

تحضير وتوصيف الألومينا المحملة بالكبريتات و الموليبيدينوم

الدكتور ابراهيم راهب*

الدكتور عقل رومية**

صفاء الصيوان***

(تاريخ الإيداع 11 / 2 / 2016. قَبْلُ للنشر في 15 / 8 / 2016)

□ ملخّص □

حضرت عينات من الألومينا المحملة بأيونات الكبريتات و الموليبيدينوم بنسب مختلفة بطريقة النقع. عولجت العينات المحضرة عند درجة حرارة 550°C لمدة 6 ساعات . يؤدي تحميل الكبريتات و الموليبيدينوم إلى تناقص المساحة السطحية النوعية للألومينا ويكون التناقص أكبر في حالة الموليبيدينوم. تؤدي عملية التحميل إلى تناقص حجم المسام الكلي و ازدياد نصف قطر المسام الوسطي. بين طيف الأشعة السينية XRD أن وجود الكبريتات و الموليبيدينوم لا يغير في البنية البلورية للألومينا . كما بين طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR وجود ارتباط بين الكبريتات و الموليبيدينوم مع سطح الألومينا. يتناقص الفاقد الوزني للألومينا عند التحميل بالكبريتات و الموليبيدينوم، وتتفكك الكبريتات عند الدرجة 700°C بينما يتفكك أكسيد الموليبيدينوم عند الدرجة 800°C كما يظهر من دراسات التحليل الوزني التفاضلي TG-DTA .

الكلمات المفتاحية : الألومينا ، التحميل بالكبريتات ، التحميل بالموليبيدينوم .

*أستاذ- قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.

** أستاذ- قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.

*** طالبة ماجستير- قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية .

Preparation and characterization of alumina supported with sulfate ions and molybdenum

Dr. Ibrahem Raheb*
Dr. Akel Romie**
Safaa Al-Sewan***

(Received 11 / 5 / 2016. Accepted 15 / 8 / 2016)

□ ABSTRACT □

Some samples of alumina supporting with sulfate ions and molybdenum were prepared by impregnation method. Supported samples were calcinated at 550°C for 6h. Presence of sulfate ions and molybdenum lead to decreasing of the specific surface area of alumina, and in the ease of molybdenum the decreasing value was higher. The total pore volume was decreased with the pore size was increased. XRD patterns showed that the incorporation of sulfate ions and molybdenum did not affect crystalin structure of alumina. FTIR spectra showed the bonding between sulfate ions-molybdenum and alumina. The TG-DTA studies showed that the losses mass was decreased when the sulfate ions and molybdenum were incorporated, sulfate ions and molybdenum oxide decomposed at ~700°C and ~800°C respectively .

Keywords : Alumina , Sulfate ions , Molybdenum.

* Profesor, Depart.of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia , Syria.

**Profesor, Depart.of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Latakia , Syria.

***Master of science student, Depart.of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria.

مقدمة :

ظهرت حديثاً العديد من الأبحاث حول المحفزات الصلبة لأكاسيد المعادن المحملة بالكبريتات SO_4^{2-} والتي تدعى بالمحفزات عالية القوة الحمضية (super acids) حيث أن هذه المحفزات تمتلك قوة حمضية أكبر من القوة الحمضية لحمض الكبريت 100% [2,1]

تمتلك هذه المحفزات فعالية وانتقائية عالية في تفاعلات عدة مثل تفاعلات الأزمرة ، الأكلية ... الخ ، وهذا ما جعلها محل اهتمام العديد من الباحثين لدراساتها وتوصيفها، وقد استخدمت العديد من الأكاسيد المعدنية مثل الألومينا و السيليكا و الزركونيا لتحميلها بالكبريتات بالإضافة إلى إمكانية إدخال عناصر معدنية أخرى وخاصة العناصر الانتقالية إلى المحفز المسلفن مثل Fe, Mn ... الخ . وجد أن دخول هذه العناصر إلى بنية المحفز المسلفن يزيد الخاصة الحمضية للمحفز وبالتالي الفعالية الحفزية [3].

تمتلك الزركونيا المسلفنة فعالية حفزية وانتقائية عاليتين في تفاعل أزمرة نظامي البوتان وتبين أن البنية رباعية الوجوه (Trigonal) للزركونيا تلعب دوراً مهماً في الفعالية الحفزية ، بالإضافة إلى أن هذا المحفز يعمل على أزمرة نظامي البوتان عند درجة حرارة منخفضة ولا يعرف حتى الآن السبب في ذلك ومازالت الأبحاث جارية في هذا المجال، كما أن إدخال أحد العناصر الانتقالية مثل Fe, Mn 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 الرباعية للزركونيا [4,5].

