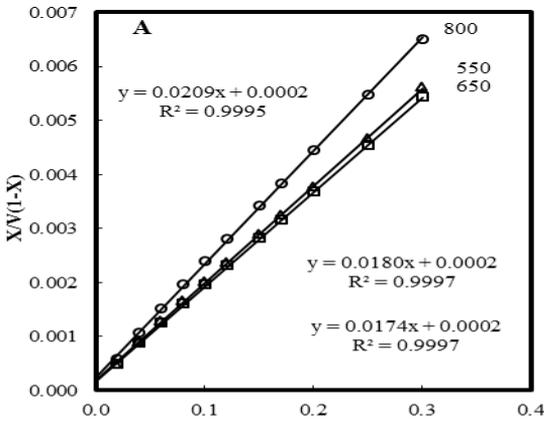
يلاحظ من قيم المساحات السطحية النوعية أن هناك تطابق تام بين  $S_a$  و  $S_{\text{BET}}$  مما يعني أن الطريقتين متكافئتين ويمكن استخدامهما بدقة لتحديد المساحة السطحية النوعية من بيانات امتزاز النتروجين عندما تكون المواد المازة ذات مسامية انتقالية ودقيقة. يتضح بجلاء أن المساحة السطحية النوعية تكون عظمى عند الدرجة  $650^\circ\text{C}$  بالنسبة

للعينات A, AM (1,2,3) الحاوية على  $20\text{wt}\% \text{MoO}_3$  وعند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  بالنسبة  
للعينات AM (4,5) الحاوية على  $\geq 20\text{wt}\% \text{MoO}_3$  ويعود ذلك الى تشكل الاطوار  $\eta$ -  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\beta$  و  $\theta$  و  $\text{MoO}_3$  [17,11].

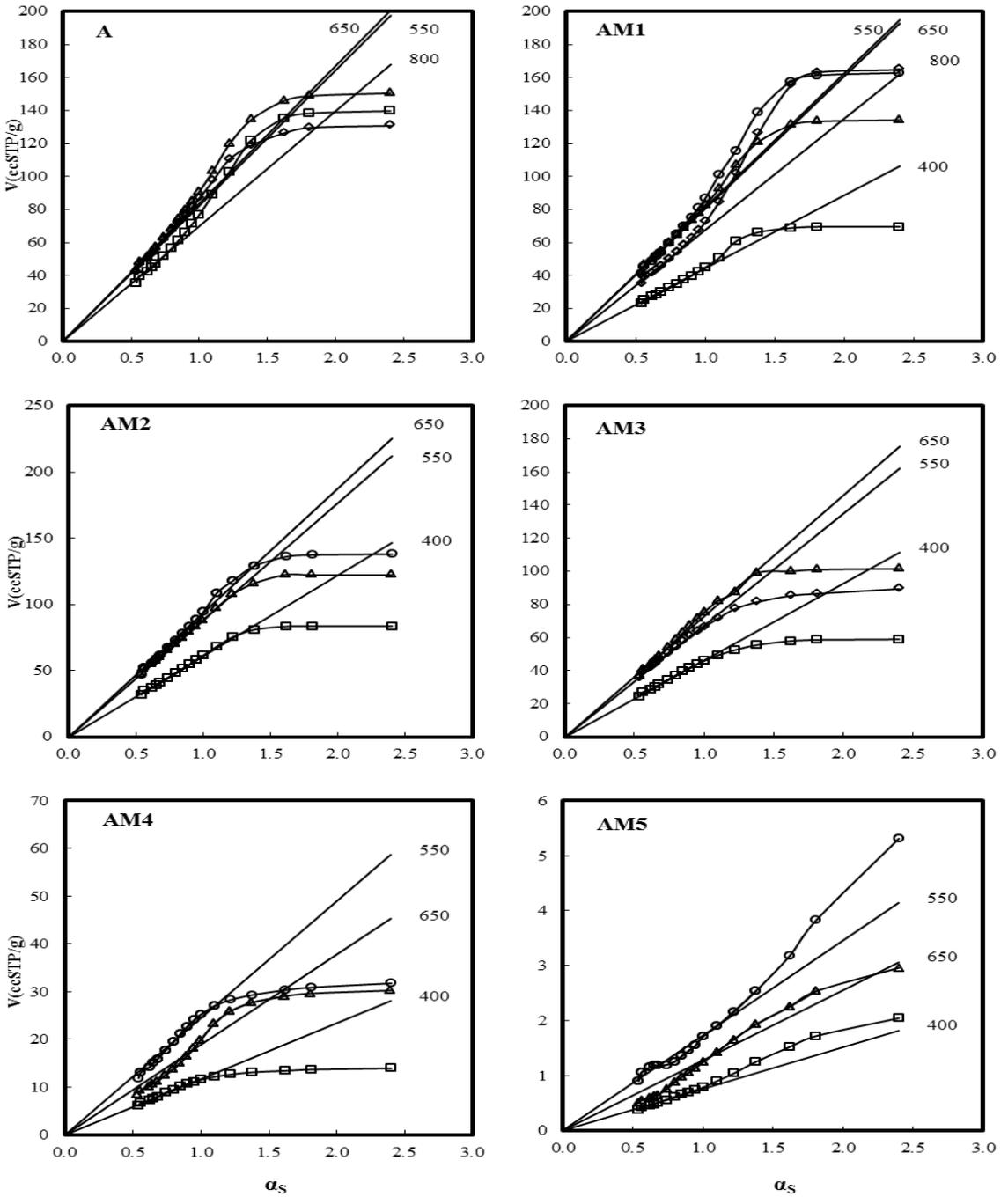
تزداد المساحة السطحية النوعية بازياد نسبة الموليبيدينا حتى النسبة  $10\text{wt}\%$   
عند جميع درجات المعالجة الحرارية بسبب تشكل الاطوار  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$  [7]، ثم تتناقص  
بشكل واضح مع ازدياد نسبة الموليبيدينا ويعزى ذلك الى تفكك الموليبيدات [7].  
الشكل (3) يبين رسومات BET الخطية لامتزاز النتروجين عند الدرجة  $77\text{K}$



