

## تأثير نسبة التحميل على خواص البنية النسيجية للحفّازات

### $V_2O_5/SiO_2$

علي النزاع الحمد\*، محمد نصوح عليا

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

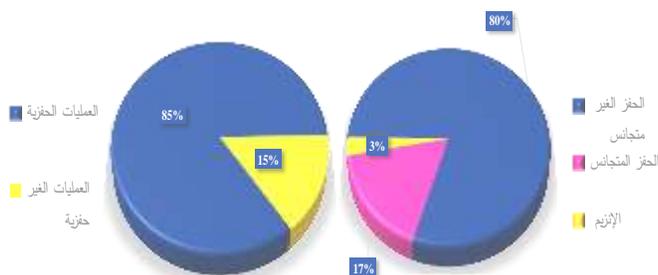
\*طالب دراسات عليا (دكتوراة)

### المخلص

حضر الحامل هلام السيليكا بإضافة كمية مناسبة من محلول حمض الكبريت (2M) إلى محلول ميتا سيليكات الصوديوم حتى  $pH=5$  ، وبعد تجفيف الهلام المتشكل عند الدرجة  $120^\circ C$  غسل حتى التخلص من شوارد الكبريتات، ثم جفف وكلس عند الدرجة  $500^\circ C$  . حُضِرَت الحفّازات  $xV_2O_5/SiO_2$ ، حيث  $x=2,5,10, 15wt\%$  بطريقة التشريب الرطب (Wet Impregnation) وذلك بإضافة كمية مناسبة من محلول ميتا فانادات الأمونيوم إلى 10g من هلام السيليكا مع التحريك وبعد التجفيف عند الدرجة  $120^\circ C$  كلست عند الدرجة  $500^\circ C$  . حُدِدت خواص البنية النسيجية للحفّازات المحضرة بوساطة تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $196^\circ C$  . تكون منحنيات الامتزاز من النموذج IV مع أنشطة تخلفية تدل على أنّ المسام مختلفة الشكل والنوع. أوضحت الدراسة أنّ خواص البنية النسيجية تتأثر بشكل كبير بنسب التحميل. حيث تتناقص المساحة السطحية ( $S_{BET}$ ) بالتدرج بازدياد نسبة التحميل نتيجة تشكل بلورات الفاناديا التي يمكن أن تسد بعض المسام، أما حجوم المسام الكلية ( $V_T$ ) والمسام الانتقالية ( $V_{meso}$ ) والدقيقة ( $V_o$ ) ونصف قطر المسام الوسطي فتتناقص بازدياد نسبة التحميل إلى 5wt% ثم تعود للازدياد قليلاً عند 10wt% لتعود للتناقص من جديد بازدياد نسبة التحميل. دلّ توزع حجوم المسام أنّ جميع الحفّازات المحضرة تبدي قمماً في مجال المسام الانتقالية. الكلمات المفتاحية:  $V_2O_5/SiO_2$ ، البنية النسيجية، المعالجة الحرارية.

## 1- المقدمة:

يلعب الحفز الكيميائي دوراً رئيساً في العلوم الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية منذ الخمسينيات من القرن الماضي، حيث أصبح أحد أهم المجالات في الكيمياء الصناعية، إذا إن حوالي 85-90% من العمليات الكيميائية تشتمل على خطوة تحفيزية واحدة على الأقل الشكل (1)، يتمثل الدور الرئيسي للحفازات في تقليل طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي، وفي توجيه التفاعلات الكيميائية باتجاه ناتج واحد فقط مرغوب به وتقليل تشكل المواد الثانوية، يعني ذلك انتقائية أكبر للمواد الناتجة وتقليل نسب المواد الثانوية غير المرغوبة، وتحقيق مجتمع بيئي مستدام.



الشكل (1) يوضح مقارنة بين أنواع الحفازات ونسب استخدامها في الصناعات الكيميائية.

لاقت جمل الأكاسيد المشتركة في العقود الأخيرة اهتماماً كبيراً نظراً لاستخداماتها الواسعة في كثير من العمليات الصناعية وفي التفاعلات الحفزية المختلفة مثل التكسير الحراري للمشتقات النفطية الثقيلة وتكرير النفط وفي تفاعلات الاصطناع العضوي ونزع ماء الأغوال وألكلة المركبات العطرية وبلمرة الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة، وفي تفاعلات التماثر والأكسدة وفي تحضير بعض المركبات الكيميائية المهمة وفي تحويل المواد والمركبات الرخيصة إلى مركبات ذات قيمة اقتصادية عالية. حيث استخدمت في ضبط التلوث وذلك لأنها تفوق الأكاسيد المعدنية البسيطة بفاعليتها الحفزية وانتقائيتها العالية وعمرها الطويل، ومقاومتها للتآكل الحراري وقوتها الميكانيكية [1]. انصب الاهتمام حديثاً على تحضير حفازات صلبة فائقة الحمضية بتحميل بعض الأكاسيد بالكبريتات أو الفوسفات أو بأكاسيد عالية التكافؤ [2, 3-6]. تم دراسة مستفيضة لجمل بعض الحفازات  $SO_4^{2-}/SnO_2$

و  $WO_3/SnO_2$  و  $SO_4^{2-}/WO_3/SnO_2$  من حيث البنية والخواص السطحية والفعالية، ولقد بينت بعض هذه الدراسات الحصول على حفّازات فائقة الحموضة وذات فعالية في تفاعلات الأسترة [4-6].

جذبت جملة أكسيد الفاناديوم المحملة اهتماماً كبيراً من الباحثين كحفّازات لتفاعلات عديدة مختلفة منها تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وتفاعلات نزع الهيدروجين من الهيدروكربونات الخفيفة [7,8]، وأكسدة الميثانول إلى الفورم ألدهيد [9-11]، والفورم ألدهيد إلى حمض الميثانويك [12]، والإيتانول إلى أسيت ألدهيد وحمض الإيتانويك [12-14]، والإرجاع الانتقائي للأكاسيد  $NO_x$  بالأمونيا [15-17].

حُدّدت الخصائص الحفزية لهذه الجملة من خلال وجود أطوار أكسيد الفاناديوم ثنائية البعد أو ثلاثية البعد على سطح المادة الحاملة، والتي يعتمد تشكيلها على كلاً من كمية وطبيعة المادة الحاملة، وطبيعة مركبات الفاناديوم المستخدمة في تحضير العينات [7,9,18-21].

تُحضّر جملة سيليكات/ فاناديا بطريقة التشريب الرطب (WI) بتحميل خماسي أكسيد الفاناديوم على سطح السيليكات، وذلك بنقع هلام السيليكات بالمحلول المائي لميثافانادات الأمونيوم [22,23-26]، بعدها يُرشح الحفّاز الناتج بالتفريغ، ويُغسل بالماء المقطر ويجفف ثم يكلس عند الدرجة  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ، كما يمكن أن يُحضّر الحفّاز  $xV_2O_5/SiO_2$  بطريقة sol-gel [27,28]، أو بطريقة التطعيم Grafting [29].