تستخدم المحفزات الحمضية الصلبة على أساس الأكاسيد المشتركة على نطاق واسع في العديد من المجالات وخاصة في العمليات الحفزية التي تتطلب إنتاجاً بكميات كبيرة كما في الصناعات البتروكيميائية في تفاعلات الأكلية و الأزمرة [6].

كانت التفاعلات الحفزية الحمضية تتم باستخدام الحموض المعدنية مثل H_2SO_4 ، HNO_3 ، HF و حموض لويس مثل $AlCl_3$ ، BF_3 ، ولكن لهذه المحفزات مشاكلها من حيث تأثيرها على البيئة وعدم القدرة على فصلها واسترجاعها بالإضافة لتأثيرها السلبي على أوعية وأجهزة التفاعل ، لذلك تبذل جهود كبيرة لاستبدال هذه المحفزات بأخرى تدعى بالحموض الصلبة والتي هي غير ضارة بالبيئة من جهة ولا تؤثر في أوعية التفاعل وسهولة نقلها والتعامل معها وإمكانية إعادة تأهيلها واستخدامها من جديد ، ولذلك كان التوجه لاستخدام الأكاسيد المعدنية و الزيوليتات و الغضار وذلك بعد تحميلها بعناصر أخرى لزيادة فعاليتها وانتقائيتها في العمليات الحفزية [7,9]. تستخدم المحفزات عادة على شكل جسيمات بأبعاد صغيرة أو جسيمات تتمتع بمساحة سطحية نوعية كبيرة ولصعوبة تحضيرها بهذا الشكل ومن أجل زيادة فعاليتها تحضر على شكل جسيمات مبعثرة يمكن تحميلها على مواد ذات مساحة سطحية نوعية كبيرة مثل الألومينا $\gamma-Al_2O_3$ ويستخدم هذا الأكسيد بشكل واسع النطاق كحامل للمحفزات وذلك لسهولة الحصول عليه وكلفته الاقتصادية المناسبة ، كما أنه يتمتع بثبات حراري عالي وثبات ميكانيكي أيضاً ويمتلك مراكز حمضية من نوع لويس وتنوع في بنية المسام داخل بنيته [10,11].

لقد جذبت الأكاسيد المسلفنة اهتمام الباحثين في السنوات الأخيرة ، وذلك بسبب فعاليتها العالية في تفاعلات الحفز الحمضي حيث تلعب المراكز الحمضية دوراً أساسياً في هذه العمليات وخاصة الصناعات الكيميائية و البتروكيميائية ، وتشكل الأكاسيد المسلفنة نوعاً جديداً من المحفزات الحمضية الصلبة وتستخدم الكبريتات كمعزز للمراكز الحمضية كما أنها تلعب دوراً هاماً في تثبيت بنية الحامل ، وترتبط الخاصة الحمضية وثبات المحفز بشكل

مباشر بشروط عملية إدخال SO_4^{2-} وتستخدم عادة المركبات $(NH_4)_2SO_4$ و H_2S و H_2SO_4 كمصدر لأيونات الكبريتات كما أن درجة تكليس المحفز بعد تحضيره تؤثر على الخواص الحمضية لهذا المحفز ويعتقد أن الخاصية الحمضية الإضافية التي يكتسبها الحامل عند تحميله بأيونات SO_4^{2-} تنتج عن تشكل معقدات سطحية مؤلفة من الكاتيون المعدني و أنيونات SO_4^{2-} لتشكل روابط من نوع $S=O$ [13,12].

أهمية البحث و أهدافه :

تأتي أهمية هذا العمل من أن المحفزات المحملة بأيونات العناصر الانتقالية وأيونات الكبريتات تؤدي إلى الحصول على محفزات ذات خواص حمضية عالية والتي تتمتع بأهمية كبيرة في العديد من العمليات الحفزية التي تسهم فيها المراكز الحمضية بشكل كبير ، كما في تفاعلات تكسير الهيدروكربونات و الأزمره والأكسدة ونزع الكبريت و الاصطناع العضوي .

يهدف هذا العمل إلى تحضير الألومينا بطريقة الترسيب و تحميله بعنصر الموليبيدينوم وأيونات الكبريتات ودراسة خواص المحفز الناتج.

