

دراسة المراكز الطاقية على سطح

الزيوليت 5 - $AlPO_4$

الدكتور إبراهيم راهب *

(قبل للنشر في 2000/7/12)

□ الملخص □

يوجد عدد كبير من المراكز الطاقية على سطح المركب فوسفات الألمنيوم البلوري المكرومسامي $AlPO_4-5$. يحتوي هذا المركب على نوعين من المراكز الحمضية (مراكز لويس والمراكز البروتونية). تكون هذه المراكز مسؤولة عن الفعالية الحفزية للزيوليت الذي يمكن استخدامه في تكسير النواتج النفطية وفي كثير من الصناعات الكيميائية. يمتلك المركب الفوسفاتي $AlPO_4-5$ صفات حمضية قوية وفعالية حفزية كبيرة.

أجريت دراسة توزع المراكز الفعالة على سطح الزيوليت بواسطة الإمتزاز الكيميائي بطريقة المص في درجات حرارة مبرمجة (TPD) Temperature Programmed Desorption والمص الحراري برفع درجات الحرارة Stepwise Thermal Desorption (STD)، وقد تبين أنه توجد مراكز طاقية على سطح الزيوليت وأن بعض هذه المراكز يكون ذات فعالية قوية والأغلبية ذات فعالية ضعيفة.

(أجريت القياسات في معهد مندليف-موسكو عام 1999)

Investigation of Energy Sites on the Surface of $AlPO_4-5$ Zeolite

Dr. Ibrahim RAHEB*

(Accepted 12/7/2000)

□ ABSTRACT □

There are many energy sites on the surface of microporous crystalline $AlPO_4-5$. This compound possesses two types of acidic centers (Lewis and protonic). Acidic centers are responsible for catalytic activity for zeolite $AlPO_4-5$. The number of these centers are low compared to others zeolits.

$AlPO_4-5$ possesses acidic properties and catalytic activity stronger than amorphous aluminium phosphate.

The measurments were caried out chemical adsorption of pyridin with temperature-programmed Desorption (TPD) and stepwise thermal desorption (STD) methods. The number of strong acidic centers are less than the number of weake acidic centers.

Measurments were carried out in Mandleif Institute Moscco 1999

* Lecturer at Chemistry Department , Faculty of Sciences , Tishreen University , Lattakia , Syria

مقدمة:

لقد اقترح [1] إدخال نوع جديد من مركبات المناخل الجزيئية وهو فوسفات الألمنيوم البلوري الميكرومسامي $AlPO_4-5$ ، والذي يشبه في خواصه الزيوليتات بشكل عام. وقد تبين أن هذا المركب يمتلك بنية فراغية جديدة [2] كما في الشكل (1) تحتوي على مسامات منتظمة مؤلفة من حلقات اثنتي عشرة وهي عبارة عن تعاقب دوري لرباعيات الوجوه AlO_4 و PO_4 . وتكون ثوابت الوحدة الأساسية ($a = 1.373nm$, $c = 0.848nm$, $\beta = 120^\circ$) و تركيبها $AlPO_4 \cdot nH_2O$ 12 و قطر المسام 0.8 nm وتكون المسامات موازية للمحور C وهي غير متقاطعة مع بعضها البعض وتكون الشحنة العامة للبنية معتدلة. و يمتلك هذا المركب سطحا نوعيا يبلغ $330 m^2/g$.
يلقب هذا النوع من المركبات أهمية كبيرة في الآونة الأخيرة نظراً لزيادة إمكانية استخدامه في الصناعة وخاصة في عمليات التكسير الحفزي للنواتج النفطية وعمليات البلمرة والتماثر الجزيئي وتنقية وفصل المركبات .

