

دراسة تشكل وبنية الطور البلوري

الميكرومسامي $Alpo_4-5$

د. ابراهيم راهب

□ ملخص □

تمَّ في هذه المقالة دراسة بنية الزيوليت (zeolite) فوسفات الألمنيوم $Alpo_4-5$ وآلية تشكله أثناء عملية تصنيعه بالمعالجة الحرارية (hydrothermally) وذلك باستخدام مجموعة من الطرق الفيزيوكيميائية مثل $X-ray$ ، دراسة مورفولوجيا السطح بالمجهر الإلكتروني، الأشعة تحت الحمراء IR والتحليل التفاضلي الحراري DTA. يتكون مزيج التفاعل من جملة أكسيد الألمنيوم المائي، أكسيد الفوسفور، الماء، ثلاثي إيثيل أمين (TEA)، وذلك في مجال حراري (373-473K). كما أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة البلورة. وتبلغ قيمة طاقة تنشيط عملية البلورة حوالي 250 KJ/mol. والطور المتشكل $Alpo_4-5$ يتبلور على شكل تجمعات كروية تتألف من بلورات مشورية إذ تتوافق عملية التبلور بزيادة حجم المسام الكلي والحاوية على جزيئات الأمين.

PO₄ وتحتوي هذه البنية على مسامات
أقطارها 8Å (4).

تتلخص طريقة تصنيع الزيوليت
Alpo₄-5 بالشكل التالي:

يتم مزج أكسيد الألمنيوم المائي مع
حمض الفوسفور المركز (وذلك بعد تحديد
نسبة الأوكسيد النقية وتحديد تركيز الحمض
بدقة) بوجود كمية قليلة من الماء، وهذه
الكميات مأخوذة وفق العلاقة المولية التالية:
1Al₂O₃:1P₂O₅:40H₂O وهي المرحلة
الأولى. يُحرك المزيج ببطء حتى التجانس ثم
يُضاف إلى هذا المزيج أساس عضوي أو أحد
أملاح الأمونيوم الرباعية وفي حالتنا هذه
استخدمنا ثلاثي ميثيل أمين (C₂H₅)₃N وفق
العلاقة المولية 1.5TEA:1Al₂O₃ ويُسمى
العامل المشكل للبنية (Templat) ويُحرك
المزيج حتى التجانس وهي المرحلة الثانية، أما
المرحلة الثالثة فهي البلورة وذلك بالمعالجة
الحرارية، وقد أُجريت عملية البلورة في وعاء
من الستانلس غير القابل للصدأ ومحكم
الإغلاق، والحاوي بداخله على كأس مقاوم
للحرارة وحامل كيميائياً مصنوع من مادة
التيفلون. ثم أُجريت عملية البلورة في مجال
حراري 373-473K خلال زمن يتراوح 1-
24 ساعة.

وبعد انتهاء المعالجة الحرارية تم فصل
الطورين الصلب والسائل، ثم غسل الطور

في عام 1982 - 1983 ظهرت أول
مقالة حول تصنيع نوع جديد من فوسفات
الألمنيوم البلورية الميكرومسامية ويُرمز لهذه
الفصيلة بـ Alpo₄-n حيث n - عدد يُشير إلى
رقم البنية (قطر المسام وحجمه ونوع الأساس
المستخدم في عملية التصنيع). هذه الفصيلة
تنتمي إلى مجموعة مركبات الأوكسيد المشتركة
التي تزداد أهميتها في الصناعة وخاصة
استخدامها في عمليات التكسير الحفري
للتواتج النفطية وعمليات البلمرة والتماثر
والألكلة وتنقية المركبات وفضلها، إنَّ بنية
هذه المركبات تشبه بنية الزيوليتات
(zeolites) (1,2)، وهذا النوع يلقي في
الوقت الراهن اهتماماً كبيراً من قبل العلماء
ويشكل مادة أساسية للدراسات العملية
وذلك لكون هذه المركبات تتألف من بنية
بلورية تحتوي على مسامات دقيقة أبعادها من
مرتبة أبعاد الجزيئات لذلك تُسمى بالمرشحات
الجزيئية (Molecular Sieves) وأيضاً
لأهميتها في إمكانية استخدامها في عمليات
الإمتزاز أو استخدامها كوسائط أو حامل
للسيطة (3). إنَّ بنية الزيوليتات الطبيعية أو
ليس لها بنية مشابهة في الزيوليتات الطبيعية أو
الإصطناعية وهي تحتوي على قنوات غير
متقاطعة والتي تتشكل من تقاطع اثني عشر
ذرة أكسجين لرباعيات الوجوه AlO₄ و