يؤدي تحميل السيليكات بخماسي أكسيد الفاناديوم إلى تناقص واضح في خواص البنية النسيجية وازدياد في الحمضية السطحية والفعالية الحفزية [25,26].

## 2- أهمية البحث وأهدافه:

نشطت في العقود الأخيرة تحضير حفّازات صلبة فائقة الحموضة بتحميل بعض الأكاسيد مثل السيليكات والزركونيا وأكسيد القصدير وغيرها بأكاسيد عالية التكافؤ مثل  $MoO_3$  و  $V_2O_5$  أو بشارسبات معينة مثل الكبريتات والفوسفات وغيرها، وهذه الحفّازات تتمتع بفعالية وانتقائية عالية جداً. يهدف هذا البحث إلى تحضير

الحفازات  $xV_2O_5/SiO_2$  وذلك من خلال تحميل هلام السيليكا بخماسي أكسيد الفاناديوم بنسب مختلفة 2wt% و 5 و 10 و 15 ومعالجتها حرارياً عند الدرجة  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ، وتحديد خواص البنية النسيجية التي تشمل المساحة السطحية النوعية والمسامية الدقيقة والكلية وتعيين أنصاف الأقطار الوسطية للمسام وتوزع حجوم المسام وذلك من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $196\text{ }^\circ\text{C}$ ، ودراسة تأثير نسب التحميل عند ثبات درجة المعالجة الحرارية على خواص البنية النسيجية للحفازات المحضرة.

### 3- العمل التجريبي:

#### 3-1: تحضير الحامل $SiO_2$ :

حُضِر هلام السيليكا بحل كمية معينة من ملح ميتا سيليكات الصوديوم المائية (1 mol) بالماء المقطر مع التحريك المستمر عند الدرجة العادية من الحرارة، ثم أُضيف حجم محدد من محلول حمض الكبريت المحضّر طازجاً (2M) إلى المحلول المائي لسيليكات الأمونيوم وضبط الـpH عند 5. ثم ترك المحلول ليلة كاملة عند الدرجة العادية حتى يتحول إلى هلام، ثم جفف عند الدرجة  $120\text{ }^\circ\text{C}$  حتى تمام التجفيف. غُسل الراسب بالماء ثنائي التقطير حتى التخلص التام من شوارد الكبريتات، بعد ذلك جفف عند الدرجة  $120\text{ }^\circ\text{C}$  لمدة يومين، وحفظ في زجاجات مصفّرة.

#### 3-2: تحضير الحفازات $xV_2O_5/SiO_2$ :

حُضِرَت خمسة حفازات  $xV_2O_5/SiO_2$  وذلك بحل كميات مناسبة من ملح ميتا فانادات الأمونيوم، بحيث تكون كمية الفانادات المضافة تحقق تحميلاً قدره: 2 wt% و 5 و 10 و 15 على التوالي، بالماء المقطر مع إضافة كمية قليلة من حمض الأكراليك بالتدرج حتى تمام الانحلال. تُنقَع كمية محددة من السيليكا المغسولة جيداً والخالية من شوارد الكبريتات بالمحلول السابق المحضّر حديثاً كلاً حسب نسبته، مع

التحريك المستمر، ثم يترك في المجفف عند الدرجة C 120° حتى تمام التجفيف. كُلت العينات المحضرة عند الدرجة C 500° لمدة 4 hrs.

**3-3: التقانة المستخدمة وطريقة الحساب:** أنجز امتزاز النتروجين الكامل (امتزاز/مج) عند الدرجة °C 196- على الحفّازات المحضرة باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من صنع ياباني (BELSORP- MINI X). قبل إجراء القياس فُرغت الحفّازات باستخدام محطة تفريغ Gemini Vac Prep 061 عند الضغط Torr 10<sup>-4</sup> والتسخين عند الدرجة C 200° لمدة 6 hrs على الأقل لتطهير السطح. خُلت بيانات امتزاز النتروجين لتحديد خواص البنية النسيجية. استخدمت علاقة BET الخطية [30,31] في المجال P/P<sub>0</sub> = 0.05 - 0.30 لحساب المساحة السطحية النوعية S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g) والتي تأخذ الشكل التالي:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x \quad (1)$$

تمثل  $x = P/P_0$  الضغط النسبي. حيث تدل P<sub>0</sub> : على الضغط الإشباعي للنتروجين عند الدرجة °C 196- و P الضغط التوازني و V الحجم الممتز عند الضغط النسبي P/P<sub>0</sub> وبوحدة ccSTP/g، و V<sub>m</sub> سعة الطبقة الأحادية بوحدة ccSTP/g و ثابت BET الذي يعكس قوة التأثير المتبادل ماز/ ممتز.

نحسب V<sub>m</sub> و C من كل من التقاطع  $i = 1/V_m C$  والميل  $m = (C-1)/V_m C$  ومن ثم نحسب S<sub>BET</sub> من العلاقة التالية:

$$S_{BET}(m^2/g) = LV_m A_m \cdot 10^{-20} / 22414 = 4.37 V_m \quad (2)$$

حيث تمثل A<sub>m</sub> مساحة مقطع جزيئة النتروجين  $A_m = 16.27 \text{ \AA}^2$  [8]، و L عدد أفوغادرو.

استخدمت أيضاً لحساب المساحة السطحية طريقتي المناحي القياسية وهي رسومات t [32] ورسومات α<sub>s</sub> [33] وذلك برسم الحجم الممتز V بدلالة سماكة الطبقة الممتزة t(Å) أو بدلالة α<sub>s</sub> = V/V<sub>0.4</sub> حيث تمثل V<sub>0.4</sub> الحجم الممتز عند

الضغط النسبي 0.4 على العينة الشاهدة القياسية، وتحدد المساحة السطحية  $S_{\alpha}$  و  $S_t$  من ميل الخط المستقيم المار من المبدأ بتطبيق العلاقتين التاليتين:

$$S_t = 15.47 \text{ dV/dt} \quad (3)$$

$$S_{\alpha} = 2.89 \text{ dV/d}\alpha_s \quad (4)$$

تفيد طرائق المناحي القياسية أيضاً في كشف نوعية المسامية بملاحظة

الانحراف عن الخطية في رسومات t- ورسومات  $\alpha_s$ .

حُدّد حجم المسام الكلي  $V_T$  بوحدة ml/g من تحويل حجم الغاز الممتز عند الضغط النسبي 0.98 إلى شكله السائل، وحُسب نصف قطر المسام المتوسط على

اعتبار أنّ المسام أسطوانية مفتوحة الطرفين [31] من العلاقة التالية:

$$r_a(\text{nm}) = 2000V_T/S_{BET} \quad (5)$$

حدد حجم المسام الدقيقة  $V_o$  بوحدة ml/g من تطبيق علاقة دوبيين-

رادوشكيفتش، DR-Eq [31,34,35]، في مجال الضغط النسبي

$0.005 \leq P/P_o \leq 0.1$ ، والتي تأخذ الشكل التالي:

$$\log V = \log V_o - D \log^2 P/P_o \quad (6)$$

حيث تمثل D ثابت دوبيين ويساوي  $D = 2.303 (RT/\beta E_o)^2$  و  $E_o$  الطاقة المميزة للامتزاز (kJ/mol) و  $\beta$  معامل الإلفة ومن أجل النتروجين يكون  $\beta = 0.34$  [34].

