

تحضير وتوصيف الجملة ألومينا_زركونيا المحملة بالكبريتات

الدكتور ابراهيم راهب*

الدكتور عبد العزيز بيطار**

أيهم غندور***

(تاريخ الإيداع 31 / 8 / 2017. قَبْلَ للنشر في 26 / 12 / 2017)

□ ملخص □

حُضرت ثلاث عينات من الأكسيد المشترك ألومينا_زركونيا بنسب مختلفة 0.1; 0.25; 1 $ZrO_2:Al_2O_3$ وذلك بطريقة المزج الميكانيكي للهلامات الألومينا والزركونيا المرسبة من محاليلهما المائية باستخدام محلول الألومينا كعامل مرسب. تُرك المزيج للترقيد لمدة 24 ساعة. رُشحت العينات المحضرة وغُسلت بالماء القطر لتمام التخلص من الأنيونات المرافقة، ومن ثم جُففت عند الدرجة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة. ثم تحميل العينات المحضرة بأيونات الكبريتات بنسب مختلفة (5,10)% بطريقة النقع (التشريب) باستخدام كبريتات الأمونيوم كمصدر لأيونات الكبريتات وتُركت العينات لمدة 24 ساعة مع التحريك. جُففت العينات الناتجة عند الدرجة $120^\circ C$ لمدة 6 ساعات ثم كُلست عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 3 ساعات. تم تعيين خواص البنية النسيجية للعينات المحضرة من خلال معالجة بيانات امتزاز غاز الأزوت عند الدرجة 77K، وتبين أن هذه الخواص تتغير بتغير نسبة الزركونيا والكبريتات المحملة، ودراسة الثبات الحراري للعينات من خلال منحنيات التحليل الحراري التفاضلي TG_DTA التي أظهرت ثباتاً حرارياً للعينات المحضرة عند درجات حرارة عالية، كما دُرست العينات المحضرة باستخدام تقانة الأشعة تحت الحمراء IR. التي بينت وجود مجموعة الكبريتات السطحية في العينات المحضرة.

الكلمات المفتاحية: ألومينا_زركونيا، التحميل بالكبريتات، الامتزاز، FT_IR، TG_DTA.

*أستاذ - قسم الكيمياء_كلية العلوم_جامعة تشرين_اللاذقية_سورية.

**أستاذ مساعد - قسم الكيمياء_كلية العلوم_جامعة البعث_حمص_سورية.

***طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء_كلية العلوم_جامعة تشرين_اللاذقية_سورية.

preparation, characterization of sulfated Alumina_Zirconia system

Dr. Ibrahem Raheb*
Dr. Abd-Alaziz Bitar**
Ayham Ghandour***

(Received 31 / 8 / 2017. Accepted 26 / 12 /2017)

□ ABSTRACT □

Three samples of alumina_zirconia mixed oxid $AL_2O_3_Zr_2O_4(1;0.25;0.1)$ mole ratio based on oxides were prepared by sol-gel precipitation method. The system $AL_2O_3_Zr_2O_4$ was obtained by mixing tow gel of alumina and zirconia precipited from aqueous solutions of alumina nitrate and zirconium chlorid using ammonium hydroxide solution as precipitated agent. The system after mixing was allwed to settle for 24 h. The resuling precipitate was filtered off and washed several times with deionized water and dried at $120^{\circ}C$ for 24 h. The powdered oven-dried hydrous alumina_zirconia was immersed in ammonium sulfate solution(1) M for 24 h to incorporate sulfate ions. The resulting sample was dried at $120^{\circ}C$ for 24 h, calcined at $550^{\circ}C$ for 6 h. The textural properties were determined by terating of adsorption data of N_2 at 77 K, and the results showed the changings in the textural properties.The TG_DTA analysis showed the thermal stable of the samples in a long rang of temperature. FTIR spectra showed that the sulfate ions were incorporated in the saples.

Keywords: Alumina_Zirconia, Sulfate supported, Adsorption, TG_DTA, FTIR

* Profesor, Dep.ofChemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Latakia , Syria.

**Profesor, Associate, Dep.ofChemistry , Faculty of Science, Albaath University, Homs, Syria.

***Postgraduate student , Dep.of Chemistry ,Faculty of Science , Tishreen University , Latakia , Syria.

مقدمة:

تمتلك الأكاسيد المشتركة خواصاً سطحية حمض_أساس مما يكسبها أهمية في العديد من التفاعلات الحفزية. يمكن زيادة الخاصية الحمضية للأكاسيد المشتركة لتصبح ذات قوة حمضية عالية (super acids) من خلال تحميلها بأيونات الكبريتات، وتعد من المواد ذات الأهمية الكبيرة في العديد من التطبيقات الصناعية وخاصة الصناعات النفطية من أجل تفاعلات الأكللة والتماكب... الخ [4-1].

تشكل تفاعلات تماكب الألكانات النظامية إلى مركباتها المتفرعة الموافقة أهمية بالغة في مجال الصناعات النفطية لإنتاج البنزين بمواصفات عالية (رقم أوكتان عالي)، وقد استخدمت من أجل هذه العملية محفزات عدة مثل $AlCl_3$ مع بعض الإضافات، والألومينا المكلورة.... الخ، لكن تعاني هذه المحفزات في حالات عدة من الإهيار وعدم الثبات وخاصة في الشروط الخاصة لمثل هذه التفاعلات مثل درجات الحرارة العالية [5].

