Preparation and characterization of the Sulfated Al_2O_3 / NiO

Dr. Akel Romie*
Dr. Hussam Alrakkad**
Hadeel Khaddam ***

(Received 5 / 11 / 2024. Accepted 28 / 1 /2025)

□ ABSTRACT □

Four samples were prepared, the first sample was alumina and given the symbol A, and three samples were prepared from the common oxide group Al_2O_3 / NIO in different molar ratios 1:0.35, 1:0.25, 1:0.15 and were given the following symbols, respectively: $AN(1:0.35)$ $AN(1:0.25)$ $AN(1:0.15)$, it was precipitated using a precipitating agent $NaOH$ (20%).

The results of the study showed that the common oxide group had a lower specific surface area than the alumina sample, $AN(1:0.15)$, it was loaded with sulfate ions in three different proportions by soaking method, where the proportions of sulfate loaded were, $X = 3,7,10\%$, and were given the following symbols, respectively: $AN(1:0.15)3S$ $AN(1:0.15)7S$ $AN(1:0.15)10S$, by dissolving the appropriate amount of ammonium sulphate $(NH_4)_2 SO_4$, with the least amount of distilled water, and it is shown that loading with sulphate leads to a decrease in the specific surface area.

KEYWORDS: Alumina-Nickel oxide ,Sulfated supported ,Adsorption**.**

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Professor , chemical department, faculty of science, Lattakia University, Syria**
****Assistant Professor , chemical department, faculty of science, Lattakia University, Syria**
*****Postgraduate student, chemical department, faculty of science, Lattakia University, Syria**

تحضير وتوصيف الجملة Al_2O_3/NiO المسلفنة

د. عقل رومية *

د. حسام الركاد

هديل خدام

(تاريخ الإيداع 5 / 11 / 2024. قُبِل للنشر في 28 / 1 /2025)

ملخّص

تم تحضير أربع عينات العينة الأولى ألومينا أعطيت الرمز A، و ثلاث عينات من جملة الأكسيد المشترك Al_2O_3 / NIO بنسب مولية مختلفة 1:0.35, 1:0.25, 1:0.15 أعطيت الرموز التالية على التوالي $AN(1:0.15)$ $AN(1:0.25)$ $AN(1:0.35)$ ، وتم ترسيب باستخدام العامل المرسب $NaOH$ (20%) .

بينت نتائج الدراسة أن الأكاسيد المشتركة سطحها النوعي أخفض من عينة الألومينا العينة $AN(1:0.15)$ تمتلك أعلى سطح نوعي حيث بلغ $S_{BET} = 204.1 m^2 / g$ أُخذت العينة $AN(1:0.15)$ وتم تحميلها بشاردة الكبريتات بثلاث نسب مختلفة بطريقة النقع حيث كانت نسب الكبريتات المحملة $X = 3,7,10\%$ أعطيت الرموز التالية على التوالي $AN(1:0.15)10S$ $AN(1:0.15)7S$ $AN(1:0.15)3S$ ، وذلك بحل الكمية المناسبة من كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ بأقل كمية من الماء المقطر، وتبين أن التحميل بالكبريتات يؤدي إلى تناقص المساحة السطحية النوعية.

الكلمات المفتاحية: الأكسيد المشترك ألومينا –أكسيد نيكل ،التحميل بالكبريتات ،امتزاز .

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

* **أستاذ – قسم الكيمياء–كلية العلوم– جامعة اللاذقية– سورية.**

** **مدرس – قسم الكيمياء–كلية العلوم– جامعة اللاذقية– سورية.**

*** **طالبة ماجستير–كلية العلوم– جامعة اللاذقية– سورية**

مقدِمة:

نشطت في العقود الأخيرة محاولات مزج أكسيدين أو أكثر لتشكيل الأكاسيد المشتركة مثل;
$CdO\text{-}Al_2O_3$, $SiO\text{-}Al_2O_3$, Al_2O_3 / NiO وغيرها بغية زيادة الثبات الميكانيكي وتحسين الفعالية الحفزية والانتقائية ومقاومة التلبد الحراري [1].

أظهرت الأكاسيد المشتركة فعالية وانتقائية عالية أكثر من الأكاسيد المكونة لها كل أكسيد على حدى ،وبعود ذلك إلى المفعول التعاوني ويمكن أن ينسب إلى تشكيله لمركب نشط جديد ناتج من التفاعل بين الأكسيدين[2].

تتأثر خواص البنية النسيجية التي تشمل المساحة السطحية النوعية والمسامية وتوزع حجم المسام بتركيب الأكسيد المشترك والمعالجة الحرارية والهيدروحرارية التي يخضع لها الحفاز[3].