للعينات المحضرة

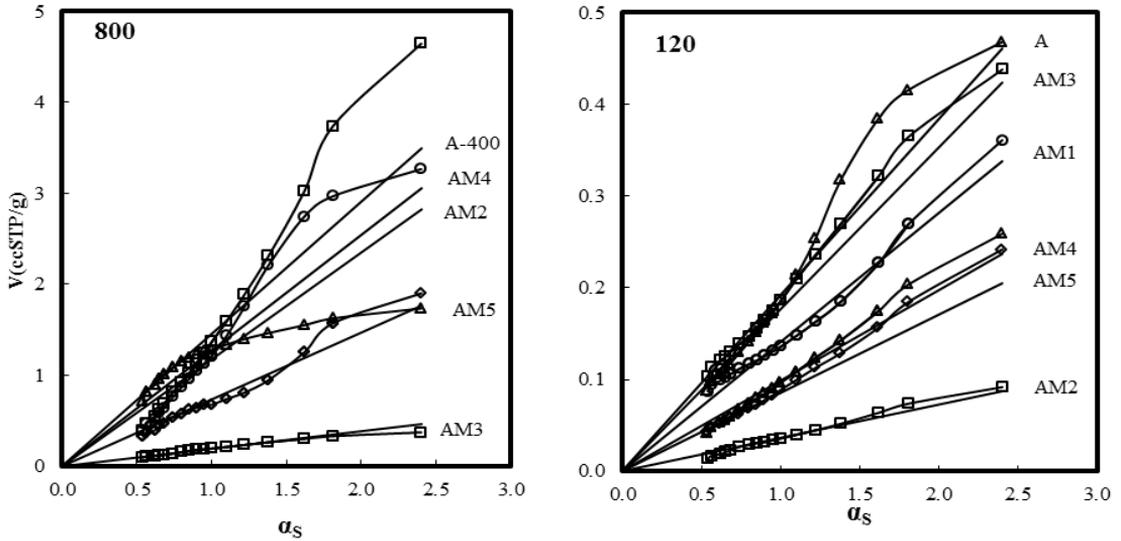


الشكل (4) يبين رسومات BET الخطية لامتماز النتروجين عند الدرجة 77K



للعينات المحضرة

الشكل (5) يبين رسومات  $V-\alpha_s$  لامتزاز النروجين عند الدرجة 77K للعينات المحضرة



الشكل (6) يبين رسومات  $V-\alpha_s$  لامتماز النتروجين عند الدرجة 77K للعينات المحضرة

كما يلاحظ أن المساحة السطحية النوعية للألومينا النقية عند الدرجة  $400^{\circ}\text{C}$  تكون منخفضة بشكل واضح ( $\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) وهذا يعود إلى أن العينة عند هذه الدرجة تكون هلامية، ولكن عند رفع درجة التكليل إلى  $550^{\circ}\text{C}$  تزداد المساحة السطحية النوعية بشكل كبير لتصل إلى  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ ، نتيجة حدوث تنشيط للألومينا والذي يكون أكبر ما يمكن عند الدرجة  $650^{\circ}\text{C}$ ، بفعل تشكل الألومينا الفعالة  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ومن ثم تتناقص بعدها بشكل تدريجي [8,6].

