

تحضير و تشخيص العامل المساعد $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4-CaO$ و دراسة فعاليتها في ازالة الهيدروجين من كحول الأيزوبروبانول و تحويله إلى اسيتون

صالح هادي كاظم

حيدر منعم عبد محمد

كلية العلوم-جامعة بابل

Hadi197019@yahoo.com

الخلاصة

تم تحضير العامل المساعد $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4-CaO$ باستخدام طريقة الترسيب المشترك بإضافة كاربونات الصوديوم كعامل مرسب و بتركيز (1)مولاري عند داله حامضية تساوي(10). جففت الكاربونات الناتجة بدرجة حرارة 120 مئوية و لمدة 24 ساعة و تم تحميمها بدرجات حرارية مختلفة (400,500,600,700,800) مئوية لمدة 4 ساعات.شخص العامل المساعد المحضر باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية(XRD), التحليل الحراري الوزني (TGA) , المسح الإلكتروني المجهر (SEM) و قياس المساحة السطحية بطريقة (BET). تم اجراء اختبار الفعالية للعامل المساعد المحضر في ازالة الهيدروجين من الايزوبروبانول و تحويله الى الاسيتون و تم متابعة التفاعل باستخدام تقنية (Mass spectroscopy) .
الكلمات المفتاحية: اوكسيد الكوبلت الثنائي والثلاثي،العامل المساعد اوكسيد المنغنيز،العامل المساعد البرمي.

Abstract

The catalyst $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4-CaO$ was prepared by coprecipitation method by adding (1M) of sodium carbonate as aprecipitating agent at constant pH (10).The precipitate of carbonate was dried at 120°C for 24 hrs and then calcined at different temperatures (400,500,600,700,800) °C for 4 hrs.The identification of the prepared catalyst was done by using the X-ray diffraction(XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy techniques (SEM) and BET measurements. The activity of this catalyst was investigated in dehydrogenation of isopropanol alcohol. The reaction results were followed by mass spectroscopy technique .

Keywords:CoO,Co₂O₃,MnO,Mn₂O₃ catalyst ,spinel catalyst.

1-المقدمة

يسمى التركيب البلوري للعامل المساعد المحضر بالمركبات البرمية (spinel compound) و هذه المركبات تشغل حيزا كبيرا من المركبات التي لها التركيب العام AB_2X_4 حيث ان A وB هي ايونات موجبة لعناصر انتقالية حيث A يقع ضمن التركيب البلوري رباعي السطوح اما B فيأخذ مواقع ضمن التركيب الثماني السطوح اما X فتمثل الايونات السالبة و المتمثلة بالاكسجين .و تصنف هذه المركبات على ثلاثة انواع اعتمادا على توزيع الايونات الموجبة ضمن التركيب البلوري للعامل المساعد .النوع الاول و هو التركيب الاعتيادي NORMAL SPINEL و الذي ياخذ التركيب العام $A^{tet}[B_2]^{oct}O_4$ و النوع الثاني و الذي يسمى بالعكسي INVERSE SPINEL و ياخذ التركيب $B^{tet}[A,B]^{oct}O_4$ اما النوع الثالث فيسمى بالتركيب العشوائي RANDOM SPINEL وياخذ التركيب $[A_{0.67}B_{1.33}]^{oct}O_4$ (Zhenguo,2005). و تستخدم مثل هذه العوامل المساعده في هدرجة غاز احادي اوكسيد الكربون CO (Liang. 1998) , اختزال اكاسيد النروجين و اكسدة مركبات CO و الهيدروكاربونات (Pirogova,2000) , اكسدة مركبات خلات الاثيل (CH_3COOCH_3) (Cheshkova, 1993) الاختزال الكهربائي لبيروكسيد الهيدروجين (Sergeeva,1999) هنالك عدة طرق تستخدم لتحضير هذا النوع من المركبات منها ما يسمى بالطريقة السيراميكية و التي تستخدم

أكاسيد تعود للعناصر الانتقالية ولكن هذه الطريقة تحتاج الى درجات حرارية عالية و كذلك تحتاج الى الكثير من العمليات لغرض الحصول على هذه المركبات اضافة انه ينتج عامل مساعد ذو مساحة سطحية قليلة مع حجم دقائق كبير و هذا غير مفضل (Liu, 2013). اما المواد الاولية المفضلة التي تستخدم لتحضير هذا النوع من العوامل المساعدة هي الكربونات CO_3^{-2} (Cheng, 2013). , الخلات (CH_3COO^-) (Dimitar, 2003) , النترات (NO_3^-) (Choi, 2011) و السترات $(C_6H_5O_7^-)$ (Rios, 1999). و تهدف هذه الدراسة الى تحضير عامل مساعد جديد من اكاسيد بعض العناصر الانتقالية و دراسة فعاليتها في تفاعلات ازالة الهيدروجين من بعض الكحولات الالفاتية مثل الايزوبروبانول.