#### 4- النتائج والمناقشة:

**4-1: منحنيات الامتزاز:** أوضحت دراسة امتزاز/مَج النتروجين عند

الدرجة  $196^\circ\text{C}$  على الحفّازات المحضرة أنّ الامتزاز يكون سريعاً ممّا يدل على

دخول جزيئات النتروجين إلى المسام بحرية تامة وليس هناك عمليات انتشار منشطة

داخل المسام الدقيقة جداً.

تكون منحنيات الامتزاز للحفّازات المحضّرة والمحملة، والمكلسة عند الدرجة

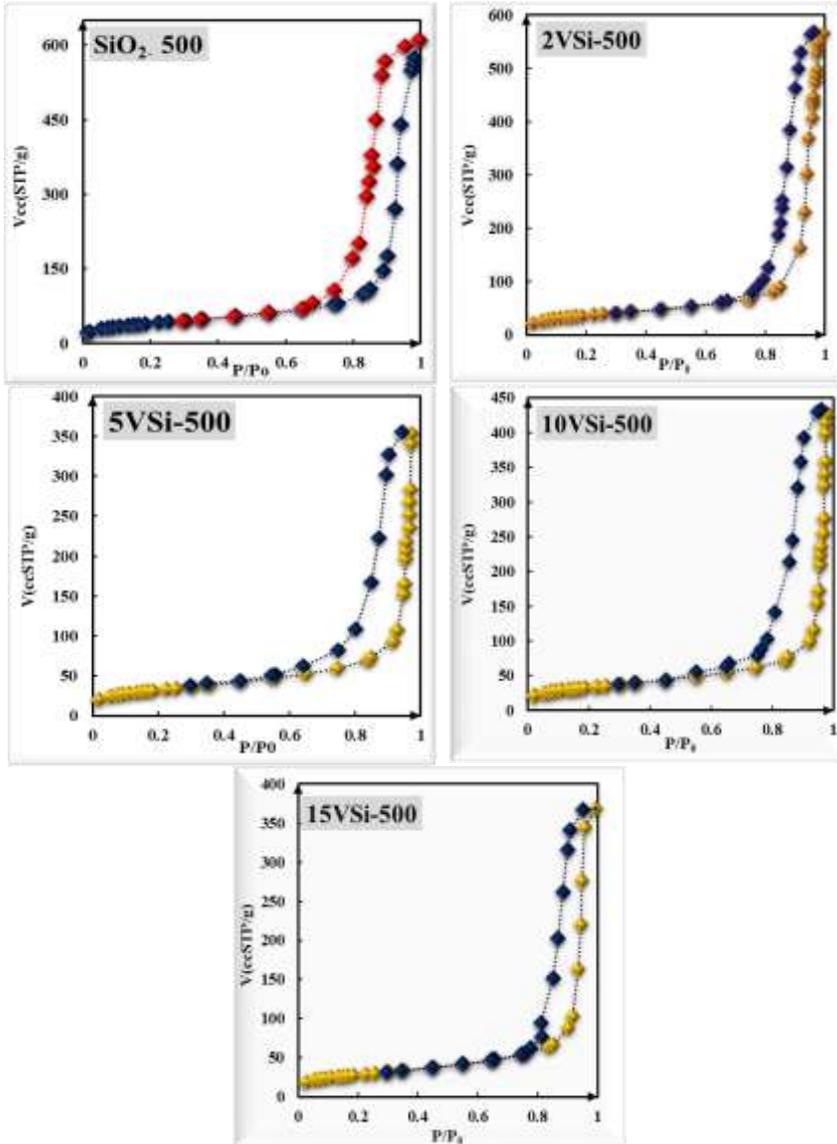
$500^\circ\text{C}$  من النموذج VI وفقاً لتصنيف سينغ ورفاقه [36] مع وجود أنشطة تخلفيه

تتعلق عند الضغوط النسبية  $0.6 \geq$  ويدل شكلها على وجود مسام متنوعة في الشكل

والنوع، يعود ظهور الأنشطة التخلفيه إلى حدوث تكاثف شعري للنتروجين في

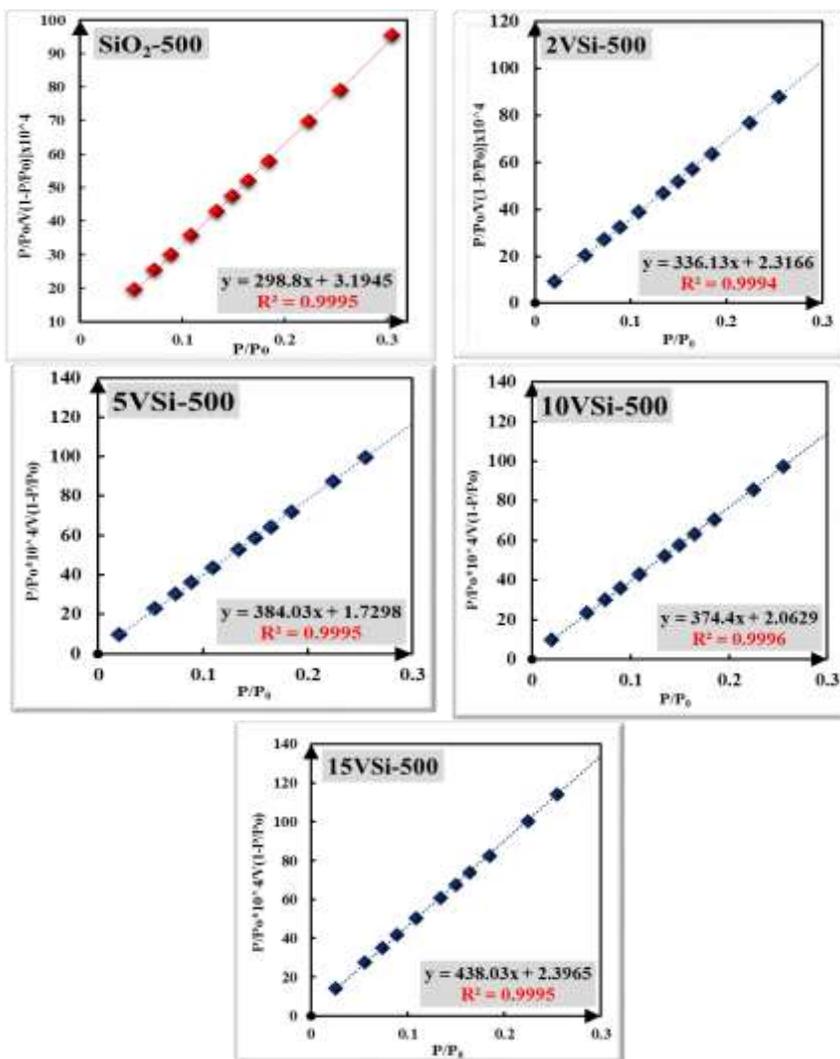
المسام الانتقالية (2 - 50 nm). يبيّن الشكل (2) منحنيات امتزاز النتروجين عند

الدرجة  $196^{\circ}\text{C}$  - ، وبفسر تضيق الانشوطية التخلفيه الحاصلة في العينة المحملة بنسبة 2 wt.% إلى وجود مسامية (فوق دقيقة) واسعة بنسبة معتبرة.