#### 4-3- تحديد المسامية:

يعد الحجم الممتز عند الضغط النسبي 0.95 بشكله السائل معياراً عن حجم المسام الكلي ( $V_p$  (ml/g) وذلك على اعتبار أن جميع المسام تكون قد امتلأت تماماً عند هذا الضغط النسبي بالمادة الممتزة بشكلها السائل. ويبين العمود 5 من الجدول (1) قيم  $V_p$  للعينات المحضرة والمحسوبة من ضرب  $V_{0.95}$  بالثابت  $15.47 \times 10^{-4}$  على اعتبار أن كثافة النتروجين السائل عند الدرجة 77K تساوي  $0.808 \text{ g/cm}^3$  [18]. تمتلئ المسام

الدقيقة عند الضغوط النسبية  $0.1 \leq$  من أجل معظم المازات الصلبة [18]، وبالتالي يمكن

حساب حجم المسام الانتقالية  $V_{meso}$  من العلاقة التالية:

$$V_{meso} \text{ (ml/g)} = V_p - V_{0.1} \quad (4)$$

ويبين العمودان 5 و7 من الجدول (1) قيم كلٍّ من  $V_p$  و  $V_{meso}$  بوحدة ml/g.

يلاحظ من قيم  $V_p$  و  $V_{meso}$  أنها تكون عظمى عند الدرجة  $650^\circ\text{C}$  للألومينا النقية والعينة الحاوية على  $15\text{wt}\%\text{MoO}_3$  بسبب خروج مجموعات OH وجزئيات الماء المرتبطة عند هذه الدرجة والتي تحجب المسامية في درجات الحرارة الأدنى [17]، وعند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  للعينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  بسبب تفكك الموليبيدات الفائضة عن تشكل الطور  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  [11].

تزداد أنصاف أقطار المسام المتوسطة  $r_a$  للألومينا النقية والعينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  بشكل تدريجي مع ارتفاع درجة التكليل، وتبدي العينة الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  نهاية عظمى عند الدرجة  $650^\circ\text{C}$ ، حيث يحدث التنشيط للعينات مع ارتفاع درجة التكليل ويتم طرد مجموعات OH وجزئيات الماء المرتبط كيميائياً [17,9]. أما العينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  فتبدي نهاية عظمى عند الدرجة  $550^\circ\text{C}$ ، حيث تنتشط نتيجة تفكك الموليبيدات وخروج معظم الماء المرتبط كيميائياً [9,11]. ويتبين من قيم  $r_a$  أن الألومينا النقية والعينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  تحوي مسامية انتقالية ودقيقة، أما العينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  فتكون المسامية الغالبة فيها من نوع ميزو [16,15].