لفتت محفزات الزركونيا المعزز اهتمام الباحثين في السنوات الأخيرة من أجل تفاعلات التماكب بفضل الخواص الحمضية القوية التي تتمتع بها، وعدم سميتها بالإضافة إلى إمكانية استخدامه في التفاعلات عند درجات حرارة منخفضة، كما أن الزركونيا المكبرتة جذبت اهتمام الباحثين بعد تحضيرها لأول مرة من قبل هينو (Hino) وأرانا (Arata) في عام 1979، ويمكن استخدام هذا النوع من المحفزات في العديد من التفاعلات العضوية مثل الأكللة، الأسيلة، التصبن وبعض تفاعلات التكاثف [9_6].

تمتلك الزركونيا المسلفنة فعالية حفزية وانتقائية عاليتين في تفاعل أزمة نظامي البوتان وتبين أن البنية رباعية الوجوه (Trigonal) للزركونيا تلعب دوراً مهماً في الفعالية الحفزية، بالإضافة إلى أن هذا المحفز يعمل على أزمة نظامي البوتان عند درجة حرارة منخفضة ولا يعرف حتى الآن السبب في ذلك وما زالت الأبحاث جارية في هذا المجال، كما أن إدخال أحد العناصر الانتقالية مثل Mn , Fe إلى بنية الزركونيا المسلفنة يعمل على ازدياد الفعالية الحفزية بمقدار مرتبة أو مرتبتين ويعزى ذلك إلى أن هذه العناصر وعند دخولها إلى بنية المحفز تعمل على تثبيت البنية رباعية الوجوه للزركونيا [10_11].

تتغير خواص البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية، حجم المسام الكلي) بتغير نسبة مكونات الأكسيد وغالباً تتناقص المساحة السطحية النوعية بازدياد نسبة الزركونيا ويتناقص حجم المسام الكلي [12]. ويؤدي وجود الأكاسيد مثل الألومينا إلى تثبيت بنية الزركونيا رباعية الوجوه مما يعزز من أداء وفعالية المحفز المحضر في التفاعلات الحفزية، بالإضافة إلى أن أيونات الكبريتات تعمل على ازدياد الخواص الحمضية السطحية بشكل واضح [13].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في أنه يتناول المحفزات الحمضية الصلبة المسلفنة على أساس الأكاسيد المشتركة التي يمكن استخدامها في العديد من المجالات الصناعية وخاصة الصناعات النفطية والاصطناع العضوي بالإضافة إلى البحث في إمكانية تحضير هذه المركبات محلياً والإستعاضة عن المواد المستوردة وما لذلك من أهمية اقتصادية بالغة. يهدف البحث إلى تحضير المحفز ألومينا - زركونيا المسلفن ودراسة الخواص السطحية للجملة المحضرة وتأثير تغير نسبة المكونات على هذه الخواص.

طرائق البحث ومواده:**1-تحضير الألومينا:**

حُضِرَ محلول مركز من نترات الألمنيوم $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ثم أُضيف لهذا المحلول محلول الألومينا المركزة $NH_4OH(30\%)$ بالتدرج مع التحريك المستمر حتى تشكل الهلام. تُرك الهلام الناتج للترقيد لمدة 24 ساعة ثم رُشِحَ وغسل بالماء المقطر حتى خلوهُ من أيونات النترات ثم جفف في فرن تجفيف عند الدرجة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة وبعدها طحن الناتج [12].

قسم إلى قسمين:

الأول هو المجفف عند الدرجة $120^\circ C$ ودعي بـ A .

الثاني تم تكليسهِ في الفرن عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 6 ساعات ودعي بـ A(C).

2_تحضير الزركونيا:

حضر محلول مركز من كلوريد الزركونيوم $ZrCl_4$ ثم أُضيف لهذا المحلول محلول الألومينا المركزة $NH_4OH(30\%)$ بالتدرج مع التحريك المستمر حتى تشكل الهلام . ترك الهلام الناتج للترقيد لمدة 24 ساعة ثم أُخذ قسم من الهلام رُشِحَ وغسل بالماء المقطر حتى خلوهُ من أيونات الكلوريد ثم جفف في فرن تجفيف عند الدرجة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة وبعدها طحن الناتج [12].

قسم إلى قسمين:

الأول هو المجفف عند الدرجة $120^\circ C$ ودعي بـ Zr.

الثاني تم تكليسهِ في الفرن عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 6 ساعات ودعي بـ Zr(C).

3_تحضير الأسيدي المشترك الألومينا_زركونيا:

تم تحضير ثلاث عينات بنسب مولية مختلفة وبطريقة المزج الميكانيكي والنسب هي كالتالي:
AZ1-1: مول من الألومينا إلى مول من الزركونيا .
AZ1-0.25: مول من الألومينا إلى 0.25 مول من الزركونيا.
AZ1-0.1: مول من الألومينا إلى 0.1 مول من الزركونيا.