الصلب بالماء المقطر وجفف في الدرجة 105°C.

وقد بينت دراسة العينات بالأشعة السينية في مختلف مراحل التفاعل أنها تملك بنية غير بلورية في المرحلتين الأولى والثانية وبنية بلورية في المرحلة الثالثة نتيجة تشكل الطور $AlPO_4-5$ الشكل (1).

بعد ذلك درسنا العلاقة الحركية لدرجة التبلور بدلالة زمن التفاعل وذلك باستخدام الأشعة السينية بعد إدخال مادة قياسية معروفة البنية وبنسب معلومة ولا تملك بنية بلورية ومزجها مع عينة الطور $AlPO_4-5$ المحضر خصيصاً لهذه الغاية والكامل التبلور. بعد ذلك أخذ طيف الأشعة السينية ورسمنا المنحني القياسي لنسبة البلورة بدلالة نسبة المادة القياسية التي أدخلت وهي أكسيد الألمنيوم. استخدمنا هذا المنحني لتحديد نسبة البلورة في عينات الدراسة الحركية، فحصلنا على المنحني الحركي من أجل درجات حرارة مختلفة 413K, 433K, 453K الشكل (2). يُمكن وصف هذه المنحنيات بمعادلة كولمغورف (5):

$$Z = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (1)$$

حيث:

Z - النسبة المتوية للطور البلوري المتشكل.

τ - زمن التفاعل (ساعة).

n, k - ثوابت.

إن قيمة n تتغير بسرعة تشكل النوى الأولية للطور البلوري بدلالة الزمن، وبشكل عام فإن $n=4$ إذا كانت سرعة تشكل النوى الأولية وتحو البلورات ثابتة، أما إذا كانت إحداهما متزايدة مع الزمن فإن n > 4 وتكون $n < 4$ إذا كانت إحدى السرعتين متناقصة وفي حالة وجود كثير من الزيوليتات $n > 4$ (5). لإيجاد قيمة كل من n و k نستخدم الشكل الخطي للمعادلة (1):

$$\ln \ln \frac{1}{1-z} = \ln k + n \ln \tau \quad (2)$$

وفي حالتنا هذه حصلنا على قيمة $n=3.1$ ومن أجل الدرجة 413K فإن

$$k_{413} = 2.63 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-3} \text{ وبما أن } n < 4 \text{ هذا}$$

يدل على أنه تتناقص سرعة تشكل النوى الأولية للطور البلوري مع الزمن أي أن معظم هذه النوى تتشكل في بداية مرحلة المعالجة الحرارية، وقد أكد باربرو وآخرون (6, 5) بأن معادلة كولمغورف تصف المنحنيات التجريبية بشكل جيد حتى $z = 0.8$ ولذلك وباستخدام القيمة المستخرجة لـ n تم تحديد الثوابت k من أجل درجات الحرارة الأخرى حيث عند $z = 0.81$ للدرجة 433K و $z = 0.76$ للدرجة 453K تكون قيم الثوابت على

الشكل

التالي:

$$k_{453} = 0.166 \text{ h}^{-3}, k_{433} = 6,43 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-3}$$

1405 و 1480 تعزى إلى وجود الشكل المبرتن لثلاثي إيتيل الأمين وارتباطه مع الشبكة البلورية (8). وفي المجال 1640cm^{-1} إلى وجود مجموعات OH^- (7). أما في المجال $2600 - 3000\text{cm}^{-1}$ فإنَّ الفعاليات تدل على وجود الأمين بشكل ملح أميني نتيجة تفاعل الأساس المضاف مع المراكز الحمضية المختلفة لفوسفات الألمنيوم (13).