2- الجزء العملي

1-1- تحضير العامل المساعد .

تم اخذ (0.0398) مول $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ بنقاوة 97.9% و (0.042) مول من $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$ بنقاوة 98% و (0.0398) مول $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ بنقاوة 99% وجميعها مجهزة من شركة Alfa Aesar و تم اذابتها في ماء مقطر مع التسخين و التحريك المستمر عند درجة حرارة (75-70) درجة مئوية ,تم اضافة العامل المرسب (كربونات الصوديوم) بنقاوة 100% مجهزة من شركة (Fisher Chemicals) بتركيز 1 مولاري بصورة تدريجية الى ان يصبح الاس الهيدروجيني للمحلول مساوي الى (10) بعدها ترك المحلول لمدة ساعتين مع التحريك المستمر و التسخين عند نفس الدرجة الحرارية السابقة .بعد ذلك يرشح المحلول و يغسل لمرات عدة لغرض ازالة الايونات المتبقية من النترات و الصوديوم و من ثم يجفف بدرجة حرارة 120 درجة مئوية لمدة 24 ساعة , يسحن و يحرق النموذج عند درجات حرارية مختلفة (400,500,600,700,800) درجة مئوية لمدة اربع ساعات .

2-2- تشخيص العامل المساعد

تم دراسة و تشخيص العامل المساعد $CaO-(Co,Mn)_2O_4$ باستخدام التقنيات التالية :

2-2-1- حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction)(XRD).

تم دراسة حيود الاشعة السينية للعامل المساعد المحض باستخدام جهاز قياس حيود الاشعة السينية نوع D500 x-ray المجهز من شركة Siemens باستخدام النحاس كمصدر للاشعة السينية بطول موجي (1.5418 \AA) . يعمل بفولتية وتيار 40 كيلوفولت و 40 ملي امبير على التوالي .مدى مسح الجهاز (85- 20) 2θ حيث كل 0.02 درجة تستغرق 15 ثانية.

2-2-2- مسح الالكترون المجهرى (SEM)(Scanning Electron Microscopy).

يستخدم هذا الجهاز في معرفة شكل و حجم الدقائق التي تعود للعامل المساعد و معرفة مدى تجانس التركيب السطحي للمادة الصلبة، اذ تم استخدام جهاز المسح الالكتروني المجهرى نوع XL30ESEM المجهز من شركة Philips اما الجهاز الذي يقوم بالطلاء هو polaron SC7640 و الطلاء يكون باستخدام ذهب/بلاديوم تحت جو مفرغ من الهواء مع غاز الاركون .

2-2-3- قياس المساحة السطحية (Surface Area Determination) بطريقة (BET).

تم قياس المساحة السطحية للعامل المساعد المحضر في درجات حرارية مختلفة باستخدام جهاز قياس المساحة السطحية نوع Prep 060 and Gemini BET machine , اذ يتم اخذ حوالي 0.05 غرام من النموذج و يوضع في انبوبة و يمرر عليه غاز النتروجين لمدة 10 ساعات مع التسخين بدرجة حرارة 110 درجة مئوية لغرض التخلص من الغازات التي يمكن ان تكون ممتزة على سطح العامل المساعد. يتم وزن العينة بعد ذلك و تنقل الى

الجهاز لغرض حساب المساحة السطحية بالاعتماد على معادلة (BET) (Brunauer, Emmett and Teller) :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

V حجم الغاز الممتز عند ضغط التوازن (P) , V_m سعة الطبقة الاحادية الممتزة.

P_0 الضغط البخاري المشبع للغاز الممتز عند درجة الحرارة المقاسة , C عبارة عن ثابت .