تم التحضير بعد مزج هلام الألومينا المحضر كما سبق والمرقد 24 ساعة مع هلام الزركونيا المحضر سابقاً والمرقد 24 ساعة بعد المزج تم التحريك لمدة 3 ساعات ثم ترك الهلام ليرقد لمدة 24 ساعة وبعدها تم الترشيح والغسل بالماء المقطر حتى خلو الرشاحة من أيونات النترات والكلوريد، ثم جفف في فرن تجفيف عند الدرجة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة وبعدها طحن الناتج وقسم إلى قسمين:

الأول	المجفف	عند	الدرجة	$120^\circ C$ ودعيت	العينات	على	الترتيب:

الثاني تم تكليسهِ في الفرن عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 6 ساعات ودعيت العينات على الترتيب:
AZ1-1(C) AZ1-0.1(C) AZ1-0.25(C)

4_ التحميل:

أُخذت العينات الثلاث من الألومينا زركونيا غير المعالجة حرارياً وتم تحميلها بأيونات الكبريتات بنسبتين مختلفتين بطريقة النقع حيث كانت نسبة الكبريتات المحملة % 5,10 X وذلك بحل الكمية المناسبة من كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر ثم إضافة هذا المحلول إلى العينة مع التحريك المستمر وتركت العينات لمدة 24 ساعة ثم جففت عند الدرجة $120^\circ C$ لمدة 6 ساعات ثم كلست عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 3 ساعات ودعيت هذه العينات بـ $X-SO_4 / AZ-y$ حيث تشير X إلى النسبة المئوية للكبريتات المحملة.

تشير y إلى النسبة المولية A/Z.

- الأجهزة المستخدمة:

1_ تعيين خواص البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية، حجم المسام الكلي، نصف قطر المسام المتوسط، حجم المسام الدقيق) للعينات المحضرة من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها عن طريق دراسة امتزاز غاز الأزوت عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini III 2375 أمريكي الصنع وبعد تفريغ العينات لمدة يوم بواسطة مفرغة ملحقة بالجهاز وذلك عند الدرجة $250^\circ C$ وعند ضغط منخفض 10^{-4} torr.

2_ تمت دراسة الآثار الحرارية المرافقة للعينات في أثناء تسخينها باستخدام جهاز TG-DTA من نوع Lybys من شركة SATARAM توضع العينة في بوتقة من البلاتين وتسخن في فرن حراري ضمن برنامج تسخين معين وبسرعة تسخين محددة مع تدفق غاز حامل من الهليوم.

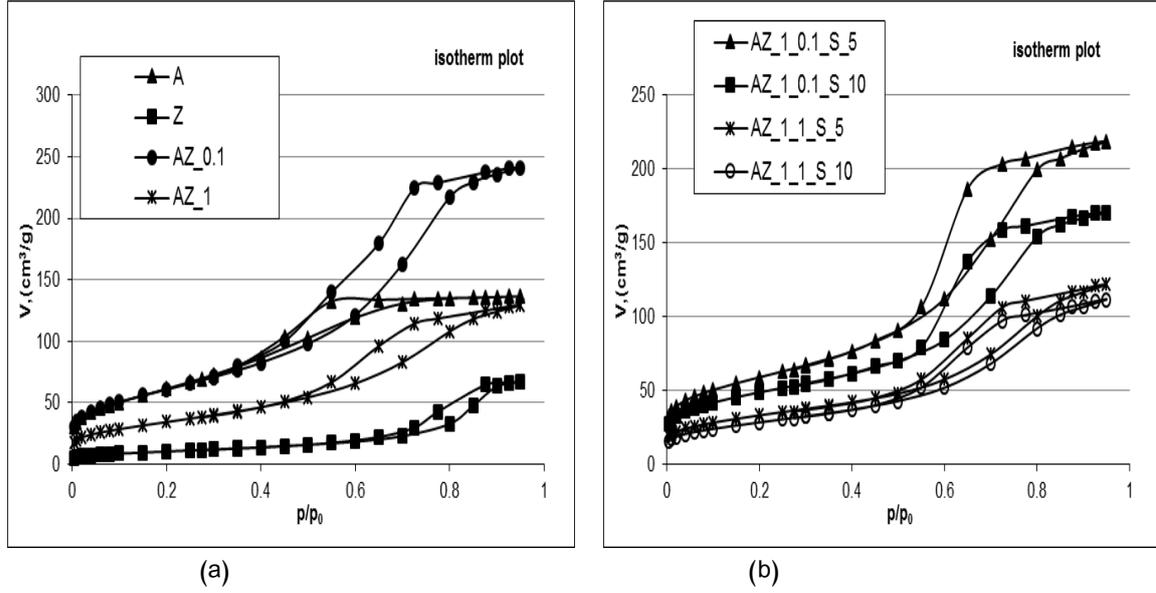
3_ درست العينات باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء FT-IR من نوع IR-Affinity-1 shimadzu للتعرف على بنية المزيج الأوكسيدي بعد التحميل.

النتائج والمناقشة:

1- البنية النسيجية:

من المهم جداً دراسة البنية النسيجية للعينات ودراسة تأثير نسبة الزركونيا ونسبة الكبريتات على عوامل البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام الوسطي، المسامية الدقيقة، حجم المسام الكلي، توزع حجم المسام)

تظهر منحنيات الامتزاز المتساوي الدرجة لبعض العينات المحضرة وجود البنية المسامية لهذه العينات واختلافها من عينة لأخرى كما يظهر في الشكل (1).