وبدراسة الطور المتشكل $\text{Alpo}_4\text{-5}$ بواسطة التحليل التفاضلي الحراري DTA حيث سرعة تغير درجة الحرارة كانت 10 deg. min^{-1} تبين أنَّ المكونات الطيارة للطور $\text{Alpo}_4\text{-5}$ تنطلق؛ ويُرافق ذلك امتصاص للحرارة حيث تظهر قمتان الأولى في المجال $100 - 110^\circ\text{C}$ والثانية $225 - 250^\circ\text{C}$ الشكل (5)، إنَّ القمة الأولى يُمكن نسبها إلى انطلاق جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً والثانية تدل على انطلاق جزيئات TEA وماء التبلور.

لقد درس مؤلفو (14) الخواص الإمتزازية لـ $\text{Alpo}_4\text{-5}$ وذلك بامتزاز الآزوت في درجة حرارة الآزوت السائل وتبين أنَّ جزيئة TEA تقع ضمن مسامات الشبكة البلورية وتنطلق أثناء التسخين والتي تقود إلى تفرغ المسامات بشكل كامل في مجال درجة الحرارة $200 - 350^\circ\text{C}$ وهذا يتطابق مع نتائج DTA التي حصلنا عليها. ويُمكن أن تُعزى

وقد استخدمنا هذه القيم بالإضافة إلى القيمة k_{413} لحساب طاقة تنشيط عملية بلورة الطور $\text{Alpo}_4\text{-5}$ بافتراض أنَّ:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (3)$$

ونتيجة ذلك حصلنا على قيمة $E_a = 250 \text{ KJ/mol}$ وهي قيمة كبيرة وذلك يعود لتشكيل الطور البلوري $\text{Alpo}_4\text{-5}$ ، ونلاحظ من الشكل (3) حيث الصور الإلكترونية للطور الناتج أن هذا الطور يتكون من حبيبات كروية بقياس $20 - 30 \mu\text{m}$ ترسب لتشكيل تجمعات كبيرة الشكل (3a)، وهذه التجمعات تتألف بدورها من بلورات صغيرة موشورية الشكل (3b) كما أنَّ اتحاد هذه البلورات في تجمعات أكبر يُساهم بشكل كبير في زيادة الطاقة السطحية للنوى.

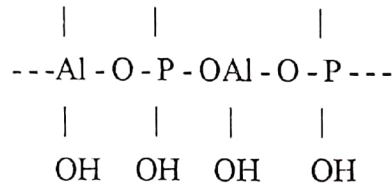
إنَّ دراسة الطور المتشكل $\text{Alpo}_4\text{-5}$ بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء IR الشكل (4) تبين أنَّ قمة الامتصاص الأعظمية والعريضة في المجال $1100 - 1400\text{cm}^{-1}$ ، تُشاهد في طيف فوسفات الألمنيوم وتُعزى إلى وجود المجموعات TO_4 ($T = \text{p, Al}$) والموجودة في البنية البلورية وغير البلورية (9, 8, 7). فلانغين (10) يعتقد أنَّ قمة الامتصاص 1140cm^{-1} تدل على اهتزاز الارتباطات الخارجية لرباعيات الوجوه. ويرى بعض المؤلفين (11, 12) أنَّ هذه القمة مرتبطة بوجود الرابطة $\text{P}-\text{O}^-$ لرباعي الوجوه PO_4 إنَّ قمم الامتصاص في المجال

حرارة انطلاق الجزيمات TEA إلى عاملين أساسيين:

أولاً: وقوع جزيمة TEA داخل مسامات $AlPO_4-5$ أثناء تشكل هذا الطور وذلك في مرحلة تشكل النوى الأولية. ثانياً: تشكل ارتباط قوي مع مراكز معينة للشبكة البلورية. إن القطر الحركي لجزيمة TEA يساوي $7,8A^\circ$ وهو قريب من قطر المسام في البنية البلورية لـ $AlPO_4-5$ البالغ $8A^\circ$.