تمتلك الأكاسيد المشتركة خواص سطحية حمض –أساس مما يكسبها أهمية في العديد من التفاعلات الحفزية وتعتمد هذه الخواص على بنيتها النسيجية ومساميتها وعلى طبيعة السطح الكيميائية ،وتتأثر هذه الخواص السابقة بعدة عوامل (طريقة التحضير –الكاشف المرسب –PH وسط الترسيب –تركيز المحلول –سرعة التكليس –ونسبة تركيزي الأكسيدين المكونين لهذه الجمل ،حيث أن أداء هذه الأكاسيد المشتركة يعتمد إلى حد كبير على طرق تحضيرها وتركيبها الكيميائي وشروط التفاعل الحفزي ودرجة المعالجة الحرارية [4,5,6].

تم استخدام الأكاسيد المشتركة حديثاً في مجال الامتزاز والوساطة[7,8,9] لأنها تفوق الأكاسيد المعدنية البسيطة بفعاليتها الحفزية، وانتقائيتها العالية، وعمرها الأطول، ومقاومتها للتلبد الحراري [9-10] .

تحضر الأكاسيد بطرق عديدة كأكسدة المعدن أو الترسيب من أملاح منحلة باستخدام كواشف ترسيب مناسبة أو من التفكك الحراري لبعض الأملاح كالنترات أو من حلمهة بعض مركبات المعدن [11] . تحضر الأكاسيد المشتركة بطرق عدة نذكر أهمها :المزج الميكانيكي أو الترسيب المشترك أو التحميل أو المعالجة الهيدروحرارية ...

ظهر حديثا الكثير من الأبحاث حول الحفازات الصلبة لأكاسيد المعادن المحملة بالكبريتات SO_4^{-2} التي تدعى بالحفازات فائقة القوة الحمضية (super acids)حيث أن هذه الحفازات تمتلك قوة حمضية أكبر من القوة الحمضية لحمض الكبريت 100% [12,13].

اهتم الكثير من الباحثين بتحضير ودراسة الحفازات فائقة القوة الحمضية لما تمتلكه من فعالية وانتقائية عالية عالية في تفاعلات عديدة كتفاعلات الأزمرة والألكلة وغيرها ،وقد استخدم العديد من الأكاسيد المعدنية مثل الألومينا و الزركونيا والسيليكا لتحميلها بالكبريتات بالإضافة إلى إمكانية إدخال عناصر معدنية أخرى وبشكل خاص العناصر الانتقالية إلى الحفاز المسلفن مثل Mn,Fe..... .وجد أن دخول هذه العناصر إلى بنية الحفاز المسلفن يزيد الخاصة الحمضية وبالتالي يزيد الفعالية الحفزية [14] .

إن إدخال كمية صغيرة من مركبات الكبريت على أكاسيد المعادن عزز بشكل ملحوظ الخواص الحمضيه للأكاسيد، بغض النظر عن أنواع مركبات الكبريت المدخلة، مثلاH_2SO_4 , H_2S , $(NH_4)_2SO_4$ بشرط تطبيق درجة حرارة تكليس مثلى وذلك بأنواع كبريت تتأكسد بالكامل. ويعتقد أن الخاصية الحمضية التي يكتسبها الحامل عند تحميله بأيونات SO_4^{-2} تنتج عن معقدات سطحية مؤلفة من الكاتيون المعدني وأنيونات SO_4^{-2} لتشكيل روابط من نوع S=O [15,16] .

أهمية البحث وأهدافه :

تكمن أهميَة البحث في أنه يتناول الحفازات الصلبة المسلفنة على أساس الأكاسيد المشتركة التي يمكن استخدامها في العديد من العمليات الحفزية التي تسهم فيها المراكز الحمضية بشكل كبير ،كما في تفاعلات الأزمرة و الأكسدة ونزع الكبريت وتكسير الهيدروكربونات .

يهدف البحث إلى تحضير عينات مختلفة من الحفاز Al_2O_3 / NiO المسلفن ودراسة الخواص السطحية للجملة المحضرة وتأثير تغير نسبة المكونات على هذه الخواص .

طرائق البحث ومواده :

1. تحضير العينات:

تم تحضير أربع عينات العينة الأولى ألومينا أعطيت الرمز A، و ثلاث عينات من جملة الأكسيد المشترك Al_2O_3 / NiO بنسب مولية مختلفة و بطريقة الترسيب المشترك باستخدام العامل المرسب $NaOH$ (20%) ، وكانت النسب الموليَة 1:0.15 ,1:0.25, 1:0.35 أعطيت الرموز التالية على التوالي $AN(1:0.15)$ $AN(1:0.35)$ $AN(1:0.25)$ ، وذلك بتحضير محلول ممدد من نترات الألمنيوم، ومن ثم تمت إضافة العامل المرسب NaOH(20%) بالتنقيط المستمر مع التحريك المستمر ،وضبطت قيمة PH الناتج عند PH=9 وتم التحريك لمدة ساعتين وترك الهلام للترقيد مدة يومين ثم رشح وغسل بالماء المقطر حوالي العشر مرات حتى التخلص التام من أيونات النترات وتم التأكد من خلو العينة من أيونات النترات عن طريق اختبار الحلقة السمراء ثم جففت في فرن التجفيف عند الدرجة 110^oC لمدة 24 ساعة ثم تم ترميد الجزء الأكبر من العينات بعد الطحن عند الدرجة 500^oC لمدة ثلاث ساعات.