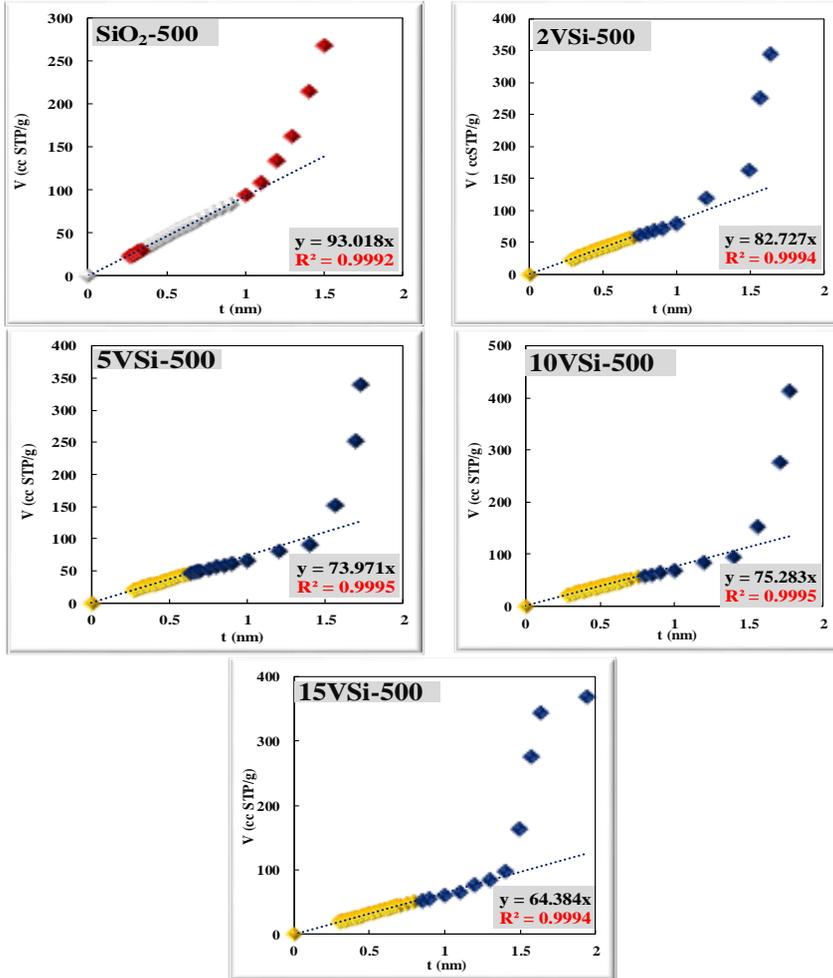
الشكل (2) يبين منحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $196^{\circ}\text{C}$  - على الحفّازات المحضرة والمكلسة عند الدرجة  $500^{\circ}\text{C}$ .

**4-2: المساحة السطحية النوعية:** درست بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  على الحفّازات المحضرة لإيجاد قيم المساحة السطحية النوعية باستخدام طرائق BET ورسومات t- ورسومات  $\alpha_s$ . أظهرت رسومات BET وفقاً للعلاقة (1)، أي رسم  $x/V(1-x)$  بدلالة  $x = P/P_0$ ، الشكل (3) أنّ العلاقة خطية في مجال الضغط النسبي  $0.03 - 0.35$  من أجل جميع الحفّازات المحضرة، وبمعامل ارتباط قدره  $R^2 \geq 0.9994$ . تحسب  $V_m$  و  $C$  من تقاطع وميل الخطوط الناتجة، ومن ثمّ تحسب  $S_{BET}$  بتطبيق العلاقة (2)، ويبين العمودان (2, 3) من الجدول (1) قيم كلاً من  $S_{BET}$  و  $C_{BET}$  المحسوبة للحفّازات المحضرة.



الشكل (3) يبين رسومات BET الخطية للحفّازات المحضّرة المكلسة عند الدرجة 500° C. تعتمد طريقة رسومات  $V - t$  على رسم الحجم الممتز بدلالة سماكة الطبقة الممتزة الإحصائية ( $t, \text{Å}$ ), والتي ترتبط بدورها بالضغط النسبي للعينة غير المسامية الشاهدة، وتؤخذ قيم  $t$  للمنحني القياسي بحيث تكون قيمة  $C_{BET}$  للعينة المدروسة مماثلة للعينة الشاهدة. أظهرت رسومات  $V-t$  الشكل (4) للحفّازات المحضّرة الأصلية والمحملة بخماسي أكسيد الفاناديوم بالنسب 2 و 5 و 10 و 15 انحرافاً شديداً نحو

الأعلى عند قيم  $t > 1.0$  ممّا يدل على حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية ذات الشكل الأسطواني وزجاجة الحبر [37]



الشكل (4) يوضح رسومات  $t$  للحفّازات المحضّرة والمكلسة عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$ .

حيث تكون الكمية الممتزة التي يأخذها الماز أكبر من الكمية الموافقة للامتزاز المتعدد الطبقات على سطح حر.

تعد طريقة رسومات  $\alpha_s$ - أكثر شيوعاً حالياً من رسومات  $t$ ، وتقوم على مقارنة المنحني المختزل  $V - \alpha_s$  للعينة المدروسة مع عينة شاهدة تمتلك الطبيعة الكيميائية عينها. أظهرت رسومات  $V - \alpha_s$ ، الشكل (5) للحفّازات المحضرة الأصلية