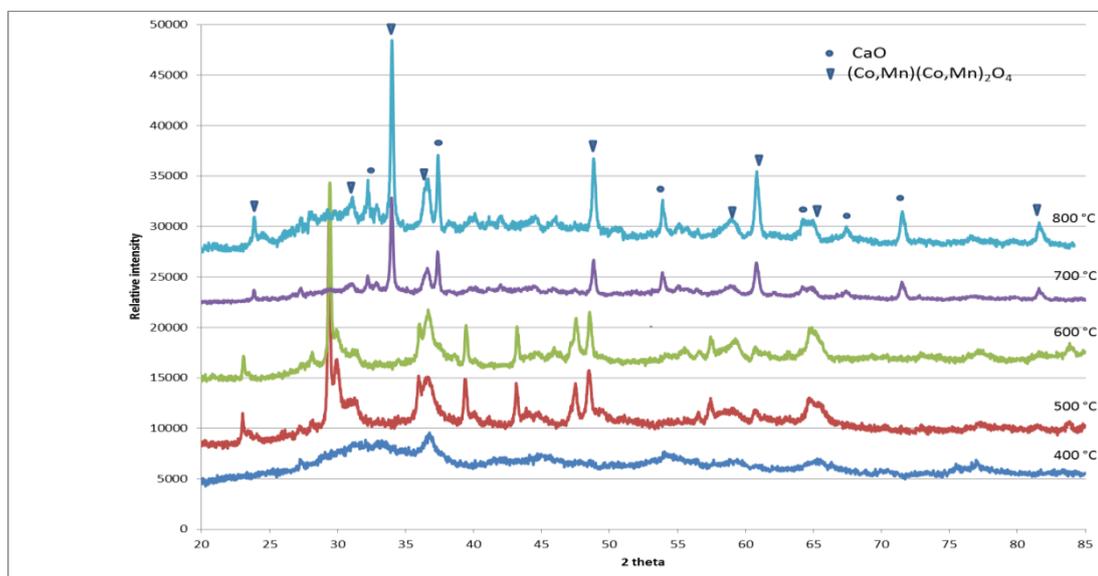
2-2-4- التحليل الوزني الحراري (Thermogravimetric Analysis) (TGA).

تم استخدام جهاز التحليل الوزني الحراري من نوع SDTQ600 لمعرفة الفقدان في وزن كاربونات العامل المساعد و الحصول على التحول التام الى الاكاسيد المقابلة ، اذ تم اخذ وزن محدد من الكاربونات المحضرة التي تعود للعامل المساعد المحضر و تم رفع درجة الحرارة من درجة حرارة الغرفة وصولا الى 1000 درجة مئوية بمعدل ارتفاع 10 درجات مئوية لكل دقيقة تحت جو من O_2/Ar 2%.

3-النتائج والمناقشة

3-1- حيود الاشعة السينية (X-ray).

يبين الشكل (1) حيود الاشعة السينية للعامل المساعد المحضر و الذي يبين زيادة في عملية التبلور الحاصلة للعامل المساعد بزيادة درجة حرارة الحرق و ان قيم زاوية الحيود التي تعود للعامل المساعد تتطابق مع القيم المرجعية الموجودة في (JCPDS)Standards Joint Committee on Powder Diffraction التابعة للجمعية المشتركة المعنية بمعايير حيود المساحيق القياسية و هي كما يلي 2θ التي تعود لـ $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$ هي $(65^\circ, 60.50^\circ, 58.50^\circ, 36.43^\circ, 32.82^\circ, 30^\circ, 28.64^\circ)$ و التي تتطابق مع (JCPDS) (00-003-0998(D) , اما قيم 2θ التي تعود الى CaO فهي $(64^\circ, 54^\circ, 37.5^\circ, 32^\circ)$ و التي تتطابق مع (JCPDS) (00-032-1001(D).