هدف البحث:

تعتبر الزيوليتات من المواد الهامة في الصناعة ، وقد استقطبت هذه المركبات في الآونة الأخيرة اهتمام الكثير من الباحثين . حيث يمكن استخدام هذه المركبات في عمليات الفصل والتنقية وفي عمليات تكسير النواتج النفطية لما تمتلكه من خواص سطحية واحتوائها على مسامات دقيقة ، ونظراً لأهمية وجود المراكز الفعالة الموجودة على سطح المركب المدروس فإننا نحاول في هذه الدراسة تقديم معلومات حول توزيع المراكز الفعالة على سطح الزيوليت الفوسفاتي المدروس ، حيث أن هذه المراكز هي المسؤولة عن الكثير من الخواص السطحية لهذا المركب .

المواد والطرق المستخدمة:

تم تحضير الزيوليت بطريقة المعالجة الهيدروحرارية وفق ما اقترحه ويلسون وزملاؤه وذلك باستخدام تري بروبييل أمين Pr_3N كمادة مشكلة للمسامات . حضر المركب الزيوليتي في درجة حرارة 473K لمدة 6 ساعات حيث كان التركيب الكيميائي أثناء المعالجة الهيدروحرارية كما يلي: $1.5Pr_3N : 1.0 Al_2O_3 : 1.0P_2O_5 : 40 H_2O$.
وقد أخذت المواد الأولية على الشكل التالي : تم استخدام ثلاثي بروبييل أمين النقي جدا ، أكسيد الألمنيوم المائي عديم البنية البلورية و ذلك بترسيبه من محلول كلوريد الألمنيوم بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم و الترشيح و غسل الراسب بكميات كبيرة من الماء المقطر حتى التخلص من شاردة الأمونيوم ، ثم بعد ذلك يجفف الراسب في الدرجة $110^\circ C$ و يحمص في الدرجة $800^\circ C$ ، وتحسب نسبة الماء الموجودة فيه بدقة . أما أكسيد الفوسفور فمصدره أورثو حمض الفوسفور ذو التركيز 85% وزنا ، تحسب أيضا كمية الماء الموجودة فيه بدقة . ثم يضاف الماء الى مزيج التفاعل وفق النسبة الموجودة في المعادلة السابقة و ذلك بعد تحديد كمية الماء الموجودة في أكسيد الألمنيوم و حمض الفوسفور بشكل مزيج التفاعل على النحو التالي : يضاف حمض الفوسفور إلى أكسيد الألمنيوم و يحرك المزيج حتى الحصول على هلام متجانس ثم يضاف الماء و يحرك المزيج و يضاف بعد ذلك ثلاثي بروبييل أمين ثم يحرك المزيج حتى التجانس . يوضع مزيج التفاعل في وعاء خاص للتفاعل (أتوكلاف) ويوضع في فرن تسخين في الدرجة المحددة. وبعد المعالجة الهيدروحرارية فصلت البلورات الناتجة بالترشيح وغسلت بالماء المقطر وجففت في الدرجة 373 K لمدة 12 ساعة .
للتخلص من جزيئات الأمين التي تبقى عالقة في البلورات الناتجة بعد عمليتي الغسل والتجفيف حمصت هذه البلورات في الدرجة 873K لمدة 5 ساعات .

أجريت دراسة توزيع المراكز الطاقية للمركب البلوري الميكرومسامي الناتج $AlPO_4-5$ باستخدام البيريدين بطرق (STD) ، وذلك بحقن عينات من البيريدين بتركيز مختلفة باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية حيث تم استخدام الآزوت النقي كغاز حامل . حضر عمود الكروماتوغرافيا بوضع كمية من المركب $AlPO_4-5$ (حجم الحبيبات 0.2- 0.3mm) في

عمود من الفولاذ (طوله 17cm وقطره الداخلي 2mm) حيث وصلت إحدى نهايتيه بالكاشف مباشرة ووصلت النهاية الأخرى بوحدة الحقن بواسطة وصلة من الفولاذ التي استخدمت لعملية التسخين الأولي (طولها 55cm وقطرها الداخلي 0.7mm).

سخنت العينات أثناء تحضيرها للقياسات في الدرجة 723K لمدة 3 ساعات وذلك في تيار من غاز الأزوت سرعة تدفقه $15\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$.

