

تحضير ودراسة طيفية وكيماوية للعامل المساعد CuO-ZnO-Al₂O₃

جليل وهيف عكال*, علي عبد الصاحب* و صالح هادي كاظم**

* كلية العلوم للبنات/جامعة بغداد/قسم الكيمياء

**كلية العلوم/جامعة بابل/قسم الكيمياء

الخلاصة

حضر العامل المساعد CuO-ZnO-Al₂O₃ بالنسب 30:50:20 على التوالي باتباع طريقة الترسيب المشترك لكاربونات فلزات كل من المنيوم والخرصين والنحاس من محاليل نتراتها المذابة في الماء المقطر بأضافة بيكاربونات الصوديوم ككاشف ترسيب. تم تشخيص العامل المساعد باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction (XRD) وتحليله كميًا لتقدير النسب المئوية لمكوناته باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهب (Flame Atomic Absorption (FAA). كما تم قياس المساحة السطحية بطريقة (BET) باستخدام Braunauer, Emmett and Teller, وابتداء المسامية الظاهرية وحجم المسامات الكلي وتوزيعها على المساحة السطحية وكثافة العامل المساعد. اجري اختبار فعالية العامل المساعد المحضر وذلك بأكسدة الكحول الايثيلي الى الاستلديهايد وتقديره بواسطة تقنية كروموتوغرافيا الغاز Gas Chromatography (GC).

المقدمة

استخدم او كسيد الخرصين كعامل مساعد بمفرده او متحدا مع اوكسيد فلزات اخرى حيث استخدم مع اوكسيد النحاس لتحضير الميثانول(10). استخدم اوكسيد النحاس كعامل مساعد في تفاعلات الاكسدة والاختزال وفي صناعة الاصباغ و الزجاج (11). اما اوكسيد المنيوم فأستخدم كعامل مساعد في كثير من التفاعلات الكيماوية او يستخدم كعامل لبعض الفلزات او اوكسيدها التي تستعمل في الصناعة كعامل مساعد (12,13). ومن خلال مراجعة الادبيات تبين ان العامل المساعد CuO-ZnO-Al₂O₃ بالنسب 30:50:20 لم يحضر بطريقة الترسيب لذلك ارتأينا في هذا البحث ان يتم تحضيره بطريقة الترسيب المشترك الأبي مع دراسة فعاليته في تحضير الاستلديهايد من الايثانول.

يعرف العامل المساعد بأنه المادة او المركب الكيماوي القادر على توجيه وزيادة سرعة التفاعلات الكيماوية التي يصل عندها النظام الكيماوي حالة التوازن الترموديناميكي, والتي تدخل في التفاعل وتخرج منه بدون ان يطرأ اي تغيير جوهري على تركيبها الكيماوي(1,2). تتكون بعض العوامل من مادة واحدة ولكن معظمها يتكون من ثلاثة مكونات سهلة التمييز هي: المادة الفعالة, الحامل, والمرقيات(2,3). تصنف العوامل المساعدة وفقا لأستخداماتها, لنوع الحامل, او لمصادرها(4).. تحضر العوامل المساعدة بعدة طرق منها: طريقة المزج الرطب المشترك (Co-wet mixing), الترسيب المشترك (Cocprecipitation), التشبيح (Impregnation), والرش (Spraying) (3,5,6,7,8,9).

و(91.10)غم لتترات الالمنيوم ، الخارصين والنحاس على التوالي عند دالة حامضية (6.8-7.0) وبجراحة تفاعل (60) °م بحيث تتم اضافة بيكاربونات الصوديوم و الوصول الى دالة حامضية متعادلة خلال فترة ساعة مع التحريك بشدة خلال فترة الاضافة. يترك بعدها لاكمال التفاعل لمدة ساعتين مع التحريك و التسخين. يرشح المحلول و يجمع راسب كاربونات الفلزات الثلاثة و يجفف بدرجة حرارة (110) °م لمدة (16) ساعة، بعدها يسحق الراسب و يمزج مع مادة رابطة (الكرافيت2%) و يكبس المسحوق بشكل حبات بابعاد (4 × 10) ملم بواسطة المكبس باستخدام قالب بقطر (10) ملم، بعدها تلمص حبات العامل المساعد الى درجة حرارة (450) °م ولفترة (3.5) ساعة، يصبح بعدها العامل المساعد جاهزا للأستخدام(5,6,7).