2. التحميل:

أخذت العينة ذات السطح النوعي الأعلى وتم تحميلها بأيونات الكبريتات بثلاث نسب مختلفة بطريقة النقع حيث كانت نسب الكبريتات المحملة X=3,7,10% 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 °120C لمدة 6 ساعات وكلست عند الدرجة °500C لمدة 3 ساعات ودعيت هذه العينات AN(1:m)n، حيث تشير: n إلى النسبة المئوية للكبريتات المحملة و m إلى الكمية المولية من النيكل.

3. طرائق الدراسة:

تم تعيين البنية النسيجية للعينات المحضرة (المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام المتوسط، حجم المسام الدقيق...إلخ)، وذلك من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها بطريقة امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K وذلك باستخدام جهاز آلي مبرمج من نوع Gemini 2375 بعد تفريغ العينات في مفرغة ملحقة بالجهاز عند الضغط المنخفض عند الدرجة 250^oC. ومن أجل معرفة التغيرات الحرارية و الوزنية عند إخضاع هذه العينات للتسخين المستمر أخذت إحدى هذه العينات وتم اختبارها بجهاز التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA ضمن مجال حراري للتسخين(25-1000°C) بمعدل تسخين 10°C ومن ثم ضبط المجال الحراري من خلال برنامج حاسوبي .

النتائج والمناقشة:

1.خواص البنية النسيجية :

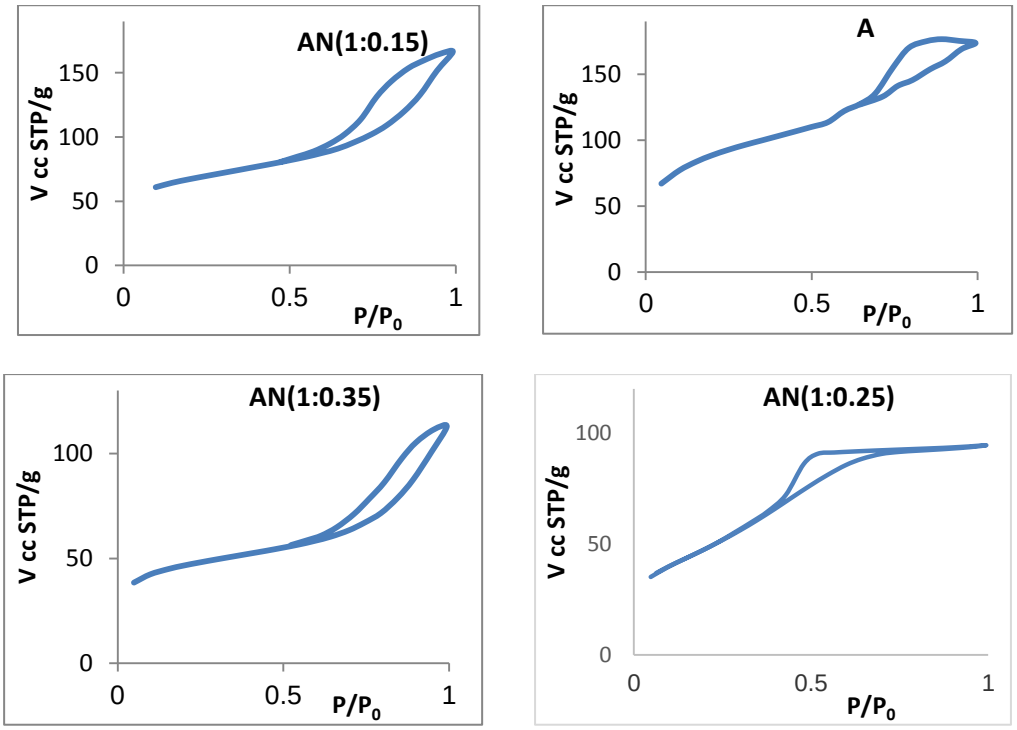
تم الاعتماد على المساحة السطحية النوعية التي حددت بتطبيق علاقة BET الخطية التالية ، لتحديد الشروط المثلى.