حصلنا على معطيات TPD و STD في الشروط التالية: كمية المادة الصلبة من $\text{AlPO}_4\text{-5}$ تساوي 0.45g ، سرعة التسخين $10\text{K}.\text{min}^{-1}$ ، سرعة تدفق الغاز الحامل $15\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ درجة الحرارة الابتدائية 323K والنهائية 673K يتراوح التركيز الابتدائي للبيريدين الممتز بين $250\text{mmol}.\text{g}^{-1}$ - 6 تمت قياسات كمية البيريدين الممتز كيميائياً بطريقة TPD باستخدام تقنية الحقن [3] في الدرجة 673K وقد وجد أنها تساوي $1.5\text{mmol}.\text{g}^{-1}$ حيث أن المادة الممتزة توزعت على المراكز الفعالة الموجودة في المركب $\text{AlPO}_4\text{-5}$. تركت العينة بعد الوصول إلى درجة الحرارة العظمى لمدة ساعة وذلك لإعطاء فرصة كي تتم عملية مج المادة الممتزة على العينة .

المناقشة والنتائج

يظهر الشكل (2) نتائج TPD للبيريدين على $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ويوضح تغير التركيز الابتدائي للبيريدين C_i بدلالة درجة الحرارة ، ونلاحظ أنه توجد قمة واحدة لعملية المج والتي تشير إلى اشتراك نوع واحد من المراكز الفعالة في عملية المج ، حيث أنه أثناء امتزاز البيريدين تتشغل في المرحلة الأولى المراكز ذات الفعالية الأقوى ، ومن ثم تتشغل المراكز ذات الفعالية الأضعف ، أما أثناء عملية المج فتحدث عملية معاكسة ولذلك عندما يتناقص التركيز الابتدائي للبيريدين فان المراكز القوية تكون مشغولة دائماً وتزداد قوة شدها لجزيئات البيريدين وعند المج تتطلب درجات حرارة أعلى ولذلك تتزاح النهاية العظمى لعملية المج نحو درجات الحرارة الأعلى مع التناقص في قيمة C_i . يبين الجدول التالي قيم T_m من أجل تراكيز ابتدائية مختلفة للمادة الممتزة .

$C, \text{mmol}.\text{g}^{-1}$	6	14	20	31.5	55	143	250
$T_m \text{ (K)}$	635	610	582	560	516	508	506

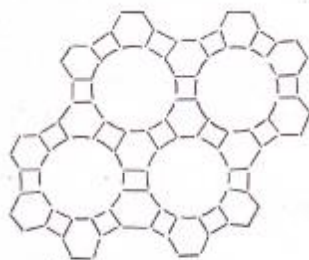
جدول تغير درجة الحرارة العظمى بدلالة التراكيز الابتدائية

ويبين الشكل (3a) علاقة درجة الحرارة بالامتزاز الكيميائي للبيريدين على فوسفات الألمنيوم البلورية، ويشير الامتزاز الكيميائي للبيريدين في أعلى درجة حرارة الى مساهمة المراكز ذات الفعالية القوية على السطح ، ويبين المنحني $q_i = f(T)$ نوع المراكز الطاقية المتوزعة ويكون عدد المراكز مرتبطاً بكمية البيريدين الممتز كيميائياً ويكون ذلك تابعاً لدرجة حرارة الامتزاز . ويوضح الشكل (3b) توزع المراكز الطاقية على $\text{AlPO}_4\text{-5}$ الناتجة بطريقة STD وتظهر قوة المراكز المحتوية على البيريدين الممتز كيميائياً في حدود درجة حرارة المج T_d التي يمتز عندها البيريدين الممتز وتظهر الأعمدة الموجودة في الشكل (3b) قوة المراكز الموجودة (الموافقة $1.16\text{mmol}.\text{g}^{-1}$) والتي تبين الامتزاز الكيميائي في أخفض درجة حرارة لـ STD (373 K) تتواجد المراكز القوية في المجال $T_d^* > 673 \text{ K}$ والتي تم الحصول عليها من كمية البيريدين الممتز كيميائياً في الدرجة 673 K ، بينما تتواجد المراكز الضعيفة في المجال $T_2 < T_d$ والتي تم الحصول عليها من كمية البيريدين الذي امتز في الدرجة T_1 ولكنه امتز وذلك بارتفاع درجة الحرارة إلى T_2 . تمت عملية الامتزاز الكيميائي للبيريدين في هذه الدراسة بعد إمرار غاز الأزوت النقي عبر عينة الفوسفات وحفظه لمدة