الشكل (1): منحنيات امتزاز غاز الأزوت عند الدرجة 77K لبعض العينات المحضرة

نلاحظ حدوث التكاثر الشعري في جميع العينات نتيجة وجود الأنشوجة التخلفية على منحنيات الامتزاز مما يدل على وجود المسامية المتوسطة مع وجود المسامية الدقيقة الذي يتأكد من خلال وجود رتبة على منحنيات الامتزاز في مجال الضغط النسبي المنخفض. من خلال تحليل معطيات منحنيات الامتزاز باستخدام علاقتي [14] BET, DR. تم تعيين عوامل البنية النسيجية لبعض العينات المحضرة كما يبدو في الجدول (1)

الجدول (1): عوامل البنية النسيجية لبعض العينات المحضرة:

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(ml/g)$	$r_p(^{\circ}A)$	$V_o(ml/g)$	C_{BET}	$E_{0Kj/mol}$	$(V_o/V_p) \%$
A	229.8	0.211	18.38	0.078	58	14	36
Z	38.1	0.103	54.29	0.013	83	14.14	12.6
AZ(1:0.1)	220.9	0.37	33.5	0.079	86	14.28	21.4
AZ(1:0.25)	179.7	0.215	23.99	0.043	68	13.8	20
AZ(1:1)	125.9	0.2	31.82	0.061	78	14.88	30.5
AZ(1:0.1) 5S	208.6	0.338	32.4	0.077	169	15.28	22.9
AZ(1:0.1) 10S	170.5	0.264	30.96	0.064	239	15.5	24.3

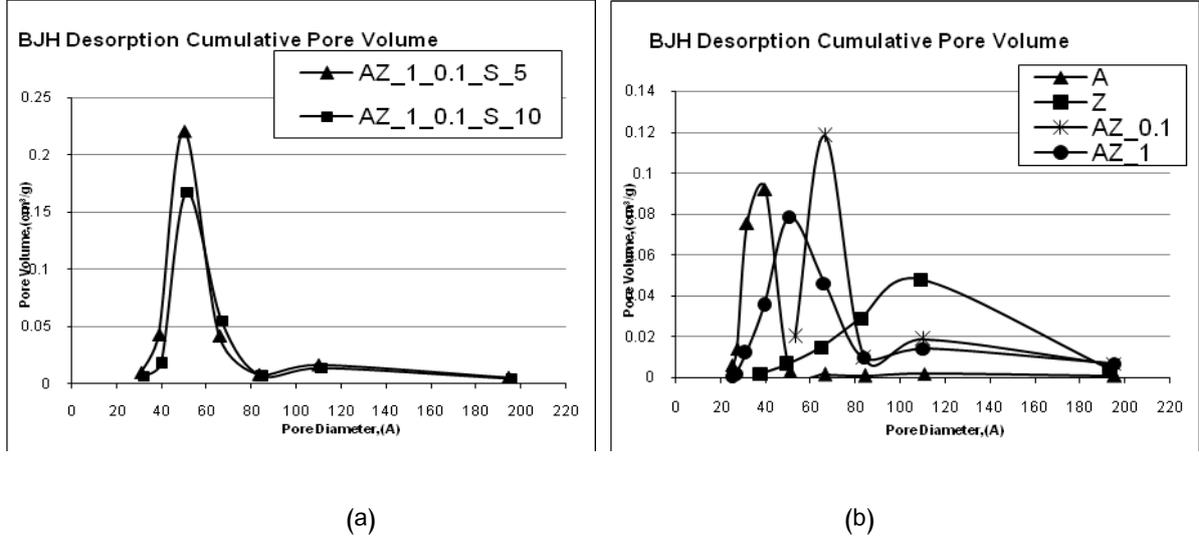
يبين العمود الثاني في الجدول (1) تغير المساحة السطحية النوعية لبعض العينات المحضرة، حيث تتناقص قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات بازياد نسبة الزركونيوم في الأكسيد المحضر وذلك من القيمة $220 m^2/g$ للعيينة AZ(1:0.1) إلى القيمة $125.9 m^2/g$ للعيينة AZ(1:1) ويعزى ذلك إلى أن أكسيد الزركونيوم Z يمتلك بنية مسامية ضعيفة، ويمتلك مساحة سطحية نوعية منخفضة مقارنة مع الألومينا A كما يبدو في العمود الثاني من الجدول (1) وبالتالي فإن ازياد نسبة الزركونيوم يمكن أن تؤدي إلى إغلاق بعض المسامات وينعكس ذلك على نصف قطر المسام الوسطي العمود الرابع الجدول (1) بينما يكون تغير نسبة المسامية الدقيقة مختلفاً.

أما في حالة الأكسيد المسلفن فنلاحظ أيضاً انخفاض قيمة المساحة السطحية النوعية بازياد نسبة الكبريتات حيث تنخفض قيمة المساحة السطحية النوعية من $220.9 m^2/g$ للعيينة AZ(1:0.1) إلى القيمة $208.6 m^2/g$ و $170.5 m^2/g$ للعينتين المسلفنتين AZ(1:0.1)5S و AZ(1:0.1)10S مما يدل على ارتباط الكبريتات وتشكل مركبات الكبريتات مع مكونات الأكسيد المشترك لا تمتلك بنية مسامية، مما يؤدي إلى انخفاض المساحة السطحية النوعية، ويعكس ذلك أيضاً على قيمة نصف قطر المسام الوسطي ونسبة المسامية الدقيقة.

نلاحظ من العمود السادس الجدول (1) أن قيمة ثابت علاقة BET منخفضة نسبياً مما يدل على التأثير المتبادل الضعيف بين سطح العينات والغاز الممتز، إن قيمة طاقة الامتزاز E_0 تكون منخفضة ولا تتجاوز $20 KJ/mol$ لجميع العينات مما يدل على طبيعة الامتزاز الفيزيائي للمادة الممتزة على سطح العينات.