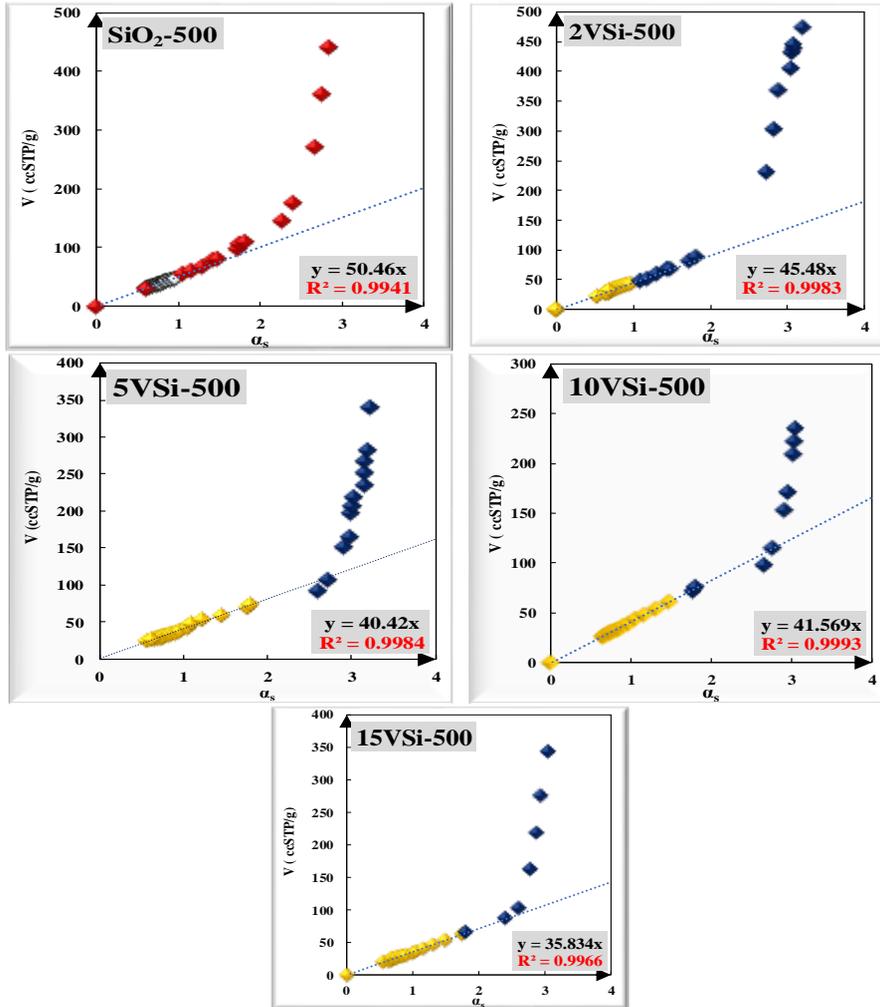
والمحملة بخماسي أكسيد الفاناديوم بالنسب wt% 2 و 5 و 10 و 15 انحرافاً نحو الأعلى عند  $\alpha_s > 1.5$  سببه حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية وينتج هذا النموذج غالباً عن تحليل منحنيات الامتزاز من النموذج VI، مع ملاحظة أن الانحراف يكون شديداً بالنسبة للسيليكا المعالجة حرارياً عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$ ، ومن ميل هذه الخطوط المارة من المبدأ تحسب  $S_t$  و  $S_\alpha$  وفقاً للعلاقتين (3) و(4). والموضحة في العمودين (4) و (5) من الجدول (1).

الجدول (2) يوضح خواص البنية النسيجية للحفازات المحضرة المكلسة عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$  والنتيجة من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $196^\circ\text{C}$ .

$S_\alpha$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_t$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$C_{\text{BET}}$	Catalyst
145.83	143.90	144.70	94.54	SiO <sub>2</sub> -500
131.44	127.98	129.12	146.10	2V Si-500
116.81	114.43	113.29	223.01	5V Si-500
120.13	116.46	116.08	182.49	10V Si-500
103.56	99.60	99.22	183.78	15V Si-500

يتضح من الجدول السابق مايلي:

- وجود تطابق بين قيم المساحة السطحية النوعية المعينة بطرائق الثلاثة، حيث أن الفروقات بين قيم  $S$  لا تتجاوز  $\pm 3\%$ .
- تتعلق قيم المساحة السطحية النوعية على نحو كبير بنسب التحميل عند ثبات درجة حرارة المعالجة الحرارية، حيث تتناقص قيم المساحة السطحية النوعية بازدياد نسب التحميل، وتكون عظمى بالنسبة للحفاز المحمل بنسبة 2 wt%، ويُعزى سبب ذلك إلى تبلور خماسي أكسيد الفاناديوم.

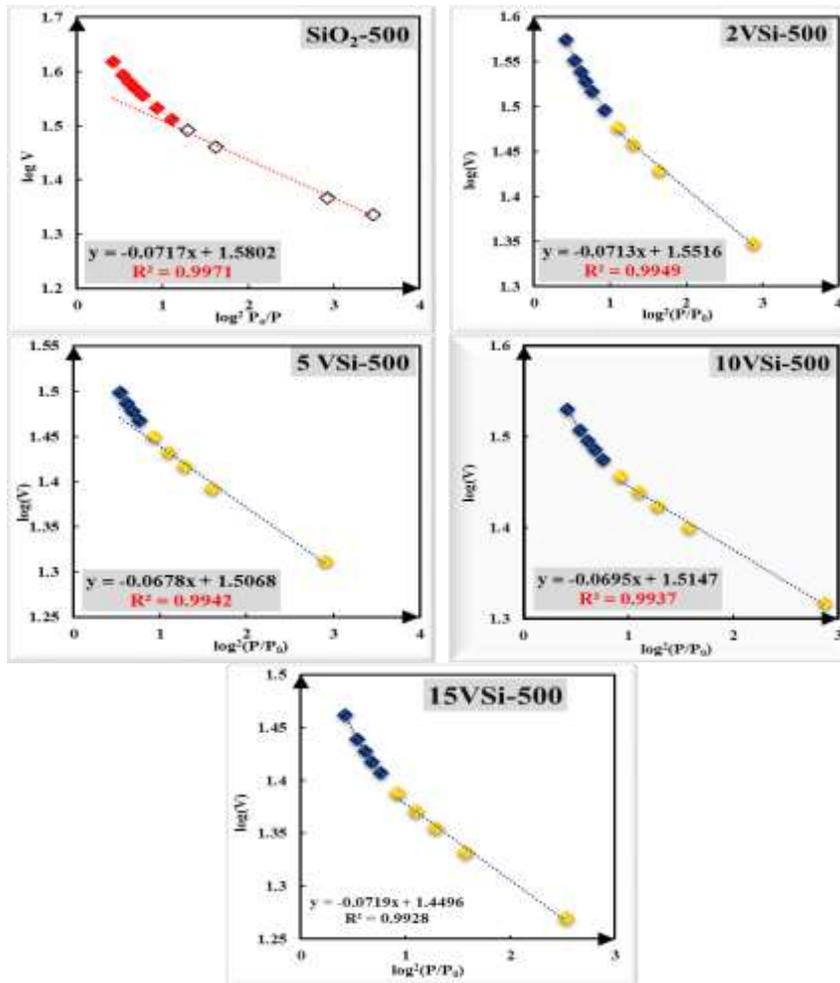


الشكل (5) يبين رسومات  $V$ - $\alpha_s$  للحفّازات المحضّرة والمكلسة عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$ .

#### 4-4- مسامية الحفّازات المحضّرة:

استخدمت علاقة DR العلاقة (6) لتحديد حجم المسام الدقيقة  $V_0$  للحفّازات المحضّرة وذلك برسم  $\log V$  بدلالة  $\log^2 P_0/P$  من بيانات الامتزاز عند الضغوط النسبية المنخفضة  $0.005 - 0.2$ . أظهرت رسومات DR المكلسة عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$  أنّ مجال الخطية يكون منخفضاً  $P/P_0 \leq 1$  ويحدث بعدها انحرافاً نحو الأعلى ممّا يؤكد حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية، يبين الشكل (6)

رسومات DR للحفّازات المحضّرة. حسبت  $V_0$  من التقاطع مع المحور  $\log V$  وحسبت  $E_0 = 2.8574/D^{1/2}$ ، حيث  $m = -D$ ، خطوط المستقيمة



الشكل (6) يبين رسومات DR للحفّازات المحضّرة المكلسة عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$ .