طرائق البحث ومواده :

1-تحضير الألومينا :

حضر محلول مركز من كبريتات الألمنيوم المائية $Al_2(SO_4) \cdot 16H_2O$ (ماركة: BDH) ثم أضيف لهذا المحلول محلولاً آخر من كربونات الأمونيوم المركزة $(NH_4)_2CO_3$ (ماركة:BDH) لترسيب الألومينا . أضيف محلول كربونات الأمونيوم بالتدريج مع التحريك المستمر حتى تشكل الهلام . ترك الهلام الناتج للترقيد لمدة 72 ساعة ثم رُشح وغسل بالماء المقطر حتى خلوه من أيونات الكبريتات ثم جفف في فرن تجفيف من نوع Janat عند الدرجة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة وبعد طحن الناتج قسم إلى قسمين: الأول هو المجفف عند الدرجة $120^\circ C$ ودعي ب A والثاني تم تكليسه في الفرن من نوع Carbalite عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 6 ساعات ودعي ب A(550).

2- التحميل :

1-" التحميل بأيونات الكبريتات :

أخذنا ثلاث عينات من A بوزن 10g وتم تحميلها بأيونات الكبريتات بنسب مختلفة بطريقة النقع حيث كانت نسبة الكبريتات المحملة % $X=3,8,15$ وذلك بحل الكمية المناسبة من كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر ثم إضافة هذا المحلول إلى 10g من الألومينا A 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 ساعة ودعيت هذه العينات ب $X-SO_4/A$ حيث يشير الدليل X إلى النسبة المئوية للكبريتات المحملة.

2-" التحميل بعنصر الموليبيدينوم :

باستخدام محلول موليبيدات الأمونيوم $(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (ماركة:BDH) و بإتباع الخطوات نفسها في الفقرة السابقة ثم تحميل الألومينا A بعنصر الموليبيدينوم بنسب مختلفة ودعيت العينات ب $X-Mo/A$ حيث $X=3,8,15\%$.

3- التحميل المشترك بالكبريتات و الموليبدنيوم:

بعد تحميل عينات الألومينا A بالكبريتات أي $X-SO_4/A$ استخدمت هذه العينات لتحميلها بالموليبدنيوم بطريقة النقع و باستخدام محلول موليبدات الأمونيوم وحيث نسبة الموليبدنيوم تساوي نسبة الكبريتات ودعت العينات ب $X-SO_4-Mo/A$.

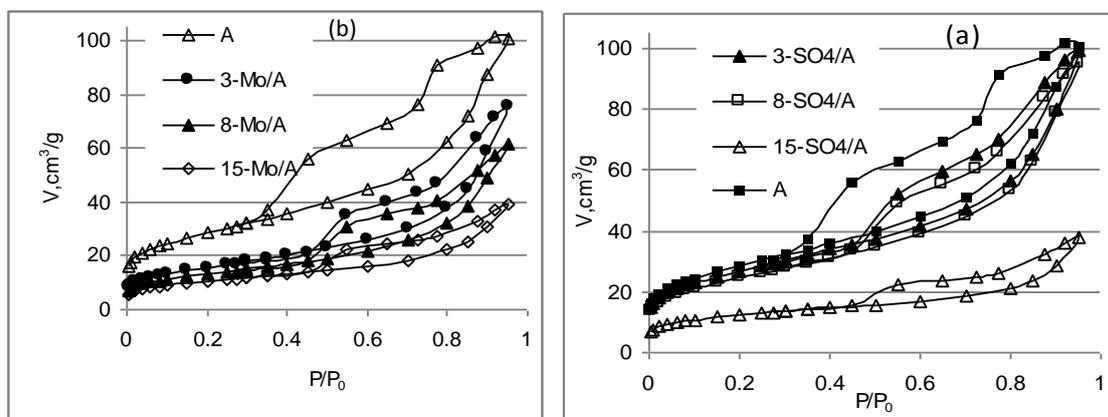
3- الأجهزة المستخدمة:

- 1- تعيين خواص البنية النسيجية للعينات المحضرة من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها عن طريق دراسة امتزاز غاز الآزوت عند الدرجة 77K باستخدام جهاز امتزاز حتمي آلي مبرمج من نوع Gemini III 2375 أمريكي الصنع و ذلك بعد تفريغ العينات لمدة يوم بواسطة مفرغة ملحقة بالجهاز وذلك عند الدرجة $250^\circ C$ و عند ضغط منخفض 10^{-4} torr.
- 2- تمت دراسة بعض العينات لتعيين البنية البلورية لها وذلك بطريقة XRD باستخدام جهاز من نوع (Ultima Rigaka , Cu Ka) يستخدم مصعد من النحاس .
- 3- لدراسة وجود المجموعات الوظيفية على سطح العينات تمت دراستها بواسطة جهاز الأشعة تحت الحمراء FT-IR من نوع IR-Affinity-1 shimadzu وذلك بمزج كمية صغيرة جدا من العينة مع بروميد البوتاسيوم بكمية كبيرة بنسبة خلط 1 من العينة إلى 100 من البروميد .
- 4- تمت دراسة الآثار الحرارية المرافقة للعينات في أثناء تسخينها وذلك باستخدام جهاز TG-DTA من نوع Lybsys 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 ، كما أنه لتعيين الحموضة السطحية تستخدم منحنيات TG لامتزاز البيريدين لتعيين الفاقد الوزني ضمن مجال حراري معين وسرعة تسخين محددة.

النتائج والمناقشة :

1- البنية النسيجية :

باستخدام المعطيات الناتجة عن امتزاز غاز الآزوت على العينات المحضرة عند الدرجة 77K تم رسم منحنيات الامتزاز التي تعبر عن تغير كمية المادة الممتزة بتابعية الضغط النسبي كما يظهر في الشكل (1).



الشكل (1): منحنيات امتزاز غاز الآزوت عند الدرجة 77K للعينات المحضرة

(a) - الألومينا المسلفنة (b) - الألومينا المحملة بالموليبدنيوم

نلاحظ من الشكل (1) أن منحنيات الامتزاز جميعها تنتمي إلى النوعين II و IV حسب تصنيف سينغ و زملاؤه [14] ووجود الأنشوجة التخلفية الذي يدل على وجود المسامية من النوع ميزو و حدوث التكاثر الشعري داخل هذا النوع من المسام ، كما يظهر أيضا من منحنيات الامتزاز وعند مجال الضغط النسبي المنخفض وجود ركبة على منحنيات الامتزاز الذي يدل على وجود نسبة صغيرة من المسامية الدقيقة.

استخدمت علاقة BET الخطية القياسية لتعيين المساحة السطحية النوعية للعينات ، كما تم تعيين الحجم الكلي للمسام V_p عند قيمة الضغط النسبي P/P_0 ، وتعيين نصف قطر المسام الوسطي r_p بالإضافة الى تعيين المسامية الدقيقة باستخدام علاقة دوبينين-رادوشكفيتش DR القياسية [14] ، ويبين الجدول (1) عوامل البنية النسيجية للعينات المحضرة.

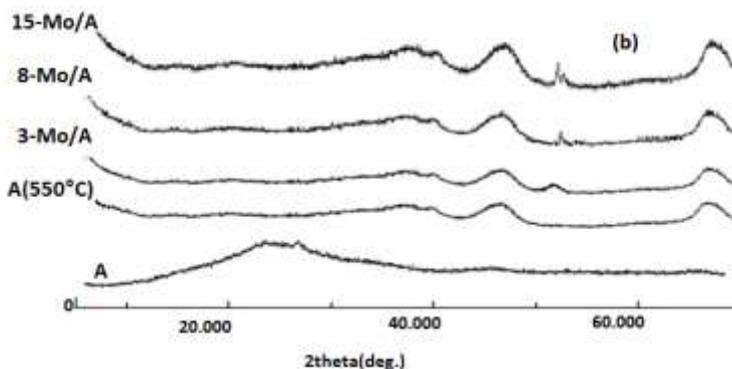
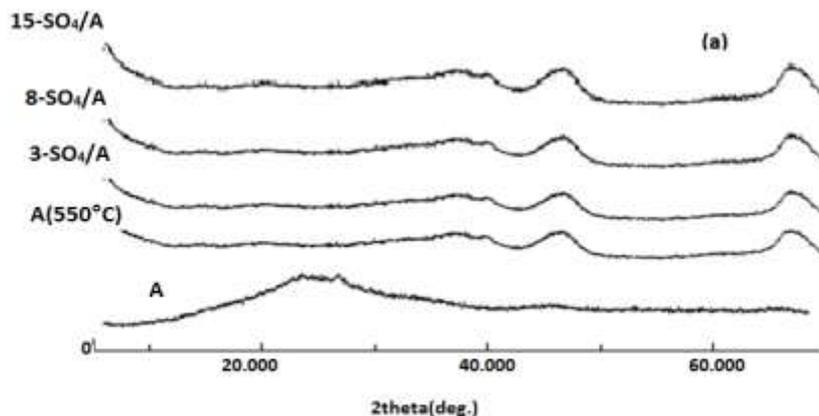
الجدول (1) : عوامل البنية النسيجية للعينات المحضرة