مناقشة النتائج:

إن وجود الجملة (أكسيد الفوسفور، أكسيد الألمنيوم، H_2O , TEA) في شروط المعالجة الحرارية يزيد من فعالية جزيمات الماء وبالتالي زيادة تركيز الشوارد H^+ و OH^- والتي هي ضرورية لخملة فوسفات الألمنيوم البوليمرية التي لها الصيغة



ويزيد من انحلال أكسيد الألمنيوم المستخدم في عملية الإصطناع، إضافة الأمين تؤدي إلى ازدياد قيمة PH وفي الوقت نفسه تجري عملية ارتباط الأمين على المراكز الفعالة لفوسفات الألمنيوم البوليمرية، كما الجذور الهيدروكربونية للأمين المتمز تملك خاصية هيدروفوبية وبالتالي تعيق عملية اقتراب

جزيمات الماء وشوارد الهيدروكسيل من بوليمر فوسفات الألمنيوم ويؤدي ذلك إلى إبطاء عملية الخملة بشكل ملحوظ، وبالتالي فإن المرحلة التي تحدد تفاعل تشكل أورثو فوسفات الألمنيوم هي عملية انتشار جزيمات الماء و OH^- إلى بوليمر فوسفات الألمنيوم (15).

من خلال نتائج التحليل الكيميائي للطورين الصلب والسائل بعد المعالجة الحرارية (15) تبين أن الأطوار البلورية تتشكل عندما يكون تركيب الطور السائل يدل على وجود بوليمر فوسفات الألمنيوم وتكون العلاقة بين الأوكسيدين تقريباً ثابتة وتتراوح ما بين $(2,5 - 2) (P_2O_5 / Al_2O_3)$ أما من أجل تشكل الطور $AlPO_4-5$ فعلى الرغم من وجود البوليمر لا بد من وجود عامل آخر وهو الأساس العضوي.

ويجب التنويه إلى أن بنية الطور $AlPO_4-5$ تختلف عن بنية أورثو فوسفات الألمنيوم المائية في الحالة الأولى لأن الألمنيوم يملك بنية رباعي الوجوه فقط (عدد التساند مساوياً 4) أما في الحالة الثانية فإن الألمنيوم يوجد على شكل رباعي وثمانى وجوه (عدد التساند 4 و 6)، بالإضافة إلى أن البلورات في الحالة الأولى تتوضع بشكل فراغي يحتوي على مسامات داخلية أما في الحالة الثانية فتتوضع بشكل طبقات مستوية لا تحوي مسامات داخلية، وقد أكدت الدراسات بواسطة (16)