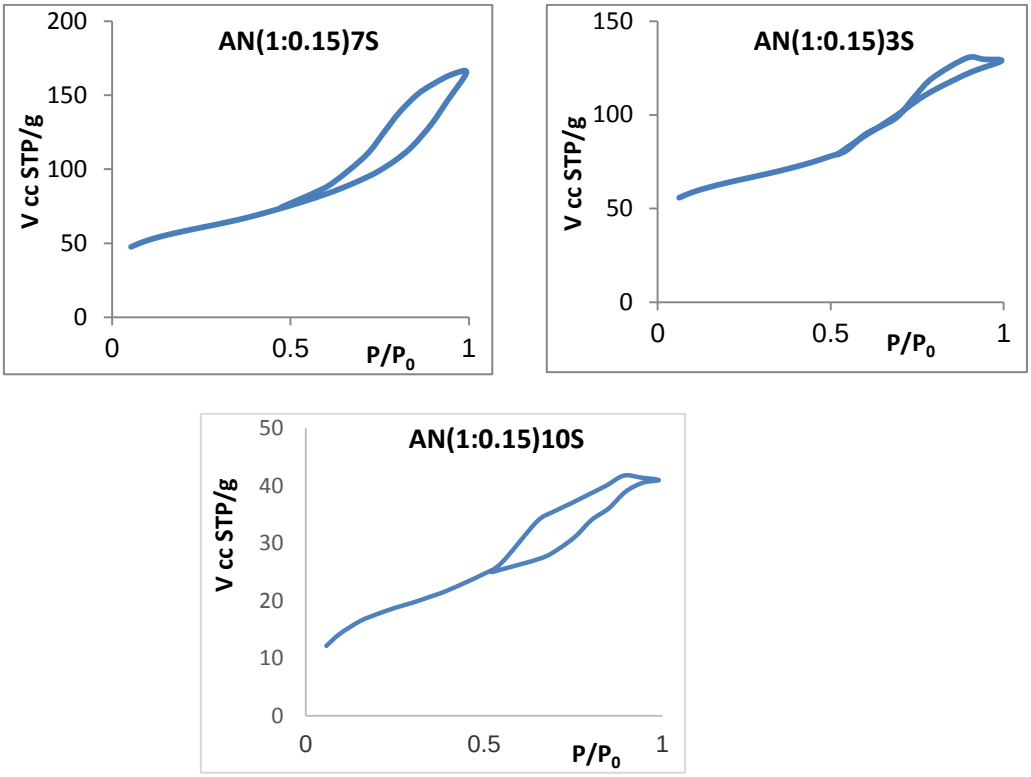
$$\frac{X}{V(1-X)}=\frac{1}{C.V_m}+\frac{C-1}{C.V_m}X \qquad (1)$$

حيث $X=P/P_o$ قيمة الضغط النسبي، V– حجم الغاز الممتز في الشروط النظامية، V_m– سعة الطبقة الأحادية، C_{BET}– ثابت، وتم حساب C_{BET} و V_m من الميل والتقاطع.

$$V_m=1/(m+i) \quad , \quad C_{BET}=(m/i)+1 \qquad (2)$$

يبين الشكل (1) منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة ويظهر من الشكل أن جميع المنحنيات تنتمي إلى النوع IV حسب تصنيف سينغ ورفاقه ، وتظهر الأنشوطة التخلفية على جميع منحنيات الامتزاز التي تنغلق عند قيمة الضغط النسبية0.5 ≈ مما يدل على حدوث التكاثف الشعري في المسامات الانتقالية،حسبنا المساحة السطحية S_{BET} من تحليل معطيات البيانات الامتزازية وفق العلاقة (1).