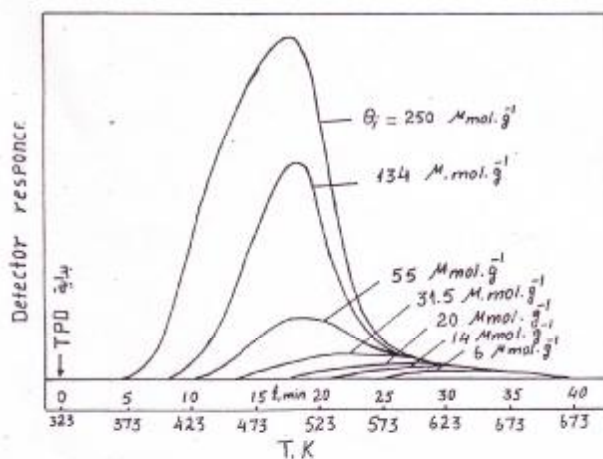
ساعة ثم تفرغ، ويفرض أن كل مركز طاقي يقابل جزيئة واحدة من البيريدين خلال عملية الامتزاز . يظهر طيف IR للبيريدين الممتز على الفوسفات في الدرجتين 373K , 300K قمم امتصاصية عند 1543 cm^{-1} و 1445 cm^{-1} [4] والموافقة لارتباط البيريدين وشوارد البيريدينوم، وهذا يدل على وجود كل من مراكز لويس والمراكز الحمضية البروتونية على فوسفات الألمنيوم. وجد من معطيات IR للبيريدين الممتز في الدرجة 573 K أن المراكز الحمضية القوية على الفوسفات قليلة جداً، حيث تنتج المراكز الحمضية القوية نتيجة التشوه البسيط الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة وجود المجموعات الهيدروكسيلية Al-OH و P-OH بينما المراكز الحمضية الضعيفة الفعالية تنتج بسبب وجود خواص اكتساب الالكترونات من قبل الألمنيوم الذي يتواجد على شكل رباعيات وجوه AlO_4 [5].