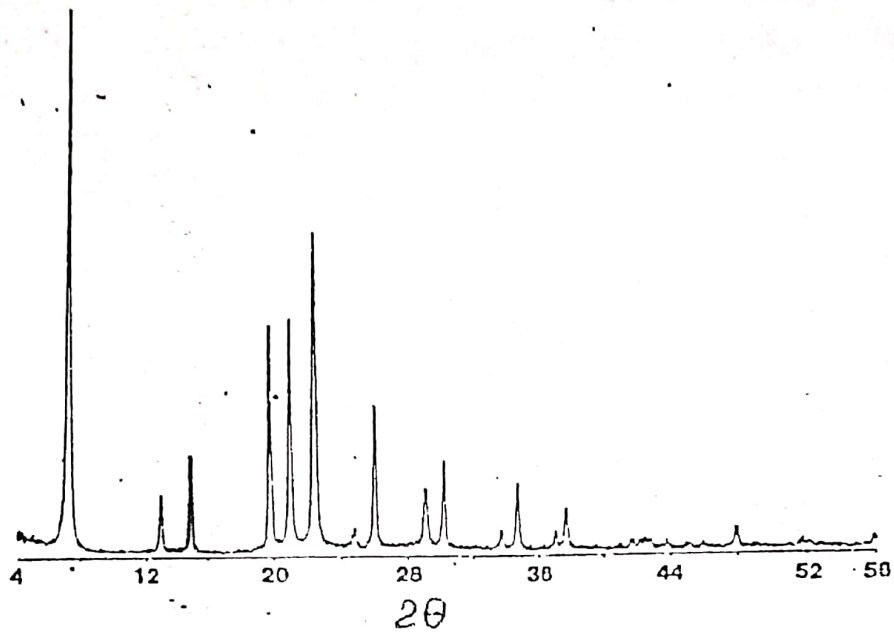
NMR على أن إدخال TEA أثناء عملية التصنيع يؤدي إلى زيادة تركيز الألمنيوم بشكل رباعي وجوه. يتشكل الطور $AlPO_4-5$ عندما يكون في وسط التفاعل $PH > 6$ ، وهذا الطور يحتوي في مساماته الداخلية على جزيئات العامل المشكل للبنية (Templat) وهو هنا TEA ويكون في حالة رباعي وجوه (شكل ميرتن).

ويرتبط بشكل قوي مع الشبكة البلورية وهذا ما تدل عليه نتائج الدراسة بواسطة DTA. ومن خلال النتائج التي حصلنا عليها يمكن اقتراح آلية تشكل الطور البلوري $AlPO_4-5$ أثناء المعالجة الحرارية بوجود TEA على الشكل التالي:

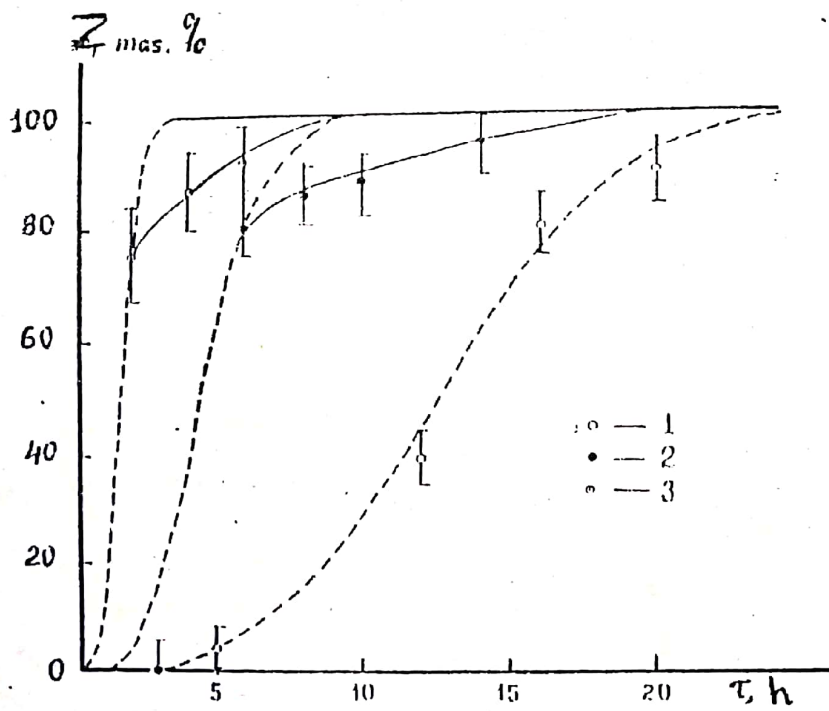
عندما يكون $PH > 6$ فإن الألمنيوم يميل إلى تشكل بنية رباعي وجوه وهذا يتعلق بوجود شوارد الألمنيوم في المحلول بدرجة حلمهة عظمى $Al(OH)_4$. لكن هذا الارتباط غير ثابت حيث أن جزيئات الماء تحاول إكمال البنية إلى ثماني وجوه، إن ثبات البنية $Al(OH)_4$ سوف يزداد أثناء امتزاز جزيئات TEA على المجموعات الهيدروكسيلية المرتبطة مع الألمنيوم (الشكل 6) وهذا الارتباط يقود إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة الألمنيوم ونتيجة لذلك تتناقص قدرته على الارتباط مع جزيئات الماء كي تصبح البنية ثمانية، عدا ذلك فإن الجذور الهيدروكربونية لـ TEA تؤدي إلى خفض احتمال اقتراب جزيئات الماء من ذرة