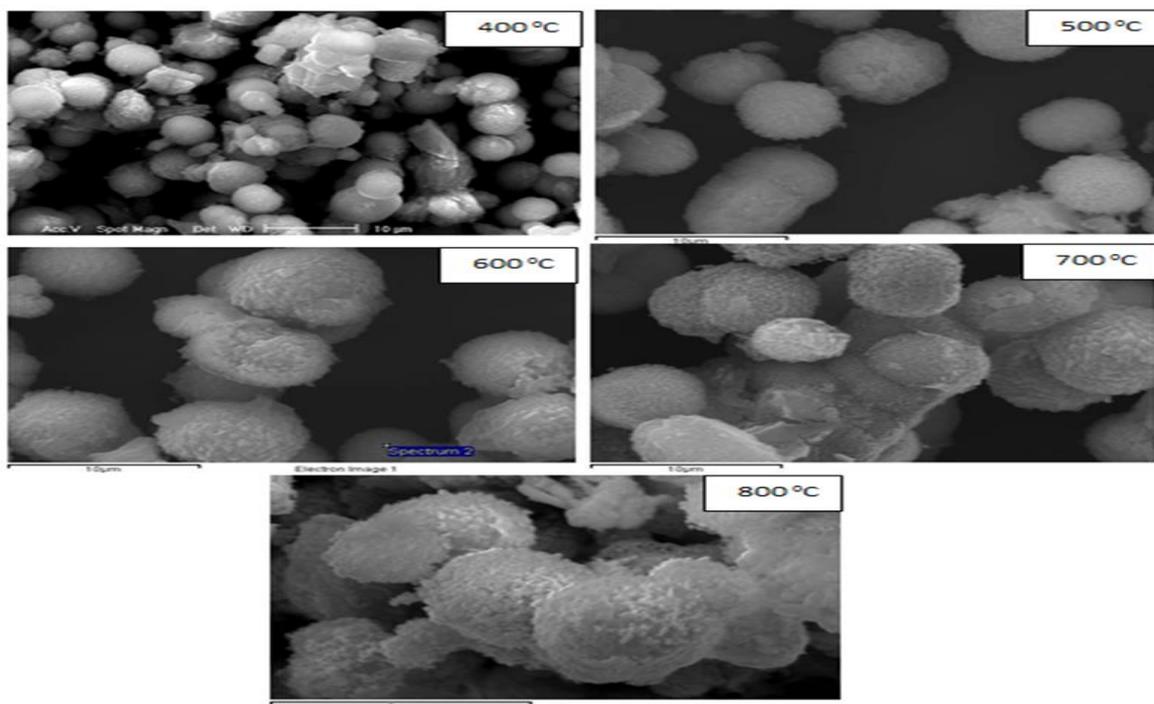


شكل (1): حيود الاشعة السينية للعامل المساعد عند درجات حرق (800,700,600,500,400) مئوية

لمدة 4 ساعات

3-2- المسح الالكتروني المجهري (SEM).

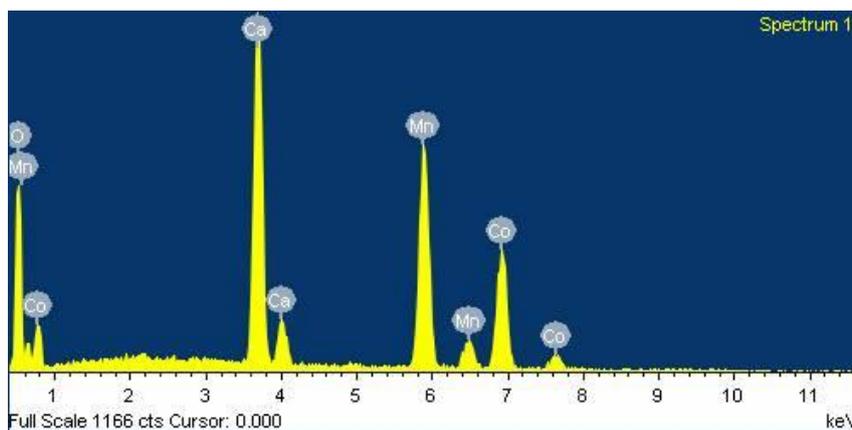
يتضح من خلال المسح الالكتروني المجهري (SEM) للعامل المساعد عند درجات حرق مختلفة نلاحظ ان هنالك قيم تقريبية لحجم دقائق العامل المساعد تتراوح بين (5-2.5) مايكرومتر اضافة انه يعطينا فكرة عن حدوث عملية تجمع الدقائق و زيادة حجم الدقائق بارتفاع درجة الحرارة التي تسبب اندماج الدقائق فيما بينها و كما موضح بالشكل رقم (2) حيث نلاحظ اكبر حجم للدقائق هي عند درجة حرارة 800 مئوية.



شكل(2): المسح الالكتروني المجهري للعامل المساعد $\text{CaO}-(\text{Co,Mn})_2\text{O}_4-(\text{Co,Mn})$ عند درجات حرارة (400,500,600,700,800) مئوية.

3-3- طاقة التشتت العائدة الاشعة السينية (EDX)(Energy Dispersive X-ray).

يبين الطيف الناتج من هذه العملية و الموضح بالشكل (3) ان كاربونات العامل المساعد قد تحولت بشكل تام الى اكاسيد العناصر, وان العناصر المكونة للعامل المساعد هي الاوكسجين, المنغنيز, الكالسيوم و الكوبلت ولاوجود لبقايا الصوديوم والكاربونات فيها وهذا يدل على التحول التام لكاربونات العامل المساعد المحضر الى اكاسيد نقية.