#### 4-4- حساب توزيع حجوم المسام:

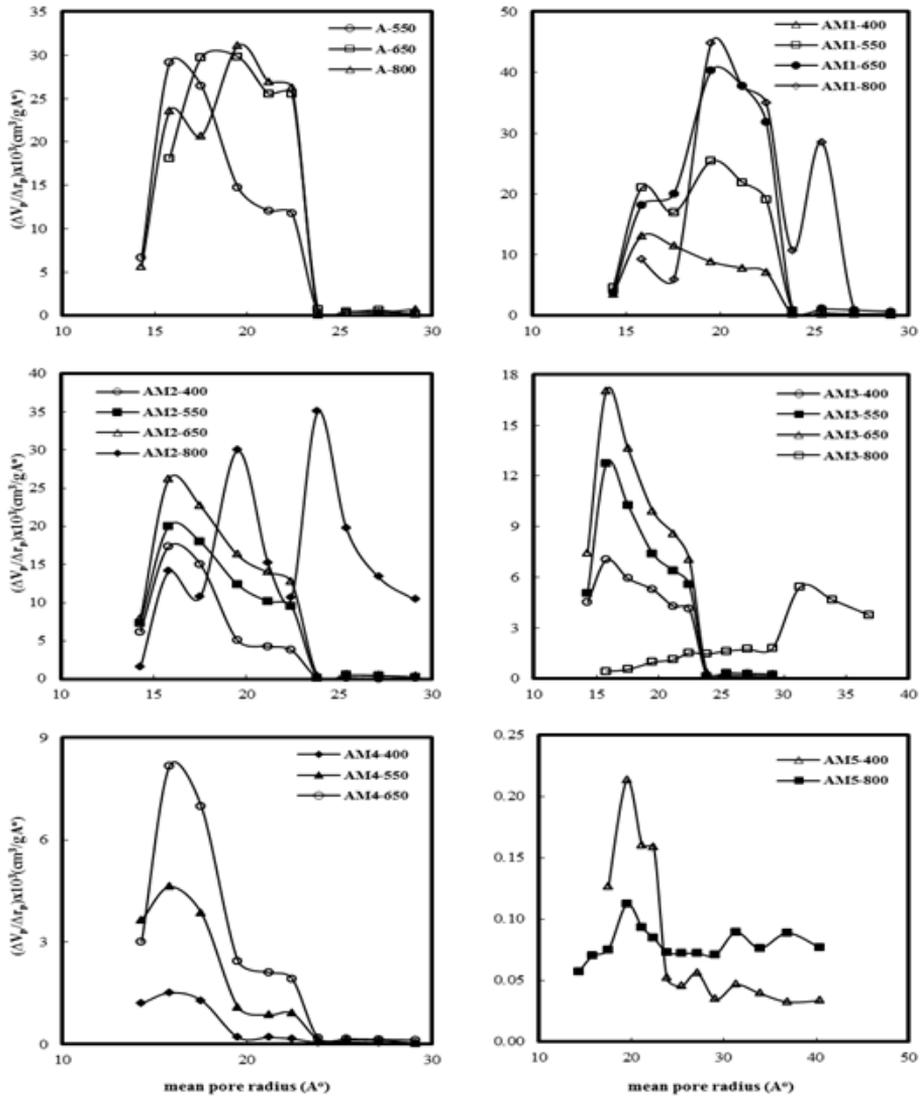
استخدمت بيانات منحنى المج لحساب توزيع حجم المسام للعينات التي أبدت أنشطة تخلفية واضحة، وذلك بإتباع طريق بيرس المعدلة من قبل أور ودالافالي [18]، حيث أوضحت منحنيات توزيع حجوم المسام أن جميع العينات تتميز بوجود نهاية عظمى أو أكثر. تتميز عينة الألومينا النقية والعينات AM1 و AM2 و AM3 الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$ ، بأن أنصاف أقطار المسام الأكثر احتمالاً تقع في مجال المسام الدقيقة أو الحد الفاصل بين المسام الدقيقة والانتقالية (1.58-1.98 nm) عند جميع

درجات المعالجة الحرارية عدا عند الدرجة  $800^{\circ}\text{C}$  فإنها تبدي نهاية عظمى واقعة في مجال المسام الانتقالية للعينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$ ، وذلك بسبب الطبيعة الهلامية للحفازات المحضرة حيث لا تخرج مجموعات  $\text{OH}$  والماء الممتز كيميائياً الا مع ارتفاع درجة التكليس [17] وتشكل الطور  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  [11]، بينما العينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  فتبدي في الغالب أكثر من قمة واقعة في مجال المسام الانتقالية (ميزو)، حيث تتفكك المولبيدات ويتم تنشيط المسامية [9]، أما العينة AM4 الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  فتبدي نهاية عظمى واحدة عند الدرجتين  $(400,650)^{\circ}\text{C}$  تقع في مجال المسام الدقيقة وتبدي نهايتين عند  $(550,800)^{\circ}\text{C}$  إحداها تقع في مجال المسام الدقيقة  $(r_p=1.58\text{nm})$  والأخرى في مجال المسام الانتقالية. ويبين الشكل (7) توزيع حجوم المسام لبعض العينات المحضرة.