الألمنيوم. وهناك أيضاً وجود معقدات فوسفات الألمنيوم. في وسط التفاعل تساهم في تشكيل البنية المسامية $AlPO_4-5$ حيث تكون مرتبطة بها جزيئات TEA. وأثناء تشكل الطور $AlPO_4-5$ فإن هذه المعقدات يجب أن ترتبط مع بعضها بشكل تصبح فيه جزيئة TEA داخل النواة الأساسية وما يُعيق هذه العملية وجود الجذور الهيدروكربونية، واحتمال تشكل هذا الارتباط ضعيف لكنه يزداد بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا مما يُعطي مساهمة إضافية في القيمة الكيرى لطاقة التنشيط.

ويلاحظ أن جزيئات TEA الممتازة على المجموعات الهيدروكسيلية الموجودة على سطح النوى المشكّلة من الطور $AlPO_4-5$ تؤدي إلى جعل السطح هيدروفوبي مما يؤدي إلى زيادة التوتر السطحي وبالتالي إلى طاقة تشكل النوى كما يساهم في ازدياد طاقة التنشيط ويُفسر أيضاً محاولة تجمع النوى حول بعضها وتشكيل تجمعات كروية الشكل (3). إن البنية الصحيحة للطور $AlPO_4-5$ يجب أن لا تحتوي على المجموعات الهيدروكسيلية لأنها مؤلفة من تعاقب منتظم للرباعيات PO_4 و AlO_4 ، في هذه الحالة إن الشكل الميرتن لـ TEA يمكن أن يكون مرتبطاً مع ذرات الأوكسجين المرتبطة مع الألمنيوم والفوسفور بواسطة جسور $-Al - O - P$ (الشكل 6). هذا الارتباط يمكن اعتباره

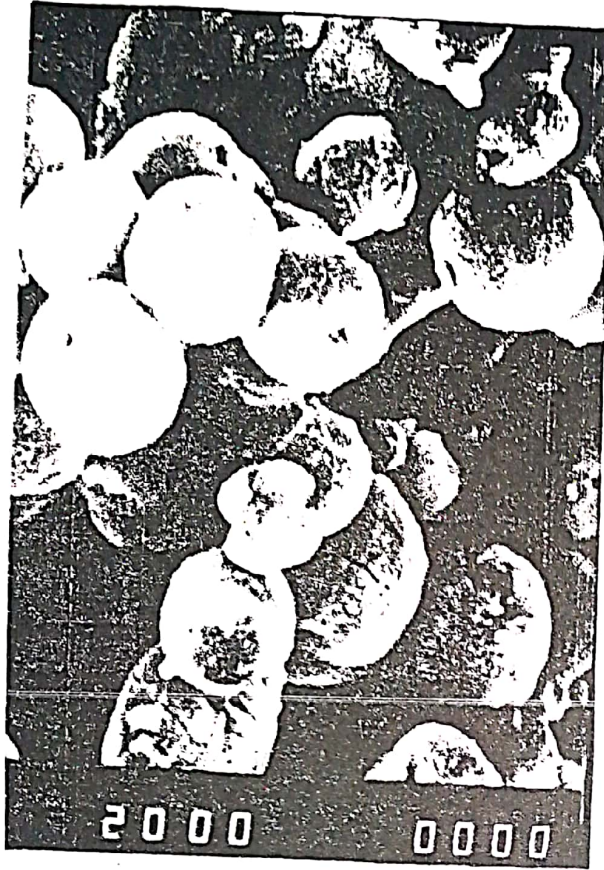


الشكل (1). طيف الأشعة السينية (X-ray) للطور₄₋₅ Alpo₄



الشكل (2). المنحنى الحركي لتبلور الطور₄₋₅ Alpo₄ بوجود TEA .