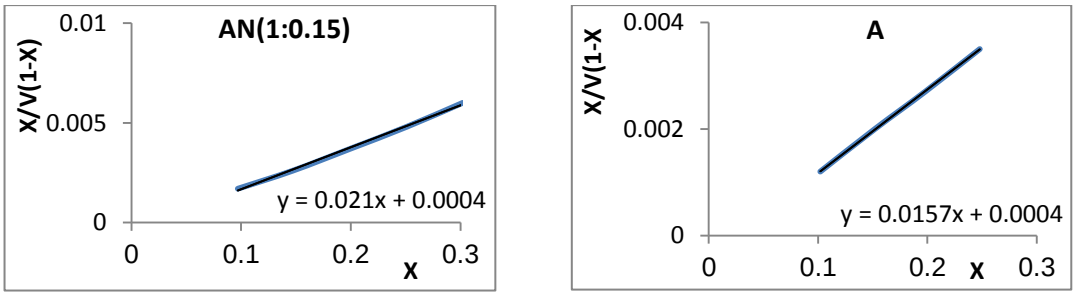


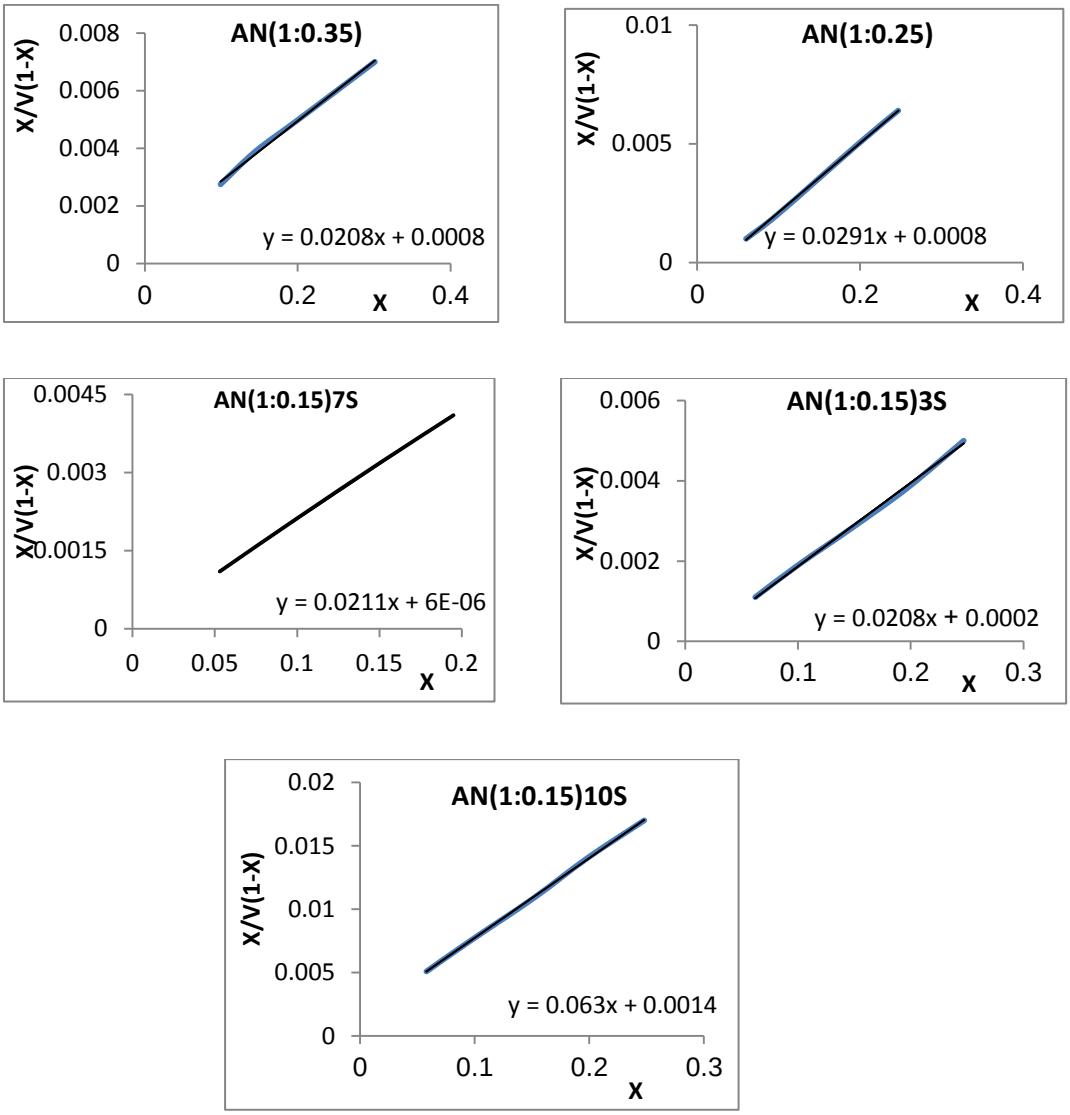


الشكل (1) يبين منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة

يشير الرمز A إلى الألومينا و N إلى أكسيد النيكل وما بين القوسين إلى النسبة المولية للألومينا بالنسبة للنيكل والرمز S إلى نسبة التحميل المئوية بالكبريتات، ويبين الشكل (2) رسومات BET الخطية، لحساب قيمة الثابت C_{BET}، وسعة الطبقة الأحادية V_m من العلاقة (2)، والتي تستخدم لحساب المساحة السطحية النوعية، وذلك من خلال قيمتي الميل والتقاطع من العلاقة:

$$S_{BET} = 4.37 \times V_m \qquad (3)$$

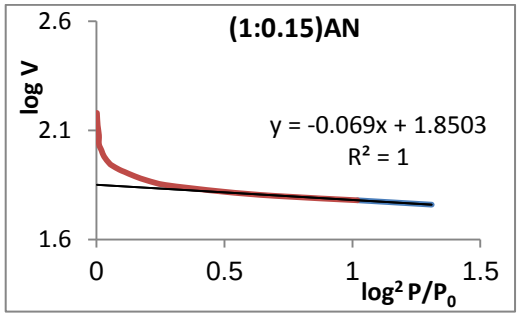


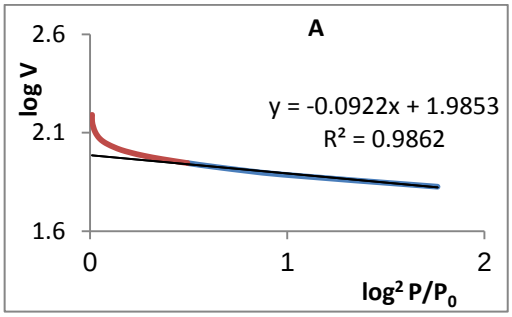


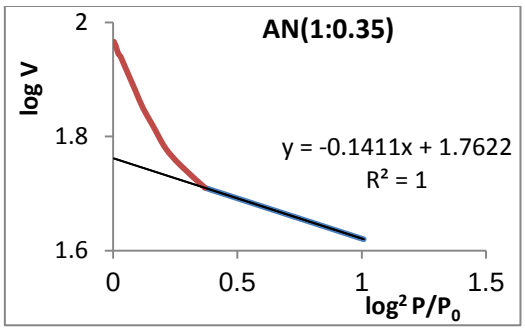
الشكل (2) يبين رسومات BET الخطية

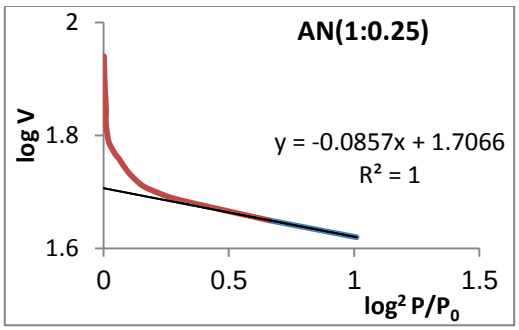
تبين رسومات BET خطية واضحة في مجال الضغط النسبي (0.05-0.2)، وتم حساب قيمة حجم المسام الكلي V_p بواحدة ml/g وذلك عن طريق تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي P/P_o=0.95 إلى الحالة السائلة وعلى اعتبار أن كثافة النتروجين عند الدرجة 77K تساوي 0.808 g/cm^3 وذلك بعد ضربه بالثابت $15.47 .10^{-4}$، بعد ذلك حسبنا نصف قطر المسام الوسطي $\bar{r}$ باستخدام العلاقة:

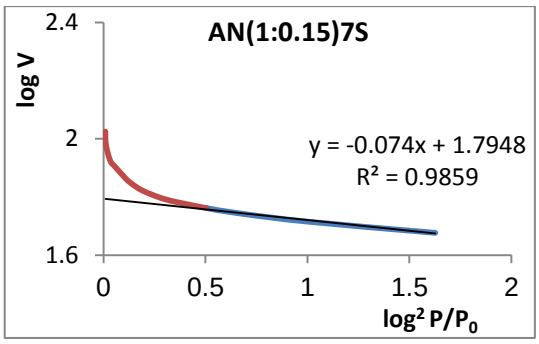
$$\bar{r} = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}}\right) \times 10^3 \ nm \qquad (4)$$

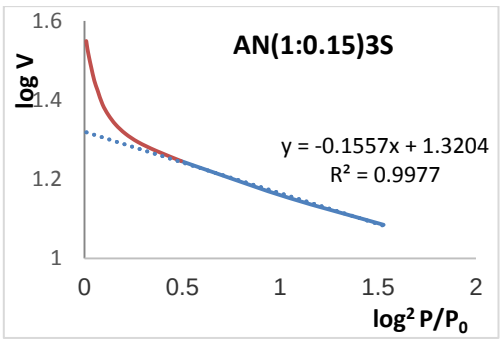


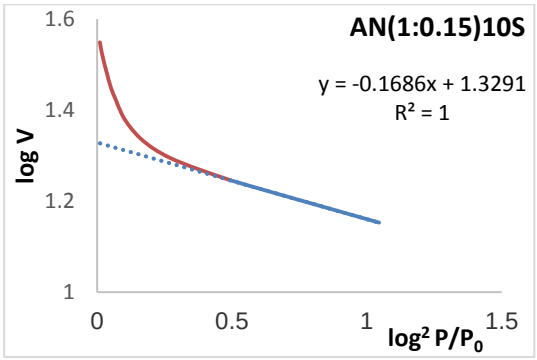












الشكل (3) يبين علاقة دوبينين رادكوشكيفتش (DR)

حددنا حجوم المسام الدقيق باستخدام طريقة دوبينين– رادوشكيفتش DR، وذلك بتطبيق العلاقة التالية:

$$\log V = \log V_o - D\left(\log {}^{P_o}\!/_{P}\right)^2 \qquad (5)$$

حيث تمثل V_o – حجم المسام الدقيقة، -D ثابت دوبينين ويلاحظ كما هو واضح في الشكل (3)، من خلال المنحنيات نجد أن المجال الخطي يقع في مجال الضغوط النسبية المنخفضة حتى 0.04.

حسبنا باستخدام العلاقة (5) للجزء الخطي من المنحنيات في الشكل (3) قيمة كل من V_o , D وذلك من التقاطع والميل ثم حسبنا نسبة المسام الدقيقة في جميع العينات وكذلك قيمة الطاقة المميزة للامتزاز E_o بالعلاقة:

$$E_o = 2.8574/(D)^{1/2} \quad (6)$$

تم تعيين عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة كما يبدو في الجدول (1)

الجدول (1) يبين عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	S_{BET}	V_p ml/g	V_o ml/g	V_{meso} ml/g	$(v_o/v_{p)\%}$	r_p (Å)	E_o kj/mol	D	C_{BET}	Vm ml/g
A	271.4	0.27	0.150	0.120	55.6%	19.9	9.42	0.092	44.8	62.1
AN(1:0.15)	204.1	0.23	0.110	0.120	47.8%	22.5	10.88	0.069	53.5	46.7
AN(1:0.25)	146.0	0.14	0.080	0.060	57.1%	19.2	9.74	0.086	37.4	33.4
AN(1:0.35)	202.3	0.16	0.089	0.060	55.6%	15.8	7.61	0.141	27.0	46.3
AN(1:0.15)3S	208.0	0.20	0.032	0.168	16.0%	19.2	7.23	0.156	105	47.6
AN(1:0.15)7S	206.7	0.23	0.096	0.134	41.7%	22.3	10.5	0.074	198	47.3
AN(1:0.15)10S	67.7	0.065	0.033	0.032	50.8%	19.2	7.0	0.169	46.0	15.5