شكل(3): طيف (EDX) للعامل المساعد $(\text{Co,Mn})(\text{Co,Mn})_2\text{O}_4-\text{CaO}$

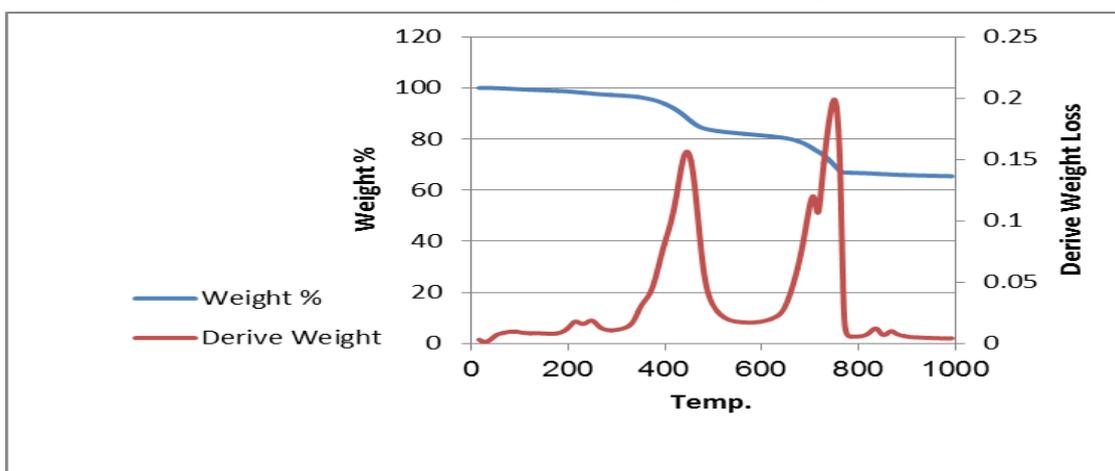
3-4- قياس المساحة السطحية للعامل المساعد المحضر

يوضح الجدول رقم (1) قيم المساحة السطحية للعامل المساعد ومعدل الحجم المسامي و معدل قطر المسامة للعامل المساعد المحضر ، اذ نلاحظ نقصان بالمساحة السطحية مع زيادة درجة حرارة الحرق (Jing,2009; Li ,2011; Wang,2009) و كذلك في كل من الحجم المسامي و قطر المسامة و هذا يتطابق مع ما حصلنا عليه من حيود الاشعة السينية و من تقنية المسح الالكتروني المجهرية .
الجدول رقم (1) : قيم المساحة السطحية ومعدل الحجم المسامي و معدل قطر المسامة للعامل المساعد $(\text{Co,Mn})(\text{Co,Mn})_2\text{O}_4-\text{CaO}$ عند درجات حرارية مختلفة

درجة حرارة الحرق °C	المساحة السطحية (BET) (m ² /g)	معدل الحجم المسامي volume (cm ³ /g)	معدل قطر المسامة (nm)
400	50.4748	0.213399	46.9796
500	49.1717	0.176594	26.6181
600	29.0597	0.138250	19.0298
700	26.5375	0.094550	15.4035
800	18.1695	0.021083	7.6914

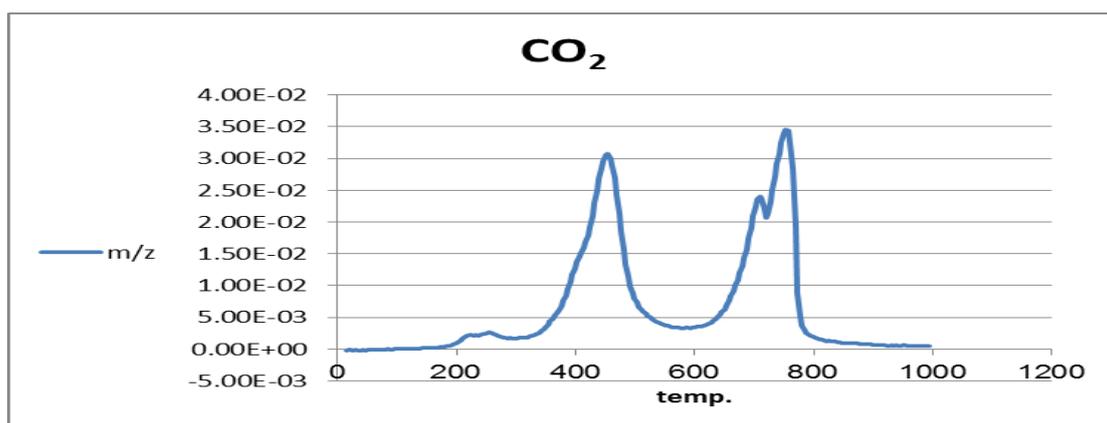
3-5- التحليل الحراري (Thermogravimetric Analysis/Differential thermal analysis) (TGA/DTA).