.1- 413K , 2- 433K , 3- 453K

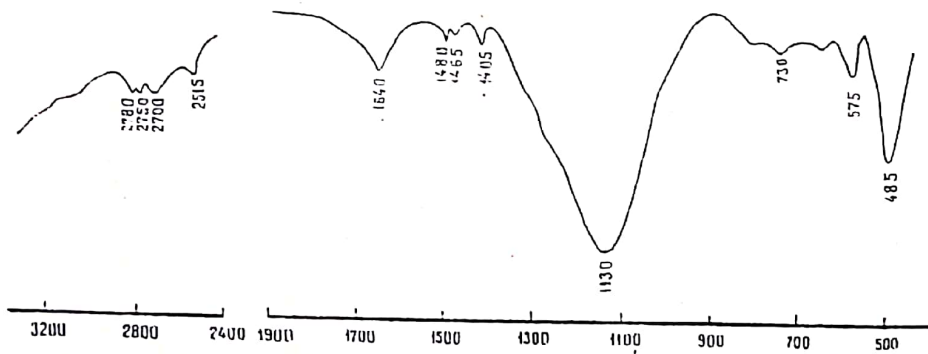


a

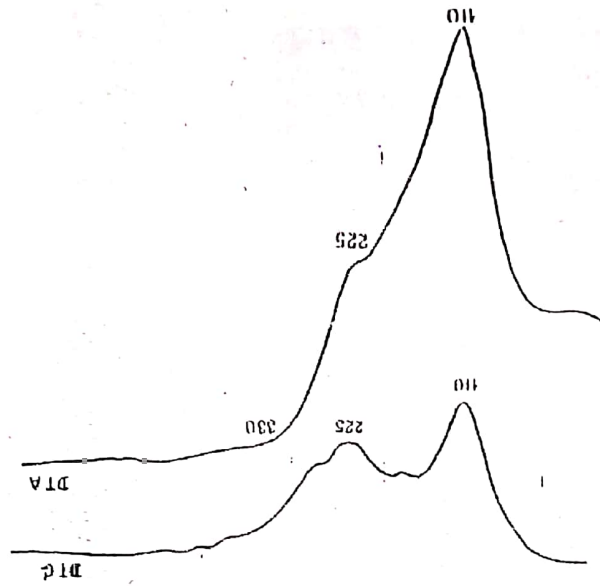
b



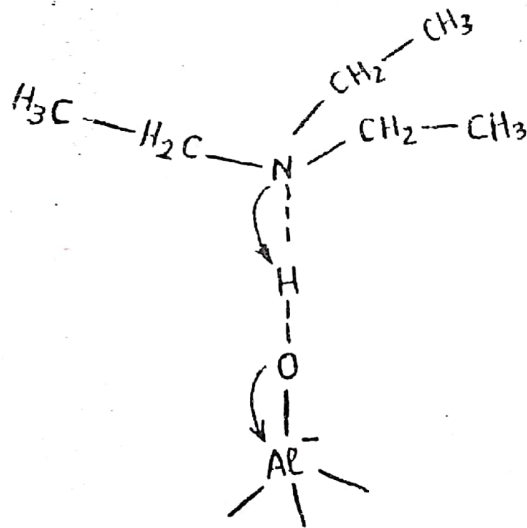
- الشكل (3). الصور الإلكترونية لحبيبات الطور₄₋₅ AlPO₄ المحضّر بوجود TEA .
 a- التجمعات البلورية. 20-30 μ.
 b- البلورات المشورية.



الشكل (4). طيف الأشعة تحت الحمراء IR للطور₄₋₅ AlPO₄ بوجود TEA .