يتضح بعد تفحص الجدول (3) مايلي:

1. يتناقص حجم المسام الكلي والانتقالي العمودان (3) و(4) للحفّازات المحضّرة المحملة بازياد نسب التحميل حتى التحميل بنسبة 10 wt% وبعدها تعود لازدياد طفيف، ويُعزى سبب ذلك إلى تبلور خماسي أكسيد الفاناديوم. تحسب

حجوم المسام الانتقالية من العلاقة  $V_{\text{meso}} = V_T - V_0$  ويُلاحظ أنّ تغيراتها تماثل تماماً تغيرات  $V_T$  مع نسب التحميل.

الجدول (3) يبين عوامل المسامية الدقيقة للحفّازات المحضّرة والمعينة من تطبيق علاقة DR.

$E_0$ (kJ/mol)	D	$r_a$ (nm)	$V_0/V_T$ 100 %	$V_{\text{meso}}$ (ml/g)	$V_T$ (ml/g)	$V_0$ (ml/g)	Catalyst
10.671	0.0717	12.29	6.61	0.8301	0.8889	0.0588	SiO <sub>2</sub> -500
10.701	0.0713	13.25	6.44	0.8005	0.8556	0.0551	2VSi-500
10.974	0.0678	9.74	9.01	0.5021	0.5518	0.0497	5VSi-500
10.839	0.0695	11.62	7.50	0.6237	0.6743	0.0506	10VSi-500
10.656	0.0719	11.09	7.92	0.5067	0.5503	0.0436	15VSi-500

2. تكون قيم  $r_a$  العمود (6) المسحوبة للحفّازات المحضّرة جميعها في مجال المسام الانتقالية، ويُلاحظ من هذه القيم أنّ أنصاف الأقطار المتوسطة للحفّازات تتناقص بازدياد نسب التحميل حتى 5 wt% وبعدها تزداد قليلاً ويعود ذلك تناقص حجم المسام الكلي.

3. يتناقص حجم المسام الدقيق عموماً، العمود (2)، بازدياد نسب التحميل، وأنّ تحميل السيليكا بخماسي أكسيد الفاناديوم يؤدي إلى تناقص واضح في المسامية الدقيقة، وتكون  $V_0$  عظمى عند التحميل بنسبة 2 wt%.

4. تقع قيم الطاقة المميزة للامتزاز  $E_0$  العمود (8) بوحدة (kJ/mol) والمحسوبة من قيمة ثابت D العمود (7)، للحفّازات المحضّرة في مجال الامتزاز الفيزيائي  $E_0 = 10 \text{ kJ/mol}$  (0 – 20 kJ/mol).

5. تكون نسبة المسامية الدقيقة بالنسبة للمسامية الكلية فقط  $< 10\%$ .

**4-5: توزيع حجوم المسام:** أصبحت بيانات توزيع المسام ذات أهمية متزايدة عند دراسة الحفز غير المتجانس وخاصةً عندما يكون الانتشار هو الخطوة المحددة لسرعة التفاعل الحفزي، وحيث أنّ معظم المساحة في الحفّازات تكون داخلية وفي المسام الانتقالية ذات الأبعاد  $< 50 \text{ nm}$  لذلك لا يمكن تحديد توزيع حجوم المسام مباشرةً حتى باستخدام المجهر الإلكتروني. استخدمت تقانة مقياس المسامية الزئبقي وباستخدام الضغوط المرتفعة كما استخدم طرائق تعتمد على تحليل البيانات الامتزازية. بيّن جريج وسينغ [31] أنّ توزيع حجم المسام للحفّازات والأجسام الصلبة

والمحسوبة من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة  $196^{\circ}\text{C}$  لفرع المج تتطابق تماماً مع تلك المعينة من مقياس المسامية الزئبقي، لهذا سنستخدم بيانات فرع المج لتحديد توزيع حجم المسام للحفّازات المحضرة متبعين طريقة بيرس المعدلة من قبل أور ودالا فالي [31]. تقوم هذه الطريقة على أنه عند انخفاض الضغط النسبي بدءاً من الضغط النسبي 0.95 حيث تكون جميع المسامات ممتلئة بسائل النتروجين، يحدث انقراض للمسامات التي أنصاف أقطارها يوافق  $r_k \geq r_k$  حيث نصف قطر المسام المعين من علاقة كلفن التالية:

$$r_k = -2V_{sp}\gamma \cos \theta / RT \ln P/P_o = 4.154 / \log P_o/P \quad (8)$$

حيث تمثل  $V_{sp}$  الحجم المولي لسائل النتروجين عند الدرجة  $196^{\circ}\text{C}$  ويساوي  $34.6 \text{ mol/ml}$ ، و  $\gamma$  التوتر السطحي لسائل النتروجين ويساوي  $8.85 \text{ dyn/cm}$  و  $\theta$  زاوية التماس ويفترض أن التبلل تام ( $\theta=0$ )، يتبقى عند انقراض المسامات طبقة ممتزة على جدران المسامات سماكتها تعطى بعلاقة هالسي التالية:

$$t(\text{\AA}) = 3.5(5 / 2.303 \log P_o/P)^{1/3} \quad (9)$$

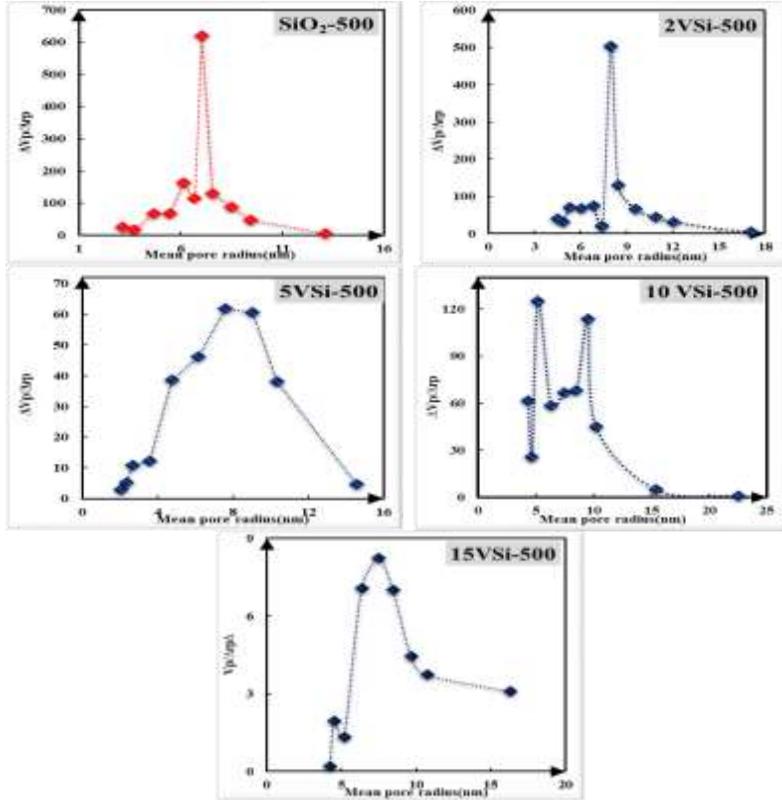
ويكون نصف قطر المسام هو:

$$r_p = r_k + t \quad (10)$$

تعد العلاقات (8-10) الأساس الذي استخدمه بيرس لتوزيع حجم المسام، أي رسم  $\Delta V_p / \Delta r_p$  بدلالة نصف قطر المسام الوسطي، وعدله لاحقاً أور ودالا فالي أخذين بعين الاعتبار تغير سماكة الغشاوة الممتزة المتبقية على جدران المسام عند انخفاض الضغط بصورة متتالية، والطريقة الكاملة للحساب وضحاها جريج وسينغ [31].