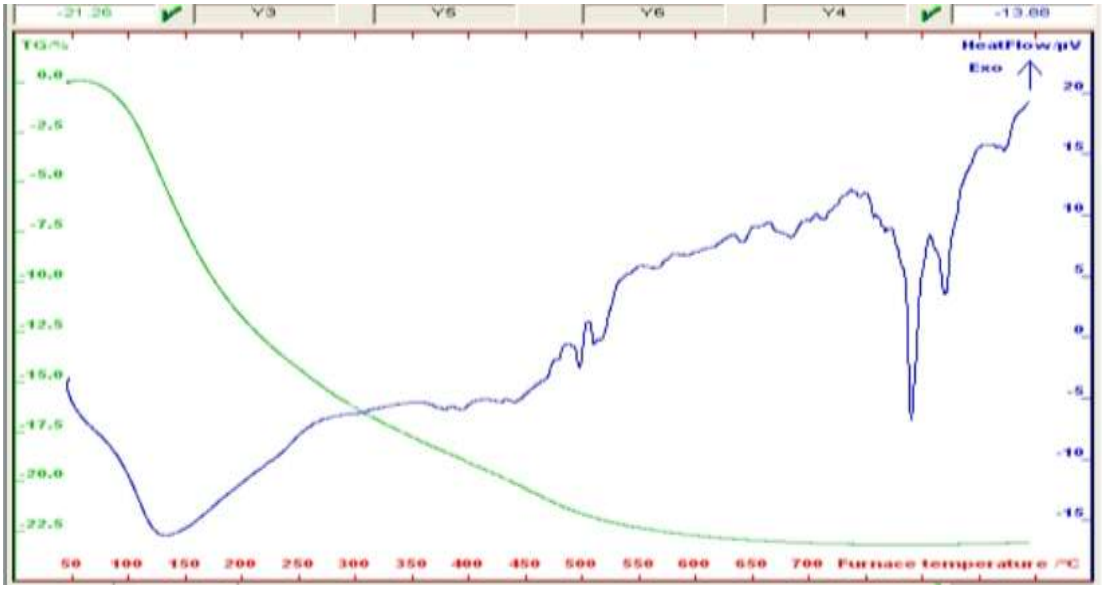
يبين العمود (1) في الجدول(1) تغير قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات المحضرة، حيث تتناقص قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات بشكل عام بازدياد نسبة أكسيد النيكل في الأكسيد المحضر ويعزى ذلك إلى أن أكسيد النيكل N يمتلك بنية مسامية ضعيفة ،ويمتلك مساحة سطح نوعية منخفضة مقارنة مع الألومينا A ،ونلاحظ في العمود (2) من الجدول أن حجم المسام الكلي ينخفض بازدياد نسبة أكسيد النيكل في العينة وينعكس ذلك على نصف قطر المسام الوسطي كما هو مبين في العمود (6) بينما يكون تغير نسبة المسامية الدقيقة مختلف .

أما في حالة الأكسيد المسلفن فنلاحظ أيضا انخفاض قيمة المساحة السطحية النوعية بازدياد نسبة الكبريتات مما يدل على ارتباط الكبريتات مع مكونات الأكسيد المشترك ، كما أنه على الأرجح كما في حالة التحميل بالموليبدينيوم حيث تتشكل جسيمات كبيرة (تجمعات) يمكن أن تتراكم على السطح مما يؤدي إلى إغلاق بعض المسامات،

نلاحظ من العمود (7) أن قيمة E_0 لجميع العينات المدروسة منخفضة لا تتجاوز 20Kj/mol مما يدل على أن الامتزاز ضعيف وأنه من النوع الفيزيائي على سطوح جميع العينات .

2.التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA:

قمنا بدراسة التغيرات الحرارية و الوزنية للعينة **AN(1:0.15)** وحصلنا على الشكل :



الشكل (4) : منحني TG-DTAللعينة AN(1:0.15)

يبين المنحني للعينة AN(1:0.15) في الشكل (4) أن الفاقد الوزني في مجال درجات الحرارة حتى 120°C يصل إلى 5% ويعبر عن الرطوبة الممتزة فيزيائياً على سطح الألومينا ،ولا يعد هذا التغير بنيوياً، ثم يستمر الفاقد الوزني حتى الدرجة 350°C ليصل إلى حوالي 20% ويعبر ذلك عن فقدان المجموعات الهيدروكسيلية السطحية ويكون هذا التغير ماص للحرارة ويستمر الفاقد الوزني ليصل إلى حوالي 5% حتى الدرجة 500°C ويبقى بعد ذلك الوزن ثابت ، كما يلاحظ أثرين ماصين للحرارة عند الدرجات 750-850°C يعود ذلك لتخرب البنية الناتجة نتيجة التلبد الحراري مع عدم فقدان للوزن.