نلاحظ أن هذه النتائج تتوافق مع العديد من الدراسات المرجعية حيث يتمتع الألومينا المحضر بالطرائق المختلفة بمساحة سطحية نوعية أكبر من الزركونيا، وعند إدخال الزركونيا يؤدي ذلك إلى انخفاض المساحة السطحية النوعية كما لوحظ في الدراسات المرجعية إدخال الكروم والمولبيدينيوم والتتغستين يؤدي إلى تناقص المساحة السطحية النوعية، كما بين العديد من الباحثين أن وجود الكبريتات السطحية يؤدي إلى انقاص المساحة السطحية النوعية [13,14].

يظهر الشكل (2) توزيع حجوم المسام لبعض العينات المحضرة



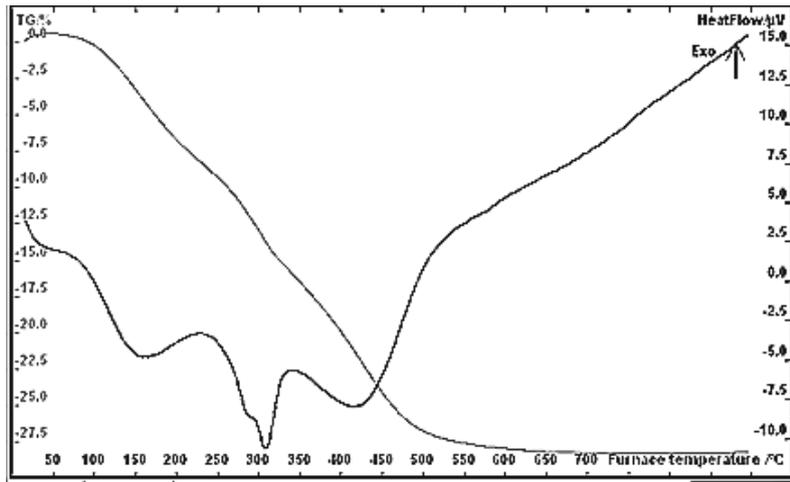
الشكل (2): منحنيات توزيع حجوم المسام

تؤدي تغيير نسبة الزركونيا في الأكسيد المحضر إلى تغيير واضح في توزيع حجوم المسام في البنية المسامية وتكون أقطار المسام الغالبة على نسبة الزركونيوم المنخفضة (AZ(1:0.1) حوالي 70°A ويتميز هذا التوزيع بقمة حادة، بينما بزيادة نسبة الزركونيا كما في العينة (AZ(1:1) نلاحظ ظهور قمة عريضة لمنحني توزيع حجوم المسام وتتمتع بنهاية عظمى حوالي 50°A كما يظهر في الشكل 2 (b).

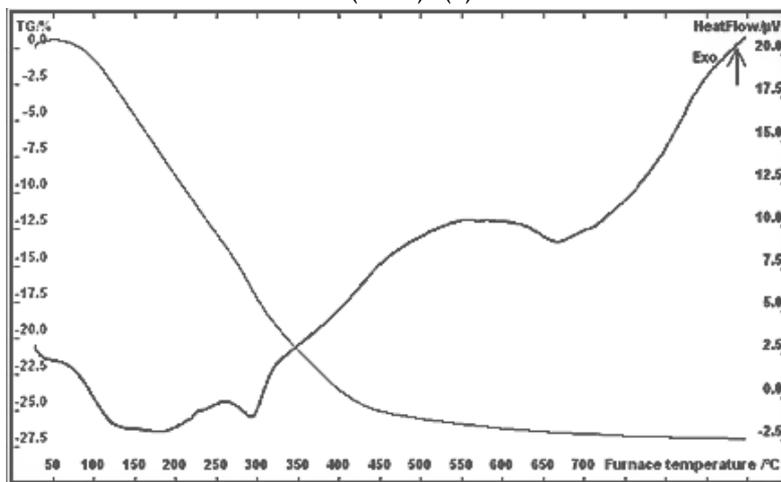
بينما عند التحميل بأيونات الكبريتات نلاحظ أولاً انزياح القمة العظمى لمنحني توزيع حجوم المسام باتجاه المسام الأصغر وتظهر القمة العظمى حوالي 50 °A للعينة AZ(1:0.1)5S كما في الشكل 2 (a) مما يشير إلى أن الكبريتات تشكل مع العناصر المكونة للأكسيد مركبات ذات بيئة مسامية، وثانياً نلاحظ أن ازدياد نسبة الكبريتات السطحية يكون تأثيره ضعيفاً على منحني توزيع حجوم المسام كما يبدو في الشكل 2 (a).

2- قياسات TG-DTA :

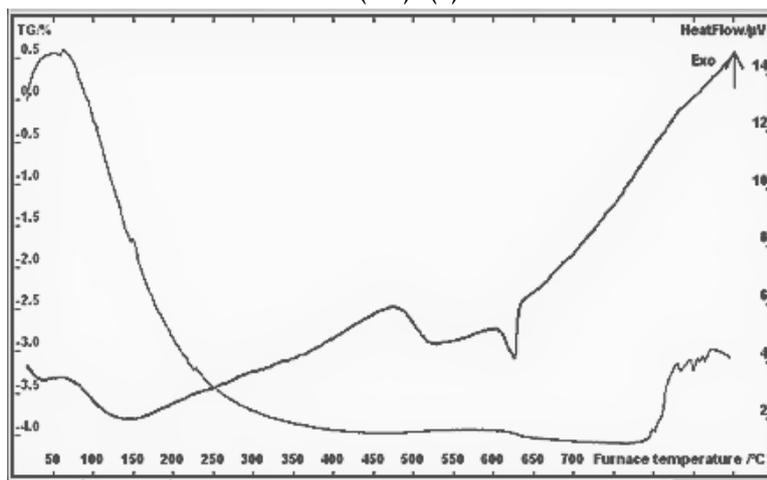
دُرِس الثبات الحراري للعينات المحضرة في هذا البحث باستخدام طريقة التحليل الحراري الوزني التفاضلي TG-DTA تبين منحنيات TG-DTA لعينات الأكسيد المشترك Al₂O₃-ZrO₂ بنسب مختلفة وغير المكلسة وجود الآثار الحرارية نفسها لجميع العينات مع اختلاف بسيط في قيمة الفاقد الوزني.