يستخدم التحليل الحراري لغرض تحديد التغير بالوزن المصاحب لارتفاع درجة الحرارة و تستخدم هذه التقنية لاثبات التحلل الحراري و كذلك الانتقالات الطورية و الجدير بالذكر ان التحليل الحراري المشتق (DTA) يعطي معلومات عن التغيرات الحرارية اكثر من (TGA) لان الاخير يعطي معلومات فقط عن التغير الحاصل بالوزن .ولهذا استخدام كلا التحليلين في ان واحد يكون افضل بكثير للحصول على فكرة متكاملة للتحويلات التي تحدث خلال التفاعل و الشكل (4) يبين منحنى (TGA/DTA) الذي يعود لتحول كاربونات العامل المساعد المحضرة الى اكاسيدها المقابلة مع ارتفاع درجة الحرارة .

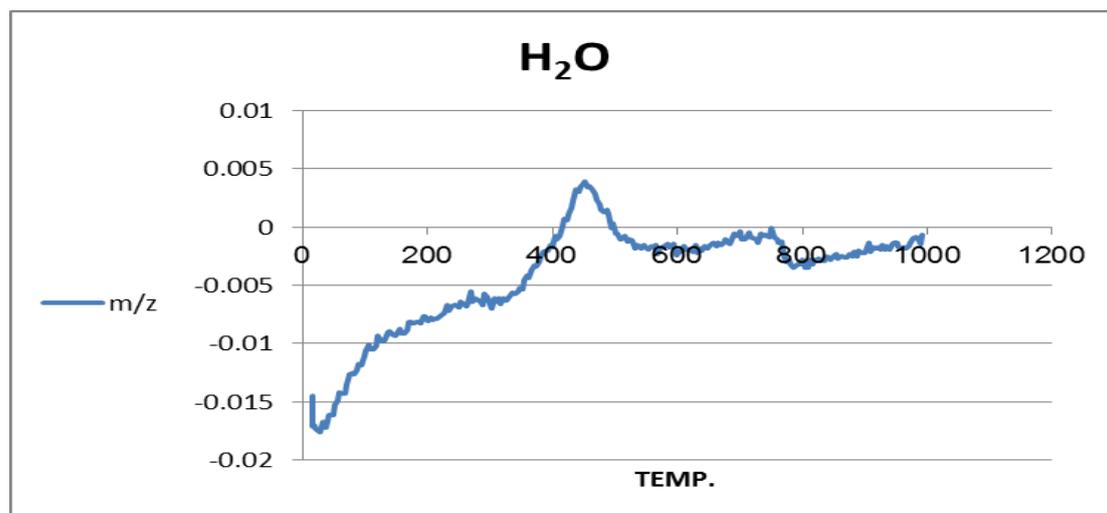


شكل(4): منحني (TGA/DTA) لتحويل كربونات العامل المساعد المحضر الى اكاسيدها

من خلال الشكل رقم (4) نلاحظ ان هنالك خمسة قمم عند (210, 230, 420, 697, 742) درجة مئوية و التي تعود جميعها الى فقدان ثنائي اوكسيد الكربون و الوزن المفقود الذي يكون قبل (200) درجة مئوية يعود للماء الممتز فيزيائيا و الممتز كيميائيا من خلال استخدام جهاز (TG Mass) نلاحظ ان كمية الوزن المفقود خلال عملية التسخين من النموذج هو 35%. و يكون ذلك واضح بشكل جيد في الشكلين (5و6)



شكل(5): منحني (TG mass) يمثل فقدان ثنائي اوكسيد الكربون لكربونات العامل المساعد المحضر