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(ml/g)$	$r_p(nm)$	$V_0(ml/g)$	$(V_0/V_p) \%$
A	99.3	0.155	3.12	0.039	25.7
3- So_4/A	94.9	0.154	3.24	0.036	23.4
8- So_4/A	87.2	0.147	3.37	0.034	23.1
15- So_4/A	41.8	0.058	2.77	0.017	29.3
3-Mo/A	56.2	0.116	4.12	0.021	18.6
8-Mo/A	47.0	0.059	4.04	0.018	18.9
15-Mo/A	37.9	0.06	3.16	0.014	23.3

نلاحظ من الجدول (1) ما يلي :

- 1- تناقص قيمة المساحة السطحية النوعية بازدياد نسبة تحميل الكبريتات، ويكون هذا التناقص قليلا في البداية وتبلغ قيمة التناقص في S_{BET} حوالي 4.4% عند نسبة التحميل بالكبريتات 3% لتصل إلى حوالي 60% عند نسبة التحميل بالكبريتات 15% ، يعزى هذا التناقص إلى تراكم المادة المحملة بين مسامات الألومينا .
- 2- عند التحميل بالموليبيدينوم يكون التناقص في المساحة السطحية النوعية أكبر ويبلغ حوالي 43% عند نسبة التحميل 3% لتصل إلى حوالي 62% عند نسبة تحميل 15% .
- 3- يتغير حجم المسام الكلي بشكل طفيف حوالي 8% عند التحميل بأيونات الكبريتات بنسبة 3% بينما يتغير عند التحميل بنسبة عالية 15% ليصل التناقص في حجم المسام الكلي إلى 57% ، بينما في حالة الموليبيدات يصل التناقص إلى حوالي 47% عند نسبة التحميل المنخفضة ليصل إلى حوالي 64% عند نسبة التحميل العالية (15%) .
- 4- يكون التغير في قيمة نصف قطر المسام الوسطي طفيفا في حالة التحميل بالكبريتات إلا في حالة العينة المحملة بنسبة 15% فيتناقص نصف قطر المسام الوسطي نتيجة زيادة كمية الكبريتات في مسامات الألومينا وبالتالي يتناقص حجم المسام الكلي ويزداد هذا التغير في حالة التحميل بالموليبيدينوم .
- 5- يؤثر التحميل بالكبريتات على نسبة المسامية الدقيقة حيث تتناقص بشكل طفيف بازدياد نسبة التحميل لتعود وتزداد عند نسبة التحميل 15% ، ويكون السلوك نفسه عند التحميل بالموليبيدينوم .

2- قياسات الأشعة السينية XRD :



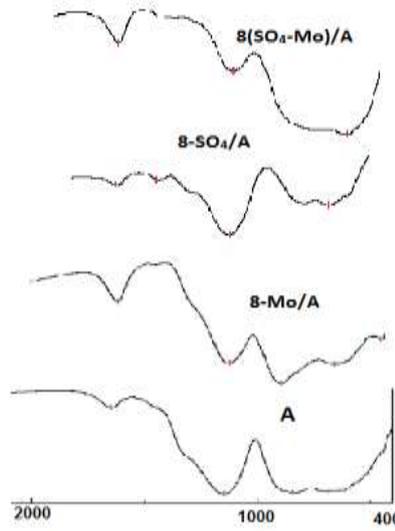
الشكل(2): طيف الأشعة السينية XRD للعينات المحضرة

يبين الشكل (a-2) أن الألومينا المحضرة A لا يمتلك أي بنية بلورية ، بينما عند تكليس الألومينا المحضرة A عند الدرجة 550°C لمدة 6 ساعات نلاحظ تطور البنية البلورية وتدل القمم الناتجة عند $2\theta = 36.3, 45, 66.2$ على وجود الطور البلوري $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ لكن بشكل قليل والطور الأساسي عديم البنية. يظهر من الشكل (a-2) أيضا أن وجود أيونات الكبريتات المحملة على الألومينا لا تؤثر كثيرا في البنية البلورية للألومينا المحضرة عند كل نسب التحميل المستخدمة مما يدل على ثبات الطور المتشكل ، ويمكن أن نقول أن أيونات الكبريتات تتبعثر على شكل أنواع على سطح الألومينا ولا تشكل عناقيد أو تجمعات أو طبقات متعددة [1] . بينما التحميل بالموليبدينوم يختلف قليلا حيث عند النسب المنخفضة لا يظهر تأثير واضح على البنية البلورية وبالتالي أيضا تسهم أيونات الموليبدينوم بتثبيت طور الألومينا الناتج ، ولكن عند ازدياد نسبة التحميل 8% و 15% تبدأ قمة بالظهور عند $2\theta \sim 52$ التي تدل على ظهور الطور البلوري MoO_3 وبما أنه لا يظهر الطور البلوري للأكسيد المحمل بشكل واضح فهذا يدل على أن الأكسيد المحمل يوجد إما على شكل محلول صلب مع طور

الألومينا الحامل أو يكون موزعاً على السطح بشكل عالي التبعثر ويتوافق ذلك مع الدراسات المرجعية في هذا المجال [1] .