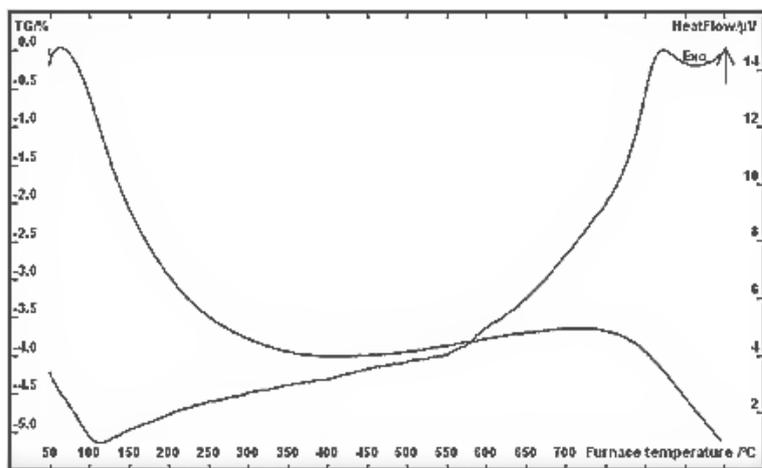
AZ(1:0.1) :(a)



AZ(1:1) :(b)



AZ(1:0.1)-5S :(c)



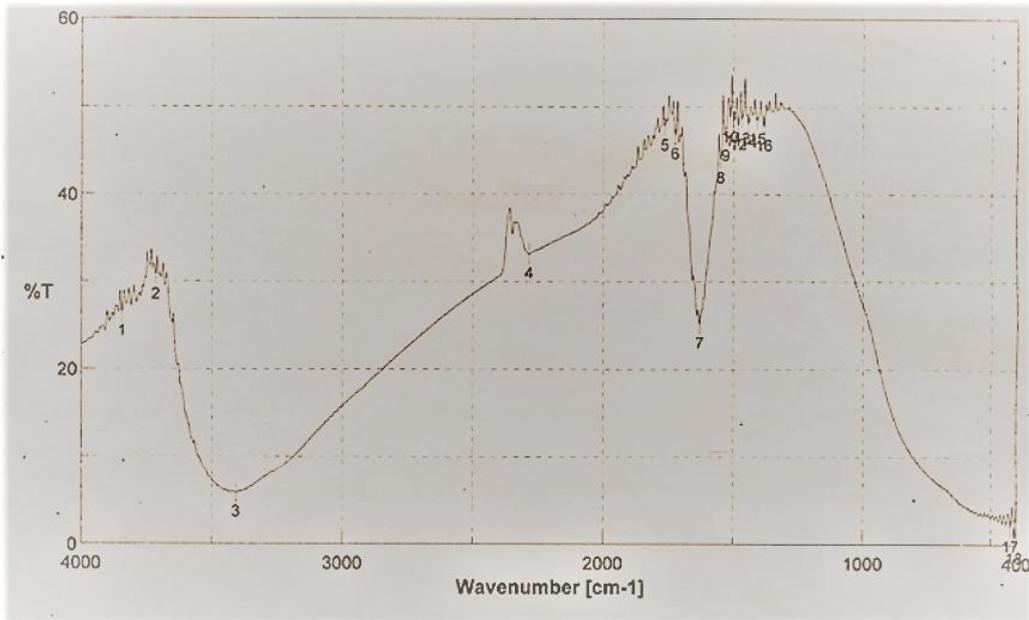
AZ(1:1)-5S (d)