أظهرت منحنيات توزيع حجم المسام للحفّازات المحضرة والموضحة في الشكل (7)، والمحسوبة من فرع المج بدءاً من الضغط النسبي 0.98 وحتى 0.60 أو انغلاق الأنشطة التخلفية للحفّازات المحضرة تبدي قمة وحيدة متناظرة عند  $7. \text{ nm}$  والحفّاز  $2VSi$  عند  $9 \text{ nm}$  مما يدل على أن المسام تكون متماثلة إلى حد كبير وهذا يتوافق مع ما بينته منحنيات الامتزاز حيث تكون الأنشطة التخلفية حادة وتكون القمه عريضه بالنسبة للعينة المحملة بنسبة 5 wt% في المجال

علايا 4 – 15 nm قيمتها العظمى عند 7.5781 nm وهذا يدل على حدوث توسع تدريجي للمسام عند درجة المعالجة الحرارية 500° C. تبدي منحنيات توزيع حجوم المسام للحفازات، المحملة بالنسب 10 wt% و 15 وجود قمتين في مجال المسام الإنتقالية (4.5344 – 7.4892 nm).



الشكل (7) يبين توزيع حجم المسام للحفازات المحضرة المكلسة عند الدرجة 500° C.

الجدول (4) يبين مقارنة بين قيم  $V_T$  و  $S_{BET}$  مع تلك المحسوبة من توزيع حجم المسام.

العينة	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{cum}$ ( $m^2/g$ )	$V_{cum}$ ( $ml/g$ )	$V_T$ ( $ml/g$ )	$r_p$ ( $nm$ )
SiO <sub>2</sub> -500	144.70	371.49	1.2466	0.7633	7.04;6.13
2VSi-500	129.12	239.02	0.9583	0.7520	7.97
5VSi-500	113.29	164,54	0.6036	0.5271	7.59
10VSi-500	116.08	189.72	0.7181	0.4995	9.51; 5.17
15VSi-500	99.22	151.79	0.5940	0.5538	7.49; 4.53

يوضح الجدول (4) مقارنة بين قيم  $S_{BET}$  و  $S_{cum}$  (المساحة التراكمية) وبين  $V_{cum}$  و  $V_T$  (الحجم التراكمي) والمعينة من بيانات حساب التوزع. يلاحظ من هذه القيم أنّ:

نجد أنّه من أجل جميع الحفّازات المحضّرة يكون  $S_{cum} > S_{BET}$  و  $V_{cum} > V_T$  وهذا يدلّ على أنّ هناك تشابك في المسام أو تقاطع في المسام او عدم تماثل عرض المسام على طول جسم المسام [38].  
الاستنتاجات:

- 1- تتأثر خواص البنية النسيجية لحفّازات السيليكا المحملة بالفاناديا المعالجة حرارياً عند الدرجة  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  بنسب تحميل الفاناديا، حيث تتناقص قيم كلاً من المساحة السطحية النوعية والمسامية الانتقالية للحفّازات المحضّرة بازدياد نسب التحميل، وتكون عظمى بالنسبة للحفّازات المحملة بنسبة 2 wt%.
- 2- يؤدي تحميل السيليكا بالفاناديا إلى تناقص واضح في خواص البنية النسيجية نتيجة تبلور خماسي أكسيد الفاناديوم وسده بعض المسام.
- 3- جميع الحفّازات المحضّرة ذات مسامية انتقالية واضحة مما يسهل عملية الحفز غير المتجانس.

#### Reference

1. HINO M., ARATA K., 1979 – Catalytic activity of iron oxide treated with sulfate ion for dehydration of 2- propanol and ethanol and polymerization of isobutyl vinyl ether. *Chem. Lett.*, **8(5)**, 477 – 480.
2. TANABE K., 1981 – "Solid Acid and Base Catalysts", in: "Catalysis Science and Technology", Ed. J. R. Anderson and M. Boudart, Vol.2, Ch.5, 231 – 273, *Springer – Verlag*, Berlin, Heidelberg and New York.
3. ARATA K., 1990 – Solid Superacids, *Advances in Catalysis*, Vol.37, 165 – 211, Acad. Press Inc.
4. ALAYA M.N., RABAH M., 2008 – Study of some physicochemical properties of sulfated alumina. *Res J. Aleppo Univ., Basic Sci. Ser.*, **61**, 13 – 36.

5. ALAYA M.N., RABAH M., 2017 – Preparation, Characterization and Catalytic activity of WO<sub>3</sub> Supported on Sulfated Tin Oxide Catalysts. *Arabian J. Chem.*, **10**, S705 – S718.
6. ALAYA M. N., RABAH M. A., 2017- Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalyst. *Arabian J Chem.*, 10, S439-S449.
7. CARRERO C. A., SCHLÖGL R., WACHS I. E., SCHOMAECKER, R., 2014- Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts. *ACS Catal.*, 4(10), 3357-3380.
8. GRANT J. T., VENEGAS J. M., MCDERMOTT W. P., HERMANS I. 2017- Aerobic oxidations of light alkanes over solid metal oxide catalysts. *Chem. Rev.*, 118(5), 2769-2815.
9. DEO G., WACHS I. E., 1994- Reactivity of supported vanadium oxide catalysts: The partial oxidation of methanol. *J. Catal.*, 146(2), 323-334.
10. BULUSHEV D. A., ROSS J. R., 2018- Towards sustainable production of formic acid. *Chem. Sus. Chem.*, 11(5), 821-836.
11. KAICHEV V. V., POPOVA G. Y., CHESALOV Y. A., SARAEV A. A., ANDRUSHKEVICH T. V., BUKHTIYAROV V. I., 2016- Active component of supported vanadium catalysts in the selective oxidation of methanol. *Kinet. Catal.*, 57(1), 82-94.
12. KHARLAMOVA, T. S., URAZOV, K., & VODYANKINA, O. V., 2019- Effect of modification of supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts by lanthanum on the state and structural peculiarities of vanadium. *Kinet. Catal.*, 60(4), 465-473.
13. AUTTHANIT C., PRASERTHDAM P., JONGSOMJIT B., 2018- Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different VO<sub>x</sub>/SBA-15 catalysts. *J. Envir. Chem. Eng.*, 6(5), 6516-6529.