العينة	C <sub>BET</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>a</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	V <sub>0.1</sub> (ml/g)	V <sub>meso</sub> (ml/g)	r <sub>a</sub> (nm)
A-120	—	—	—	—	—	—	—
A-400	1112	3.92	4.14	0.0030	0.0006	0.0024	1.53
A-550	91	240.00	240.00	0.2033	0.0584	0.1449	1.69
A-650	88	248.00	247.00	0.2337	0.0601	0.1736	1.88
A-800	106	207.00	200.00	0.2169	0.0494	0.1675	2.10
AM1-120	—	—	—	—	—	—	—
AM1-400	176	125.00	127.00	0.1078	0.0324	0.0754	1.77
AM1-550	190	230.00	233.00	0.2082	0.0591	0.1491	1.81
AM1-650	93	235.00	230.00	0.2529	0.0576	0.1953	2.15
AM1-800	112	196.00	194.00	0.2558	0.0487	0.2071	2.61
AM2-120	47	0.11	0.11	0.0002	—	—	3.64
AM2-400	128	171.00	175.00	0.1285	0.0450	0.0835	1.50
AM2-550	177	247.00	253.00	0.1893	0.0670	0.1223	1.53
AM2-650	167	262.00	269.00	0.2139	0.0664	0.1475	1.63
AM2-800	100	146.00	144.00	0.2160	0.0359	0.1801	2.96
AM3-120	103	0.51	0.51	0.0009	—	—	3.53
AM3-400	167	131.00	133.00	0.0916	0.0346	0.0570	1.40
AM3-550	229	191.00	194.00	0.1401	0.0503	0.0898	1.47
AM3-650	104	211.00	210.00	0.1574	0.0517	0.1057	1.47
AM3-800	118	46.44	46.53	0.1049	0.0114	0.0935	4.52

<b>AM4-120</b>	69	0.27	0.28	0.0006	—	—	4.44
<b>AM4-400</b>	117	34.09	33.61	0.0220	0.0082	0.0138	1.31
<b>AM4-550</b>	77	71.29	70.23	0.0529	0.0164	0.0365	1.48
<b>AM4-650</b>	65	51.65	54.09	0.0485	0.0116	0.0369	1.88
<b>AM4-800</b>	23	3.78	3.65	0.0008	0.0002	0.0006	0.42
<b>AM5-120</b>	123	0.24	0.25	0.0006	—	—	5.00
<b>AM5-400</b>	94	2.20	2.18	0.0039	0.0003	0.0036	3.48
<b>AM5-550</b>	490	4.69	4.95	0.0185	0.0010	0.0175	7.89
<b>AM5-650</b>	33	3.43	3.66	0.0063	0.0005	0.0058	3.75
<b>AM5-800</b>	65	2.14	2.15	0.0036	0.0001	0.0035	3.36

الجدول (1) يبين خواص البنية النسيجية للعينات والنااتجة من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K



الشكل (7) يبين توزيع حجوم المسام لبعض العينات المحضرة

### 5. الاستنتاجات:

- 1- تكون منحنيات الامتزاز عند الدرجة 77K للعينات جميعها بين النموذجين II و IV مع وجود أنشطة تخلفية تدل على حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية.

- 2- تتطبق علاقة BET ضمن مجال الضغط النسبي الواقع بين (0.04-0.30) بشكل جيد حيث إن معامل الارتباط الخطي للنقاط  $R^2 \geq 0.995$  للعينات المحضرة.
- 3- أبدت منحنيات  $V-\alpha_s$  انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى من أجل معظم العينات مما يؤكد أن المسامية فيها من النوع ميزو والتي يحدث فيها تكاثف شعري، كما أبدت بعض العينات انحرافاً نحو الأسفل، مما يعني وجود نسبة من المسامية الدقيقة.
- 4- تكون قيم  $S_a$  و  $S_{BET}$  متطابقة بشكل جيد ولا يتعدى الاختلاف بينها عن  $\pm 2\%$  وهذا يعود إلى الاختيار المناسب للمنحنى القياسي، ويدل ذلك على أن كلا الطريقتين تؤدي إلى قيم صحيحة للمساحة السطحية ويمكن استخدامها بصورة متكافئة لتحديد المساحة السطحية النوعية للحفازات المحضرة.
- 5- يتضح أن المساحة السطحية النوعية تتعلق بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية حيث تكون عظمى عند الدرجة  $650^\circ\text{C}$  بالنسبة لعينات الألومينا والعينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$  وعند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  بالنسبة للعينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$ .
- 6- تزداد المساحة السطحية النوعية بازدياد نسبة الموليبدينا حتى  $10\text{wt}\%$  عند جميع درجات المعالجة الحرارية، وبعدها تتناقص بشكل واضح عند ازدياد نسبة الموليبدينا.
- 7- يتضح أن  $V_p$  و  $V_{meso}$  تكون عظمى عند الدرجة  $650^\circ\text{C}$  للألومينا النقية والعينة الحاوية على  $15\text{wt}\%\text{MoO}_3$ ، وعند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  للعينات الحاوية على  $20\text{wt}\%\text{MoO}_3$ ، ولكن تزداد بشكل تدريجي في العينتين الحاويتين على  $5, 10\text{wt}\%\text{MoO}_3$ .
- 9- تظهر منحنيات توزيع حجوم المسام في مجال المسام الانتقالية أو في مجال المسام الدقيقة والانتقالية.