3- قياسات الأشعة تحت الحمراء FTIR:

يبين الشكل (3) طيف FTIR لبعض العينات عند نسبة تحميل ثابتة .

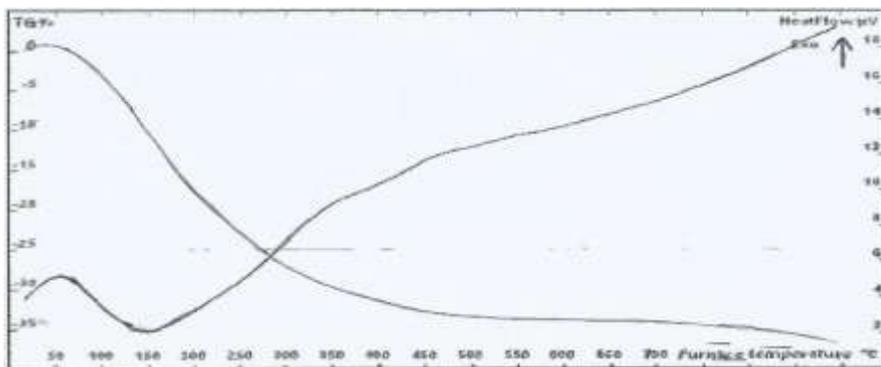


الشكل(3): طيف FTIR للعينات

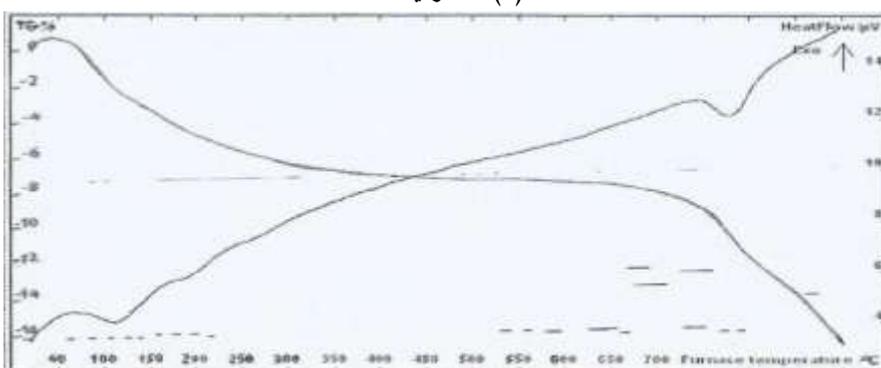
يظهر من الشكل (3) طيف FTIR لبعض العينات المحضرة ويبين هذا الشكل أنه عند التحميل بأيونات الكبريتات تظهر عصابة امتصاص عند حوالي 1380cm^{-1} والتي تعزى لاهتزاز الرابطة S=O كما نلاحظ ازدياد عرض القمة عند حوالي 1100cm^{-1} للعيينة المحملة بالموليبدينيوم التي تعزى لوجود Mo-O-Al بالإضافة لوجود قمة إضافية حوالي 890cm^{-1} والتي تعزى للارتباط Mo-O-Mo ، وبالتالي هذا يدل على وجود الكبريتات و الموليبدينيوم في بنية الألومينا المحضرة [15].

4- قياسات TG-DTA :