الشكل (5). منحنيات التحليل التفاضلي الحراري للطور 5- $AlPO_4$ بوجود TEA.



الشكل (6). آلية تثبيت البنية الرباعية للألمنيوم.

ABSTRACT

A novel class of crystalline, microporous aluminophosphate phases represents the first class of molecular sieves with framework oxide compositions free of silica. The novel phases can be synthesized hydrothermally in the presence of organic amines and quaternary ammonium templates.

The crystal structure of $AlPO_4-5$ has been well established. It has a novel three-dimensional structure with hexagonal symmetry (cell constants $a = 1.373$ nm, $c = 0.848$ nm, and $\gamma = 120^\circ$; Unit cell composition $12 AlPO_4 \cdot nH_2O$) and contains one dimensional channels (pore diam. = A°) oriented parallel to the C-axis and bounded by 12-membered rings composed of alternating AlO_4 and PO_4 tetrahedra.

$AlPO_4-5$ was synthesized according to the hydrothermal procedure by crystallizing it from a gel of composition: 1.5 TEA.1,0 Al_2O_3 .1,0 P_2O_5 .40 H_2O . The crystals of $AlPO_4-5$ were washed thoroughly with distilled water, filtered, and dried in an air oven at 373K.

REFERENCES

1. Patent (USA). 1982,4.310.44 N0 , jon 12.
2. Patent (USA). 1983,4.385.99 N4 , May 31.
3. Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R.L., wilson S.T. 1986. "New Development in Zeolite Science and Technology". proc. 7th Intern. Zeolite conf. Tokyo.Aug,17 - 22. Tokyo, Amsterdam a.a,1986. p.103.
4. Dworezkov G.,Rumplmayr G.,Mayer H.,Lercher J.1984,"Adsorbtion and catal. Oxide Surface". proc.symp. Uxbridge,June 28 -29. Amsterdam e.a, 1985.p.163.
5. Barrer R.M., 1982. Hydrothermal chemistry of Zeolitea.
6. Jdanov C.P., Samolerich N.N., 1981. Synthetic Zeolite.
7. Zineyk R.U., Ballikov A.G.,Gavrelenko I.B., Shevyakov A.M. 1983., "Ir-Spectroscopy in Inorganic Technology"> Chemisty .P.160.
8. Misheva E.P., 1988. Structural Investigations of Hydroxy Aluminium phosphates Obtained from 5- hydroxy dialuminium Chlorid and Monosodium phosphateu.Lecture in Bulgaria Academy of Science, T.41, 1 N2, P.57-60.
9. Rathasamy P.,Kilkarni S.B., Shiralkov V.P.1986. Synthesis and Characterization of L - type Zeolites. Rec.Adv. Catal. and Catal.React.Eng., Hyderabad, P.111 - 117.
10. Flanigen E.M. 1976./Study of Structure of Zeolites with Method Ir-Spectroscopy/. Zeolite Chemistry and Catalysis / Red. Rabo J.A., T.1.
11. Corbridge D.E., Lowe E.J. 1954. The Infra-red Spectra and some Inorganic phosphorus Compounds. J.Chem.Soc. N2. P.493 - 502.

12. Gelsthorpe M.R., Teocharis C.R. 1986. The Efficient Removal of Organic Templating Molecules from Aluminophosphate Molecular Sieves, J.Chem. Soc., Chem.Comm., P.781 - 782.
13. Bellamy L. 1963. Ir-Spectroscopy Complicated Molecules. Publish. foreign liter. P.379.
14. Dworezkov G.A., Kuzenitsova E.I., Frolov Y.G., 1986. Porous Structure of Aluminophosphate molecular Sieves. Coll.J. T.48, N3. P. 542 - 546.
15. Raheb I. 1991.Ph.D thesis, Moscow,Inst.MXTI.
16. Lahn E., Mullur D.,Wieker W. 1989. On the Synthesis of the Aluminoposphate Molecular Sieves $AlPO_4-5$. Zeolite, V.9, May,P.177.