الاستنتاجات

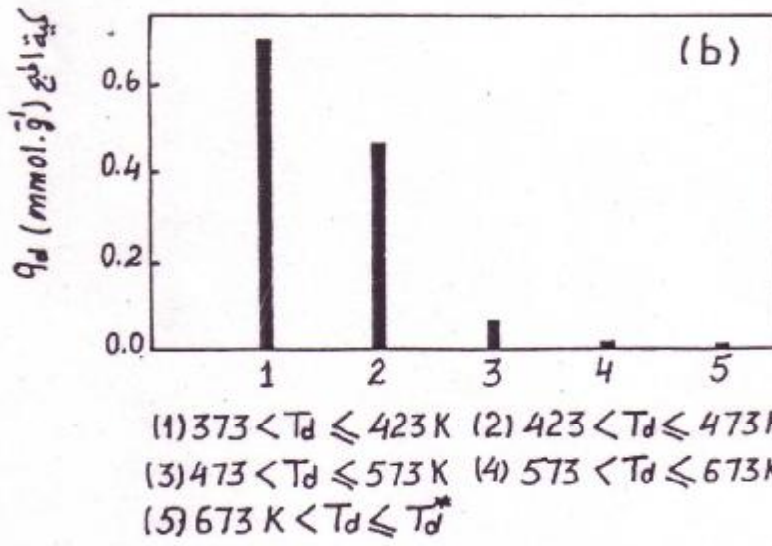
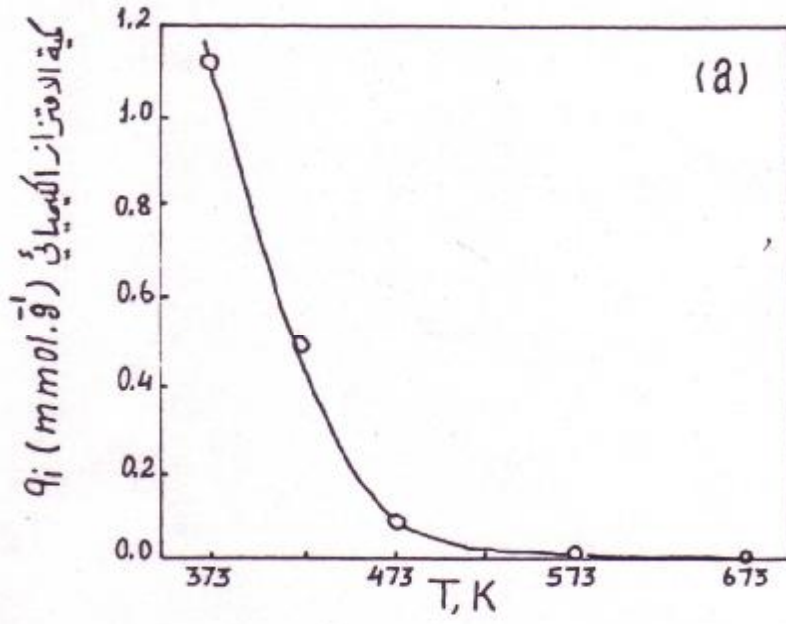
- يتبين من نتائج TPD و STD أنه توجد مراكز طاقة على سطح المركب $\text{AlPO}_4\text{-5}$.
 - توجد بعض المراكز الفعالة القوية وأغلبية من المراكز الفعالة الضعيفة على سطح المركب $\text{AlPO}_4\text{-5}$.
 - تدل نتائج دراسة الامتزاز الكيميائي للبيريدين (5.2 Pk) على وجود المراكز الحمضية على سطح $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ، وتدل نتائج دراسة البيريدين الممتز بواسطة I على وجود مراكز لويس والمراكز الحمضية البروتونية على $\text{AlPO}_4\text{-5}$
 - إن قيمة الامتزاز الكيميائي في الدرجة 623K حوالي 6 mmol.g^{-1} صغيرة بالمقارنة مع قيمتها على عدد من الزيوليتات مثل NaA ، CaA ، NaX ، CaX ، H-mordenit ، والتي تتراوح قيمتها بين $0.34\text{-}0.8\text{ mmol.g}^{-1}$ [6] .



الشكل (1) : البنية الفراغية للزيوليت $\text{AlPO}_4\text{-5}$



الشكل (2): ترماتوغرام TPD للبيريدين على $\text{AlPO}_4\text{-5}$



الشكل (3): -a العلاقة بين درجة الحرارة وكمية البيريدين

الممتز كيميائياً على $AlPO_4-5$

-b توزيع المراكز الطاقية على $AlPO_4-5$

.....

- [1]-WILSON, S.T. LOK, B.M. MESSINA, C.A. CANNON, T.R. and FLANIGEN, E.M. (1982): J.Amer. Chem. Soc, 104, 1146
- [2]-BENNETT,J.M. COHEN,J.P. FLANIGEN,E.M. PLUTH,J.J.and SMITH,J.V. (1983):ACS Symp. Ser, 218,109
- [3]-CHOUDHARY,V.R. and NAYAK,V.S. ,(1992):Appl. Catal, 4, 31
- [4]-PARRY ,E.P. ,(1993):J. CATAL,2,371
- [5]-TADA , A. ,(1995):Aluminium Phosphate , a New adsorbents and materials for preparation catalyses . Hemen, 23,N.11, (499-509)P.
- [6]-DONALD W.BRECK.,(1974): Zeolite Molecular Sieves .