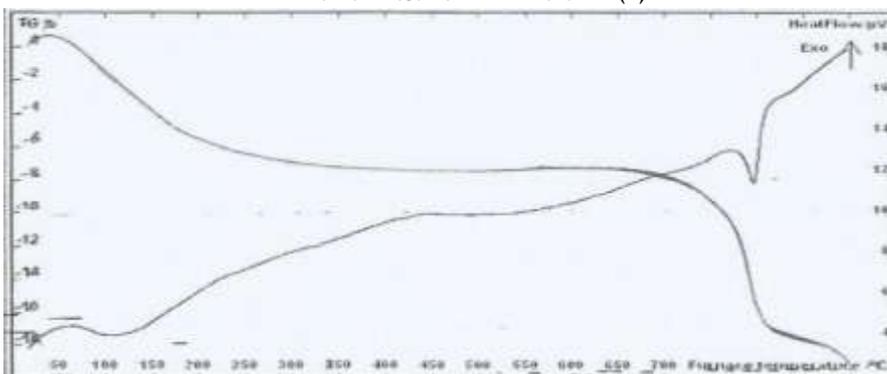
من أجل التعرف على التغيرات البنيوية للعينات تمت دراستها باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني-التفاضلي وذلك لعينة الألومينا A و الألومينا المحملة بالكبريتات بنسبة 8% و الألومينا المحملة بالموليبدينيوم 8% كما هو مبين في الشكل (4) .



(a) - الألومينا A



(b) - الألومينا المحملة بالكبريتات بنسبة 8%



(c) - الألومينا المحملة بالموليبدينوم بنسبة 8%

الشكل (4) : منحنيات TG-DTA لبعض العينات

نلاحظ من الشكل (a-4) : أن الألومينا A تفقد حوالي 35% من وزنها وذلك نتيجة فقدان الماء الممتز فيزيائياً" عند الدرجات المنخفضة وفقدان مجموعات OH السطحية حتى الدرجة 400°C كما يظهر من منحنى TG بينما لا يطرأ على الألومينا تغيرات طوريه محسوسة كما يبين منحنى DTA ، بينما بالنسبة للألومينا المحملة بالكبريتات بنسبة 8% الشكل (b-4) نلاحظ من خلال منحنى TG تناقص الوزن حتى 300°C نتيجة فقدان الماء الممتز فيزيائياً" وبعض المجموعات OH السطحية ويظهر ذلك على منحنى DTA من خلال قمة ماصة للحرارة وتبقى البنية ثابتة حتى الدرجة $750-800^{\circ}\text{C}$ حيث يحدث تغير مفاجئ يرافقه تناقص حاد في الوزن كما يبدو من منحنى TG أثر ماص للحرارة كما يظهر على منحنى DTA ويعزى ذلك إلى تفكك الكبريتات عند هذه الدرجة ، أما في حالة الألومينا المحملة بالموليبدينوم بنسبة 8% فيكون التغير مشابهاً" لحالة الألومينا المحملة بالكبريتات حيث تناقص الوزن

حتى الدرجة 300°C ~ نتيجة فقدان الماء الممتز فيزيائياً" وبعض المجموعات OH السطحية ليثبت بعد ذلك حتى الدرجة 700°C فيحدث تناقص حاد في الوزن ويستمر ذلك حتى الدرجة 800°C وينعكس ذلك من خلال قمة ماصة للحرارة على منحنى DTA ويعزى ذلك على ما يبدو إلى تفكك MoO_3 [16].

عند تحميل الألومينا بأيونات الكبريتات والموليبيدينوم يحدث تغيير في خواص الألومينا حيث ترتبط الكبريتات مع سطح الألومينا لتشكل مراكز حمضية فعالة يمكن الاستفادة منها في العديد من التفاعلات الحفزية كما إنها تسهم في الوقت نفسه بزيادة ثبات الألومينا المحضرة تجاه التغيرات السطحية المختلفة ، كما أن الموليبيدينوم يعمل على تثبيت بنية الحامل ، ويتميز الموليبيدينوم بامتلاكه نزعة تغطية السطح بطبقة أحادية وذلك عند نسب التحميل المنخفضة ، بينما عند النسب العالية يمكن أن يترسب الموليبيدينوم على شكل أكسيد MoO_3 أو $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ يتراكم على سطح الألومينا ويسهم في إغلاق المسامات الداخلية، وبالوقت نفسه فإن الموليبيدينوم يسهم في تعزيز بنية الألومينا وبالتالي الاستفادة منه في العديد من العمليات الحفزية [16].

الاستنتاجات والتوصيات :