نلاحظ من مخطط TG-DTA أن التغيرات التي تطرأ بعد الدرجة 500°C هي طفيفة ولذلك اكتفينا عند التكليس بهذه الدرجة .

الاستنتاجات والتوصيات

- تمتلك العينات المحضرة من الألومينا –أكسيد النيكل بنية مسامية واضحة .
- تتناقص المساحة السطحية النوعية بشكل عام بازدياد نسبة أكسيد النيكل .
- التحميل بالكبريتات يؤدي إلى تغيرات في عوامل البنية النسيجية (المساحة السطحية النوعية ،حجم المسام الكلي ،نصف قطر المسام الوسطي .....).
- يوصى بتحميل العينات بنسب أخرى من الكبريتات ودراسة تغير الخواص الحمضية السطحية .
- تعيين نوع المراكز الحمضية (برونشتد –لويس) بإجراء تحليل IR لعينات الأكسيد المشترك.
- اختبار الفعالية الحفزية للعينات مختلفة التركيب باختبارها على تفاعلات حفزية من أجل تعيين كفاءة وانتقائية هذه العينات في التفاعلات الحفزية .
- إضافة عناصر انتقالية إلى البنية الناتجة ودراسة تأثير ذلك على خواص العينات الناتجة.

References

[1]. MiKhail,R.Sh.;El-Nabarawy,T.;Youssef,A.M(1980). "Surface changes induced in aluminas by coating with silica "Surface Technology.11.pp 279-288.

[2].GUERRERO-PEREZ, M, O; JANAS, J; HABER, J; MACHEI,T; MATACHOWSKI,L; FIERRO,G,L,G; BANARES,M,A. Selective destruction nitrogen-containing organic volatile compounds over Sb–V–O. catalysts. Appl. Catal.B: Environmental, 2007, 71(1-2), 85-93.

[3].Kenddy,E,M;Uddin,MmZ;Dlugogorski,B,Z.(2004). Catalytic hydrodehalogenation of halon 1211($CBrClF_2$) over Y-alumina-supported Ni,Pd and Pt catalysis. Catalysis Today , 88, 183-194.

[4]. Arata.K (1996) ."Preparation of super acids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. Appl .Catal .A:Gen .146 .3.

[5]. BRUNAUER S., DEMMING L. S., DEMMING W.S. and TELLER E., 1940-J AM. Chem. Soc.,Vol. 62, 1723, 1732 .

[6].YOSSEF A. M.and MOSTAFA M.R., 1987 ,Bull .Chim.Soc. France, Vol.125,807.

[7]. DDEWAELE, O; FROMENT,G,F. TAP Study of mechanism and kinetics of the adsorption and composition of methane on Ni/Al2O3 and NiO/Al2O3 . J, Catalysis Vol.184, 1999, 499-513.

[8]. TANABE,K; Solid solids and bases. Catalysis Science and Technology ,Ed J.R. Anderson and M.Boudart,2,1981,Berlin and New York,Ch5,232-273.

[9]. FALCOM,H; CABENIO,R,E; FIERRO,J,L. Correlation of oxidation states in LaFex Ni1-xO3-δ oxides with catalytic activity for H2O2 decomposition. J, Catalysis, 2001, 203(2),264-272.

[10]. [Shah,M. Tokeer. Naroosa Publishing House, New Delhi .Principles of Nanoscience and Nanotechnology. A.2010

[11]. Sharma R. , Sharma A., Chen C.J." State of Art on Bioimaging by Nanopartic Hyperthermia and Thermometry: Visualization of Tissue Protein Targeting" The Open Nano medicine Journal vol. 3,pp. 10-23,2011.

[12] YANG, X. ; JONTOFT, R. E. ; JONTOFT, F . C . n-Butan isomerization catalyzed by sulfated zirconia nanocrystals supported on silica or Y-alumina. catalysts letters Germany. 2006, 106, 195-203.

[13]. MIAO, C.; HUE, W .; CHEN, J.; GAO, Z. Studies on SO_4^{-2} promoted mixed oxide superacides .catalysis Letters ,USA, 1996,37, 187-191 .

[14]. HOLLSTEIN, E. J.; WEI, J. T .; HSU, C. Y. Catalyst for Hydrocarbon Conversion Process Utilizing the Same . US patents 4, 918, 041; 4, 956,519 (1990).

[15].MORTERRA, C.; CERRATO,G.; PINNA, F. ; SIGNORETTO, M. J. On the Acid-Catalyzed Isomerization of Light Paraffins over a ZrO_2/SO_4 System: The Effect of Hydration . Catal Italy .1995 , 157 ,109.

[16]. RIEMER, T.; SPIELBAUER, D.; HUNGER. M.; MEKHEMER, G. A. H.; KNOZINGER,H .Journal Of The Chemical Society .Chem.SOC. 1994,Comm.1881.