الشكل (3) :منحنيات TG-DTA لبعض العينات

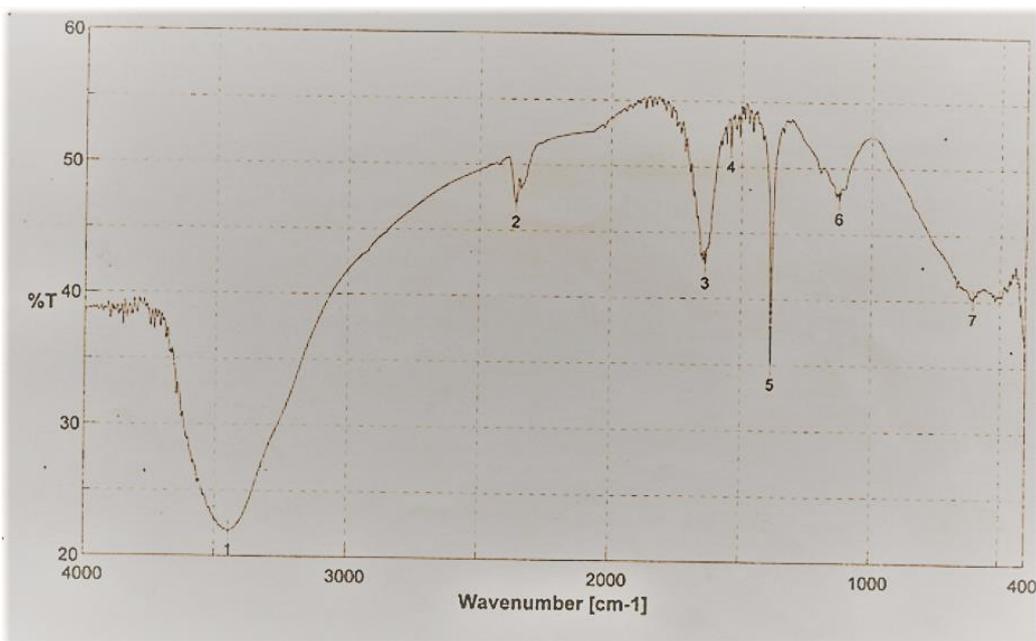
يظهر الشكلان (3-a) و (3-b) العينتان AZ(1:0.1), AZ(1:1) حيث توجد قمة في المجال $^{\circ}\text{C}$ (100_70) ويكون الفاقد الوزني عندها أعظماً ويعزى إلى فقد الماء الممتز فيزيائياً، كما تظهر قمتان آخراتان عند حوالي الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 300 و $^{\circ}\text{C}$ 425 تعبران عن فاقد وزني أيضاً وتعزيان إلى نزع الماء من المسام الدقيق وتفكك المجموعات الهيدروكسيلية السطحية على الترتيب. وتكون العينات ثابتة حرارياً في مجال واسع من درجات الحرارة حتى الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 900. أما في حالة الأكسيد المسلفن نجد تأثيراً واضحاً لأيونات الكبريتات على منحنيات TG-DTA وتظهر في الشكلان (3-c) و (3-d) العينتان AZ(1:0.1)-5S و AZ(1:1)-5S حيث تظهر قمة عريضة في مجال درجات الحرارة المنخفضة $^{\circ}\text{C}$ (100_150) والتي تعبر عن فقدان الماء الممتز فيزيائياً، ثم يظهر ثبات حراري واضح في العينات حتى درجات الحرارة العالية ليظهر أثر ماص للحرارة يبدأ عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 800 ويستمر حتى الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 900 ويعزى ذلك لتفكك الكبريتات السطحية المتشكلة، وبالتالي يمكن القول إن وجود مجموعات الكبريتات السطحية يؤدي إلى ازدياد في ثبات بنية الأكسيد المحضر من جهة ومن جهة أخرى فإن تفكك الكبريتات السطحية في المجال $^{\circ}\text{C}$ (800_900) يدل على ارتباط الكبريتات بأكثر من شكل مع سطح الأكسيد. كما تظهر بعض منحنيات TG-DTA تحولاً طورياً في بنية الأكسيد ويعزى ذلك إلى تحول هيدروكسيد الألمنيوم إلى γ -ألومينا. تشير هذه النتائج إلى أن وجود الزركونيا وأيونات الكبريتات يؤدي إلى ثبات حراري واضح للأكسيد المحضر، وهذا يتوافق مع العديد من الدراسات المرجعية والتي تبين أن تفكك الكبريتات السطحية يختلف من مركب لآخر ولكن على الغالب يبدأ التفكك عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 700 وما فوق [13_15_16].

3- قياسات الأشعة تحت الحمراء FTIR:

يستخدم طيف الأشعة تحت الحمراء IR لكشف الارتباطات السطحية ويعد أداة جيدة للتعرف على الخواص السطحية للمركبات الصلبة. ترتبط الكبريتات على سطح الأكاسيد بأشكال مختلفة ويظهر ذلك عند قيم امتصاص مختلفة في طيف الأشعة تحت الحمراء. تظهر أربع قيم امتصاص في طيف الأكاسيد المعدنية المحملة بالكبريتات وتظهر القمة المعبرة عن الارتباط S=O في المجال Cm^{-1} (1360_1410) [14]. وتختلف مواقعها وشدتها باختلاف الأكاسيد المحضرة وطريقة المعالجة الحرارية... الخ.



(a): الأوكسيد المشترك ألومينا_زركونيا



(b): الأوكسيد المشترك ألومينا_زركونيا المحمل بالكبريتات

الشكل (4) :منحنيات FT_IR لبعض العينات

يظهر من الشكل 4 (b) وجود قمم امتصاص عند القيم $1384, 1160, 1124, 1070 \text{ Cm}^{-1}$ والتي تعوى لارتباط الكبريتات السطحية ووجود الامتطاط التناظري وغير التناظري ل S=O و O-S-O [18]. وهي غير موجودة في طيف العينة ألومينا_زركونيا غير المسلفنة الشكل 4 (a).

ويعد وجود الارتباط $S=O$ السطحي مميزاً للكبريتات والتي تؤدي إلى ازدياد الخاصية الحمضية السطحية للحموض الصلبة عالية القوة الحمضية (سوبر أسيد). ووفقاً لهذه القمم يكون ارتباط الكبريتات بشكل ثنائي السن ويكون هذا الارتباط متسانداً مع الشاردة المعدنية Al^{+3} , Zr^{+4} ويتوافق ذلك مع كل من سوهن Sohn وزملائه أثناء دراسة الجملة ألومينا_تيتانيا. وتكون شدة بعض القمم الطيفية ضعيفة وتكاد لا تظهر وخاصة للقمم 1160,1070 وخاصة إذا كانت العينة غير معالجة حرارياً وذلك بسبب امتزاز جزيئات الماء على السطح والتي يمكن أن تحجب كلياً قمم الامتصاص المميزة للكبريتات، وهناك تشابهاً بين النتائج التي حصلنا عليها وأخرى مرجعية [17_18].