- يؤدي تحميل الألومينا بأيونات الكبريتات إلى تناقص طفيف في قيمة المساحة السطحية النوعية ليصل إلى 4.4% عند نسبة التحميل 3% ثم يزداد هذا التناقص ليصل إلى حوالي 60% عند نسبة التحميل 15% .
- يزداد نصف قطر المسام الوسطي بازدياد نسبة التحميل بالكبريتات.
- عند التحميل بالموليبيدينوم فتتناقص المساحة السطحية النوعية ويكون هذا التناقص أكبر من حالة التحميل بالكبريتات ويصل إلى حوالي 43% عند نسبة التحميل بالموليبيدينوم 3% ثم يبلغ حوالي 62% عند نسبة التحميل 15%.
- يتناقص حجم المسام الكلي بشكل واضح وتكون قيمة التناقص أكبر مقارنة مع حالة التحميل بالكبريتات.
- يتناقص الفاقد الوزني للألومينا المحملة بالكبريتات و الموليبيدينوم مما يدل على ثبات الطور الحامل بوجود هذه المركبات.
- تتفكك الكبريتات في درجات الحرارة العالية 700°C ~.
- لهذا نوصي : بدراسة تأثير التحميل على الفعالية الحفزية للطور الناتج ، و دراسة تأثير تحميل عناصر أخرى على الخواص السطحية للألومينا.

المراجع :

- [1] YANG, X. ; JONTOFT, R. E. ; JONTOFT, F. C. *n-Butan isomerization catalyzed by sulfated zirconia nanocrystals supported on silica or γ -alumina*. catalysts letters Germany. 2006, 106, 195-203.
- [2] MIAO, C.; HUE, W.; CHEN, J.; GAO, Z. *Studies on So_4^{2-} promoted mixed oxide superacids* . catalysis Letters , USA, 1996, 37, 187-191.
- [3] HOLLSTEIN, E. J.; WEI, J. T.; HSU, C. Y. *Catalyst for Hydrocarbon Conversion and Conversion Process Utilizing the Same* . US patents 4, 918, 041; 4, 956,519 (1990).
- [4] HAHN, A. ; RESSLER, T. ; JENTOFT, R. E. ; JENTOFT, F. C . J. *Structure-function relationships of molybdenum-based oxide nitrides as model catalysts in selective oxidation of propene*. Chem. soc. Chem. Commum, 2001, 537
- [5] JONTOFT, F. C. ; HAHN, A. ; KROHNERT, J.; LORENZ, G. J. *Incorporation of manganese and iron into the zirconia lattice in promoted sulfated zirconia catalysts* .Catal Germany . 2004, 224, 124.
- [6] AHMED, A. I.; EL-HAKAM, S. A.; SAMRA, S. E.; EL-KHOULY, A. A.; KHDER, A. S. *Structural characterization of solfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol* . colloids and surfaces A: physicochem. Eng.EGYPT . Aspects. 2008, 317, 62-70.
- [7] LIU, Y. ; GUAN, Y. ; LI, C.; LIAN, C. J.; LIM, E, S.; KOOLI, F. J. *Smartcities and Eco-Warriors*. Catal .2006, 244, 17.
- [8] SOLINAS, V. ; ROMBI, E. ; FERINO. ; CUTRUFELLO, M. G.; COLON, G.; NAVIO, J. J. MOL. *Solid Base Catalysis* .Catal. A; Chem.2003, 204-205; 629.
- [9] WATANABE, K.; OSHIO, D. A.; KAWAKAMI, T.; KIMURA, T. *Simultaneous isomerization and desulfurization of sulfur-containing light naphtha over metal/ $SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst* . Applied Catalysis A: General Japan .2004, 272,281
- [10] GAMAL, A. H.; MEKHEMER; HUSSEINA. KALAF; SEHAMA. A. MANSOUR; and AHMED K. H. NOHMAN .*Sulfated Alumina catalysts :Consequences of sulfate content and source*. Monatshefte for Chemie EGYPT . 2005, 136, 2007-2016.
- [11] THOMAS, J. M.; THOMAS ,W. J. *principles and practice of Heterogeneous catalyst* . New York . 1996, VCH . New York.
- [12] 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.
- [13] RIEMER, T.; SPIELBAUER, D.; HUNGER, M.; MEKHEMER, G. A. H.; KNOZINGER, H. *Journal Of The Chemical Society* .Chem. SOC. 1994, Comm. 1181.
- [14] SING, K. S. W.; *Physisorption Of Gases By Porous Carbons*. Ch. 2, P. 49-66.
- [15] REDDY, B. M.; SREEKANTH, P. M.; YAMADA, Y. ; KOBAYASHI, T. *Surface characterization and catalytic activity of Sulfate-, Molybdate- and Tungstate-promoted $Al_2O_3 -ZrO_2$ solid acid catalysts* .J. of Molecular Catalysis A:Chemical Jaban. 2005, 227, 81-89.
- [16] USAAMA, U.; TAKAKI, M. ; KUBOTA, T.; OKAMOTO, Y .*Effect of boron addition on a M_2O_3/Al_2O_3 catalyst physicochemical characterization* . Applied Catalysis A; General Japan. 2005, 286, 148-154.