## References

1. Mujtaba Ikram, Zhuchen Tao, Jianglin Ye., **2018**- « Enhanced physical properties of g- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rGO hybrids prepared by solvothermal and hot-press processing», Royal Society of *Chemistry*, **8**, **8329–8337**.
2. Chanakya Ranga RuneL dengb Vaios I.Alexiadis., **2018**- « Effect of composition and preparation of supported  $\text{MoO}_3$  catalysts for anisole hydrodeoxygenation», Chemical Engineering Journal, **120-132**.
3. Gheorghita Mitran, Octavian-Dumitru Pavel., **2013**- « Molybdena–vanadia supported on alumina: Effective catalysts for the esterification reaction of acetic acid with *n*-butanol», Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **370** , **104-110**.
4. A.I.M., **1978** - «The relationship between the oxidation activity and the acid-base properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -based mixed oxides : I. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ --- $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ --- $\text{MoO}_3$  systems», Journal of Catalysis, **52**,**16-24** .
5. KARMAN.M., **1990**- Ph.D. Thesis, Fuel and Chemistry Inst., Baku, USSR.
6. JAIN S.L.; PRASAD V.V.D.N.; SAIN B., **2008**- «Alumina supported  $\text{MoO}_3$ : An efficient and reusable heterogeneous catalyst for synthesis of 3,4-dihydropyridine-2(1H)-ones under solvent free Conditions», *Catalysis Communications*, **9**, **499–503** .
7. TSILOMELEKIS G.; CHRISTODOULAKIS A.; BOGHOSIAN.S., **2007**- « Support effects on structure and activity of molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane», *Catalysis Today*, **127(1-4)**, **139-147**.
8. CHRISTODOULAKIS A.; HERACLEOUS E.; LEMONIDOU A.A., BOGHOSIAN S.,**2006**- «An operando Raman study of structure and reactivity of alumina-supported molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane», *Journal of Catalysis*, **242**,**16–25**
9. ZAHARAN A.A.; SHAHEEN W.M.; EL-SHOBAKY.G.A., **2005**- «Surface and catalytic properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  system doped with  $\text{Co}_3\text{O}_4$ », *Materials Research Bulletin*, **40**, **1065–1080** .
10. M.Riad S.Mikhail., **2015**- « Effect of support modification on the characterization and catalytic activity of  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  talysts», Journal of Energy Chemistry, **520-528**.
11. MingyuanYua, Wenwen Qu , Shengming Xu , **2018**- « Interfacial stability, electronic property, and surface reactivity of  $\alpha$ -

- MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites: DFT and DFT + calculations**», Computational Materials Science **217-227**.
12. RAJAGOPAL S.; MARZARI J. A.; MIRANDA R., **1995**- "Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Bronsted-Lewis Acidity", Journal of Catalysis, **151**, **192-203**.
  13. WANG X.; ZHAO B.; JIANG D.; XIE Y., **1999**- "Monolayer dispersion of MoO<sub>3</sub>, NiO and their precursors on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Applied Catalysis A, **188**, **201-209**.
  14. YOUSSEF A.M.; EL-WAKIL A.M.; TOLLAN K.; AL-NABARAWYTH., **1990**- "Removal of hydrogen sulphide as a pollutant in gas streams by modified activated carbons", Afinidad XLVII, **425**, **336-340**.
  15. SING K.S.W., **1968**- "Empirical method for analysis of adsorption isotherms", Chem. Inds. (London), **2**, **1520-1521**.
  16. BRUNAUER S.; EMMETT P.M.; TELLER E., **1938**- "Adsorption of gases in multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc., **60**, **309-319**.
  17. T D Nguyen, D Maruoka and M Nanko, **2015**- "Oxidation of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid materials at high temperatures", Materials Science and Engineering **20-012015**.
  18. GREGG J., SING K.S.W., **1982**- "Adsorption, surface area and porosity", Acad. Press, London, **2<sup>nd</sup> Ed.**, **371**.