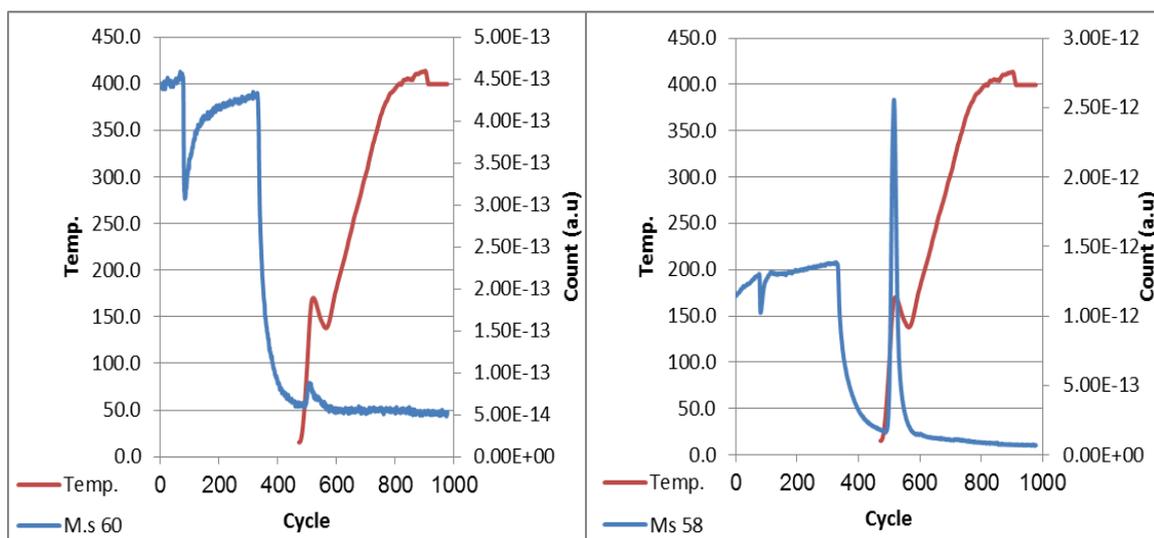
شكل(6): منحني (TG mass) يمثل فقدان الماء المتبقي مع كربونات العامل المساعد المحضر

3-6- فعالية العامل المساعد المحضر

تم اختبار فعالية العامل المساعد المحضر في ازالة الهيدروجين من الايزوبروبانول و ذلك باخذ 0.25غرام من العامل المساعد المحضر وتم وضعه في المفاعل الزجاجي و مرر عليه غاز الاركون مع التسخين لدرجة حرارة 200مئوية بمعدل ارتفاع 10 درجات مئوية لكل دقيقة , وبعد ذلك تم تبريده الى درجة حرارة الغرفة تحت جو من الاركون . بعد ذلك يتم تمرير غاز الاركون المشبع بالايزوبروبانول فوق العامل المساعد مع رفع درجة الحرارة بصورة تدريجية 5 درجات مئوية لكل دقيقة حتى تصل الى 400 درجة مئوية.

3-7- تطبيق العامل المساعد المحضر

استخدم العامل المساعد المحضر في تفاعل ازالة الهيدروجين من كحول الايزوبروبانول ليعطي الاسيتون ويبين الشكلين (7) و (8) طيفا الكتلة للايزوبروبانول ذو الوزن الجزيئي 60g/mol, و للاسيتون ذو الوزن الجزيئي 58 g/mol على التوالي, من خلال الشكلين (7 و 8) نلاحظ ظهور قمة الاسيتون و اختفاء قمة الايزوبروبانول دلالة على حدوث هذا النوع من التفاعل.