14. ANDRUSHKEVICH T. V., KAICHEV V. V., CHESALOV Y. A., SARAIEV A. A., BUKTIYAROV, V. I., 2017- Selective oxidation of ethanol over vanadia-based catalysts: The influence of support material and reaction mechanism. *Catal. Today*, 279, 95-106.
15. XU J., CHEN G., GUO F., XIE J., 2018- Development of wide-temperature vanadium-based catalysts for selective catalytic reducing of NO<sub>x</sub> with ammonia. *Chem. Eng. J.*, 353, 507-518.
16. ZHANG J., LI X., CHEN, P., ZHU B., 2018- Research status and prospect on vanadium-based catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR denitration. *Mater.*, 11(9), 1632.
17. TARASEVICH M. R., DAVYDOVA, E. S., 2016- Nonplatinum cathodic catalysts for fuel cells with alkaline electrolyte. *Russian J. Electrochem.*, 52(3), 193-219.
18. ARTIGLIA L., AGNOLI S., GRANOZZI G., 2015- Vanadium oxide nanostructures on another oxide: The viewpoint from model catalysts studies. *Coordination Chem. Rev.*, 301, 106-122.
19. WECKHUYSEN B. M., KELLER D. E., 2003- Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 78(1-4), 25-46.
20. BURCHAM L. J., WACHS I. E., 1999- The origin of the support effect in supported metal oxide catalysts: in situ infrared and kinetic studies during methanol oxidation. *Catal. Today*, 49(4), 467-484.
21. GAO X., WACHS I. E. , 2000- Investigation of surface structures of supported vanadium oxide catalysts by UV- vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 104(6), 1261-1268.
22. PIUMETTI M., ARMANDI M., GARRONE E., BONELLI B., 2012- An IR spectroscopy assessment of the surface acidity of mesoporous VO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts. *Microp. Mesop. Mater.*, 164, 111-119.

23. HERNÁNDEZ-MAYA M. S., ESPINOSA-LOBO C. B., CABANZO-HERNÁNDEZ R., MEJÍA-OSPINO E., BALDOVINO-MEDRANO V. G., 2022- Effects of pH and vanadium concentration during the impregnation of Na-SiO<sub>2</sub> supported catalysts for the oxidation of propane. *Mol. Catal.*, 520, 112158.
24. KWOK K. M., CHOONG C. K. S., ONG D. S. W., NG J. C. Q., GWIE C. G., CHEN L., BORGNA A., 2017- H<sub>2</sub>-Free Gas-Phase Deoxydehydration of 2, 3-Butanediol to Butene on SiO<sub>2</sub>-Supported Vanadium Catalysts. *Chem. Cat. Chem.*, 13(9), 2443-2447.
25. YANG E LEE J. G., PARK E. D., AN., K., 2021- Methane oxidation to formaldehyde over vanadium oxide supported on various mesoporous silicas. *Korean J Chem. Eng.*, 38(6), 1224-1230..
26. OZAWA T., Yu L., YAMADA Y., SATO, S., 2021- Isomerization of Crotyl Alcohol Catalyzed by V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified Silica. *Chem. Lett.*, 50(9), 1635-1638.
27. WANG D., ZHOU L., FENG X., ZHAO N., YANG B., 2017- (January). Polysilicic acid gel method derived V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> composite materials: Synthesis and characterization. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1794, No. 1, p. 020021). AIP Publishing LLC.
28. FARZANEH F., ZAMANIFAR E., JAFARI F. L., GHANDI M., 2012- Synthesis and characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles as efficient catalyst for aromatization 1, 4 dihydropyridines. *J. Sci. Islamic. Rep. Irna.*, 23(4),313-318.
29. ZHU H.; OULD-CHIKH S.; DONG H.; LLORENS I.; SAIH Y.; ANJUM D. H.; BASSET J.M., 2015- VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared by grafting VOCl<sub>3</sub> on silica for oxidative dehydrogenation of propane. *ChemCatChem*, 7(20), 3332-3339.
30. BRUNAUER S.; EMMETT P.H.; TELLER E.; 1938- Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.

31. BRUNAUER S.; EMMETT P.H.; TELLER E.; 1938- Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
32. GREGG S.J., SING K.S.W., 1982- "Adsorption, surface area and porosity", 2<sup>nd</sup> Ed., Acad. press, London.
33. LIPPENS B.C.; LINSEN B.G.; DE BOER J.H., 1964- Studies on pore systems in catalysts, V- The t method, *J. Catal.*, **4**, 319-323.
34. SING K.S.W., 1968- Empirical method for analysis of adsorption isotherms, *Chem. Ind. (London)*, **2**, 1520-1524.
35. DOBININ M.M., 1983- Microporous structures and adsorption properties of carbonaceous adsorbents, *Carbon*, **21(4)**, 359-366.
36. STOECKLI H.E., 1995 – Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques, in: "*Porosity in Carbons*", Ed. J. W. Patrick, Edward Arnold, London, Ch.3, 67-92.
37. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, **87(9-10)**, 1051-1069.
38. DO D.D., 1998- Adsorption analysis; equilibrium and kinetics, Imperial College press, London, Ch. 3, 140-148.
39. LECLoux .A.J., 1981- " Texture of catalysts", in: "*Catalysis Science and Technology*", Ed. J. R. Anderson and M. Boudart, vol. **2**, Springer- Verlag, Berlin and New York, p. 171-230.

## The Effect of Loading Percent on the Textural Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst

A. AL-Nazaa Al-Hamad\*, M. N. Alaya

Dept. of Chemistry, Faculty of Science, University of Aleppo

\*Postgraduate Student (PhD Sc.)

### Abstract

The support silica gel was prepared by addition of 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution to sodium metasilicate solution at pH=5. The obtained gel was dried at 120° C, washed till free from sulfate ions then calcined at 500° C. The xV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, x = 2, 5, 10 and 15wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. So, appropriate amounts of ammonium metavanadate solution were added to 10 g of support with stirring, and then dried at 120° C and finally calcined at 500° C for 4 hrs.

The textural properties of the prepared catalysts were determined from the analysis of the data of nitrogen adsorption at -196° C. The catalysts show Type IV isotherms with hysteresis loops which their shapes indicating that the catalysts contain pores of different shapes and types. The study showed that the textural properties were significantly influenced by loading ratios. The specific surface areas S<sub>BET</sub>, S<sub>t</sub> and S<sub>α</sub> are in good agreement. S was decreased gradually with increasing the wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading. The total pore volume (V<sub>T</sub>), mesopore volume (V<sub>meso</sub>), micropore volume (V<sub>o</sub>) and mean pore radius were decreased with increasing vanadia loading up to 5wt% then increased slightly at 10wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, after that they decreased again with further increase of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content. The V<sub>o</sub>/V<sub>T</sub> percentage was <10%. The curves of pore size distribution for all the prepared catalysts show peaks in the region of the mesopores.

**Key word:** V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, nitrogen adsorption, textural properties.