الاستنتاجات والتوصيات :

- تمتلك العينات المحضرة من الزركونيا والألومينا بنية مسامية واضحة.
- تتناقص المساحة السطحية النوعية بازياد نسبة الزركونيا.
- يزداد نصف قطر المسام الوسطي بشكل طفيف بازياد نسبة الزركونيا.
- يحدث تغير في البنية المسامية بتغير نسبة الزركونيا.
- تتمتع العينات المحضرة بثبات حراري في مجال واسع من درجات الحرارة حتى الدرجة $200^{\circ}C$.
- يؤدي التحميل بالكبريتات إلى تغيرات بسيطة في عوامل البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام الوسطي...الخ).
- يؤدي التحميل بالكبريتات إلى ثبات حراري واضح.
- تنفك الكبريتات عند درجات الحرارة العالية $700^{\circ}C$ كما يظهر من منحنيات TG_DTA وبالتالي يمكن استخدام هذه العينات في مجال الحفز الكيميائي غير المتجانس لأن معظم العمليات الحفزية تجري عند درجات حرارة أقل.
- تبين طيوف IR للعينات المحضرة ارتباط الكبريتات السطحية ووجود الرابطة $S=O$ التي تشير إلى وجود الكبريتات وتشكل السوبر أسيد.
- يوصى بدراسة تغير الخواص الحمضية السطحية بتغير نسبة التحميل بالكبريتات.
- دراسة تأثير نسبة الزركونيا على الخواص الحمضية السطحية.
- اختبار بعض العينات في تفاعل حفزي معين لتعيين كفاءة وانتقائية هذه العينات في العملية الحفزية.
- إضافة أحد العناصر الانتقالية إلى البنية الناتجة ودراسة تأثير ذلك على خواص العينات الناتجة.

المراجع:

- [1].ARATA.K .Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. Appl .Catal . A: Gen . (1996) .146 .3.
- [2].NAYEBZADEH.H;SaGHATOLESLAMI.N; MASKOOKI.A ; and VAHID.B. R. Preparation of Supported Nanosized Sulfated Zirconia by Strontia and Assessment of Its Activities in the Esterification of Oleic Acid .Chem. Biochem. Eng. Q., (2014) . 28 (3) 259–265.
- [3]. CORMAA .Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions.Chem .Rev .(1995) .95 .599.
- [4]. Benjaram M. Reddy ;Pavani M. Sreekanth ; Yusvke Yamada ; Tetsuhiko Kobayashi .

Surface characterization and catalytic activity of sulfate-, molybdate- and tungstate-promoted Al₂O₃-ZrO₂ solid acid catalysts. J. Molecule. Catal. A: Chemical (2005) .227 .81_89.

[5]. YOSHIO ONO ; HIDESHI HATTORI . *Preparation and Catalytic Properties of Solid Base Catalysts — I. Metal Oxides* . Springer Series in Chemical Physics . (2011) .101 .69_159.

[6]. HINO. M ; ARATA.K .*Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action* .Chem .Lett . (1979) 477.

[7]. Song X .SayuriA .*Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress* .Catal .Rev .Sci .Eng .(1996) .38 329 .

[8]. YADAV. G .D ; NAIR.J .J . *Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts*.MicroporousMesoporousMater . (1999) . 33. 1 .

[9]. REDDY. B .M ;SrREEKANTH.P .M .*An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia*. TetrahedronLett . (2003) .44 .4447.

[10].HAHN.A;RESSLER.T;JENTOFT.R.E;JENTOFT.F.C.J.Chem.soc.Chem.Commum,2001,537.

[11]. JENTOFT.F.C ; HANA.A ; KROHNERT.J;LORENZ.G, J.Catal. 2004,224,124.

[12]. REDDY.B.M ; et . al .*Surface characterization and catalytic activity of sulfate-, molybdate- and tungstate-promoted Al₂O₃-ZrO₂ solid acid catalysts*. J .MolecularCatalysis A: Chemical , 2005 , 227 , 81_89.

[13]. REDDY.B.M ; et . al .*Synthesis, characterization and activity study of SO₄²⁻/Ce_xZr_{1-x}O₂ solid superacid catalyst*. J .MolecularCatalysis A: Chemical , 2006 , 244 , 1_7.

[14]. JONG RACK SOHN and DONG GUN LEE. *Characterization of zirconium sulfate supported on TiO₂ and activity for acid catalysis*. Korean .J .chem .Eng , 2003 , 20(6) , 1030_1036.

[15]. GUZMAN-CASTILLO .M .L ; BOKHIMI . X ; TOLEDO-ANTONIO . A .*Effect of Boehmite Crystallite Size and Steaming on Alumina Properties*. J .phys .chem .2001 , 105 , 2099.

[16].IBRAHIM RAHEB; GASSAN DAWOD; WOLFGANG LUTZ. *Catalytic cracking of plastic waste (polyolefines) into hydrocarbon fraction*. thesis Ph.D. Tishreen University, Lattakia-Syria . 20016 .

[17]. JINT ; YAMAGUCHI . T , and TANABE . K .*mechanism of acidity generation on suffer promoted metal oxides*. . J .phys .chem .1986 , 90 , 4794.

[18]. SAUR O ; BENSITELM ; SAAD A.B.M ; LAVALLEY J.C ; TRIP C.P and MORROW B.A.*The structure and stability of sulfated alumina and titania*. J . CATAL., 1986 , 99 , 104.