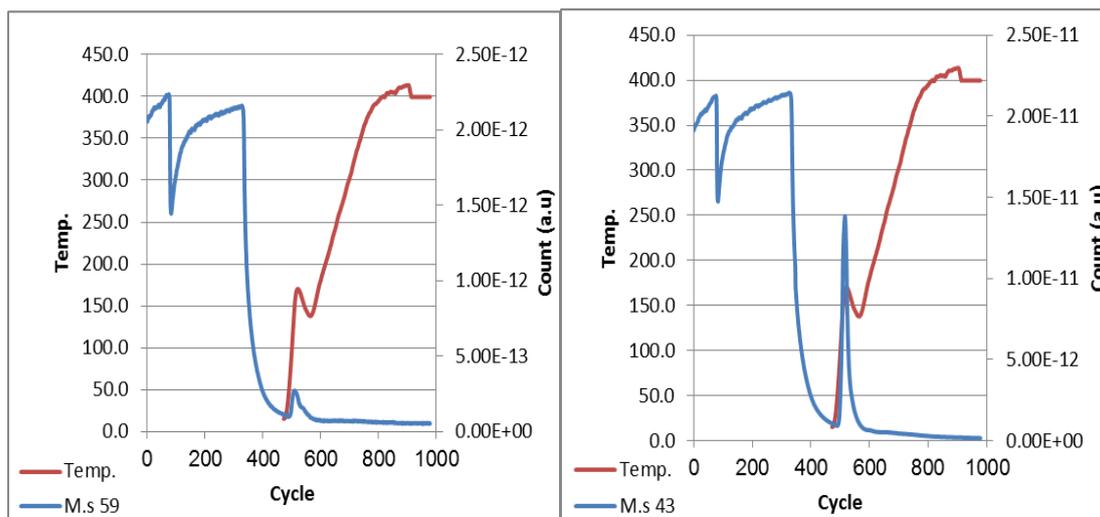


شكل (7): طيف الكتلة للكحول الثانوي

شكل (8): طيف الكتلة للاسيتون

الايزوبروبانول

ويؤكد الشكلين (9 و 10) التحول الحاصل من خلال اختفاء الاجزاء الاساسية للايزوبروبانول ذات الوزن الجزيئي 59g/mol ($\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$) و ظهور الاجزاء الاساسية التي تعود للاسيتون 43g/mol (CH_3CO).



شكل(9): طيف الكتلة للمكون الرئيسي الثانوي الايزوبروبانول

شكل(10): طيف الكتلة للمكون الرئيسي للاسيتون

يتضح من الاشكال (7, 8, 9 و10) ان عملية تحول الايزوبروبانول الى الاسيتون تبدأ من 30م° الى 170م° حيث يتحول جميع الايزوبروبانول الممتاز فوق العامل المساعد الى اسيتون .

4- الاستنتاجات

من خلال تقنية حيود الاشعة السينية يتبين ان عملية تبلور العامل المساعد تزداد بارتفاع درجات حرارة التحميص، اما صورة المسح الالكتروني المجهرية توضح كيفية زيادة حجم الدقائق بزيادة درجة حرارة الحرق وتعطي قيمة تقريبية لحجم دقائق العامل المساعد، وتبين طريقة (BET) النقصان الحاصل لكل من المساحة السطحية و الحجم المسامي و قطر المسامة للعامل المساعد المحضر مع زيادة درجة الحرارة، ويتضح من نتائج فعالية العامل المساعد المحضر القابلية الجيدة له على تحويل جميع الايزوبروبانول الممتاز على سطحه الى الاسيتون.

5- التوصيات

- 1- امكانية استخدام العامل المساعد المحضر في اكسدة انواع اخرى من الكحولات الالفاتية و كذلك في عملية التكسير الضوئي لبعض الاصباغ الملوثة للبيئة .
- 2- امكانية استخدام انواع اخرى من المركبات الساندة و التي تمتاز بمساحة سطحية عالية لغرض زيادة فعالية العامل المساعد التحفيزية .
- 3- دراسة تأثير طرائق التحضير المختلفة في تحضير العوامل المساعدة على الخواص الحفازية و حجم دقائق العامل المساعد.

6- المصادر.

- Cheshkova K.Ts., Mehandjiev D.R., Bulg. Chem. Commun. 26, (1993), 115.
- Cheng K., Yang F., Wang G., Yin j., Cao D., Journal of Materials Chemistry A, 1(5), 2013, 1669-1676.
- Choi, J.P., Scott Weil, K., Matt Chou, Y., Stevenson, J.W., Gary Yang, Z., International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(7): p. 4549-4556.
- Dimitar G., Klissurski D.G., Uzunova E.L., Appl. Surf. Sci. 214, (2003), 370.
- Liu Y., J.W. Fergus, and C.D. Cruz, Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(6): p. 1841-1846.
- Li X., Tang C., Ai M., Dong L., Xu Z., Chemistry of Materials, 22(17), 2010, 4879-4889.
- Liang Q., Chen K., Hou W., Yan Q., Appl. Catal. A 166, (1998), 191.
- Pirogova G.N., Panich N.M., Korosteleva R.I., Voronin Yu.V, Popova N.N., Russ. Chem. Bull. 49, (2000), 1536.
- Rios E., Chartier P., Gautier J. L., Solid State Sci. 1, (1999), 267.
- Sergeeva O.V., Bol'shakov A.M., Konin G.A., Khmelevskaya L.V., Russ. J. Inorg. Chem. 44, (1999), 1045.
- Wang G., Cao D., Yin C., Gao Y., Yin J., Cheng L., Chemistry of Materials, 21, 2009, 5112-5118
- X. Jing, S. Song, J. Wang, L. Ge, S. Jamil, Q. Liu, T. Mann, Y. He, M. Zhang, H. Wei and L. Liu, Powder Technol., (2012): 217, 624, 628.
- Zhenguo Y.z., Guanguang X., Steve P. S., and Jeffrey W. S. Journal of The Electrochemical Society, 9, (2005), 152.