النتائج والمناقشات

أ- التحاليل الكيميائية Chemical Analysis

تم اجراء التحاليل الكيميائية لنموذج العامل المساعد المحضر لتحديد النسب المئوية لمكوناته من اكاسيد الالمنيوم والخارصين والنحاس باستخدام تقنية الامتصاص الذري حيث تم الحصول على النتائج الموضحة في الجدول (1). (14)

جدول (1): النسب المئوية لعناصر الالمنيوم و الخارصين و النحاس واكاسيدها المكونة لنموذج العامل المساعد.

Total oxides %	CuO	ZnO	Al2O3	Cu	Zn	Al
99.25	29.72	49.66	19.87	23.74	39.89	10.52

من ملاحظة نتائج الامتصاص الذري نستدل الحصول على النسب المئوية المطلوب تحضيرها عمليا بشكل مقارب جدا للنسب النظرية(100%)، حيث ان الفرق بين النسبتين هو (0.65%) يمكن ان يكون سببه فقدان كميات من ثاني اوكسيد الكاربون والماء و المواد المتطايرة الاخرى الموجودة مع المواد الاولية المتفاعلة اثناء عملية التحضير و التخميص(15).

ب- حيود الاشعة السينية X-Ray (XRD)

Diffraction Spectroscopy

اجريت تحاليل حيود الاشعة السينية لنموذج العامل المساعد المحضر وتم الحصول على مخطط حيود الاشعة السينية الموضح في الشكل (1)، والجدول (2) يبين قيم زوايا الحيود (2θ)، قيم فسحة (d-value) بالانكستروم (Å) و الشدة النسبية للقمم (I/Io).

طريقة العمل

أ- المواد الكيميائية Chemicals

- 1- نترات الخارصين المائية Zn(NO3)2.6H2O, درجة النقاوة 99% مجهزة من شركة Fluka AG. Chemicals.
- 2- نترات النحاس المائية Cu(NO3)2.3H2O, درجة النقاوة 99.5% مجهزة من شركة Merck.
- 3- نترات الالمنيوم المائية Al(NO3)3 .9H2O, درجة النقاوة 99.5% مجهزة من شركة Merck.
- 4- بيكاربونات الصوديوم NaHCO3, درجة النقاوة 99.5% مجهزة من شركة B.D.H.
- 5- الايثانول CH3CH2OH, درجة النقاوة 99% مجهز من شركة Fluka.
- 6- حامض الهيدروكلوريك HCl, 37% مجهز من شركة Merck.

ب- الاجهزة المستخدمة Apparatus

- 1- جهاز قياس حيود الاشعة السينية نوع PW Radiation 1410/20 CuKa مجهز من شركة Philips.
- 2- جهاز قياس المساحة السطحية نوع ASAP 2000, VI. O3 مجهز من شركة America Micromeritics.
- 3- جهاز قياس الامتصاص الذري نوع A-A-680 Atomic Absorption Spectroscopy مجهز من شركة Shimadzu.
- 4- جهاز قياس المسامية مجهز من شركة Quantachrome Autoscan Mercury Porosimetry Data Report Version 1.34 America.
- 5- جهاز كروموتوغرافيا الغاز نوع Pye Unicomp Series 304 Chromatography مجهز من شركة Philips.
- 6- فرن تخميص مجهز من شركة England Gallenkamp.
- 7- مقياس الدالة الحامضية p H-Meter مجهز من U.K.Kink.
- 8- مسخن مع محرك مغناطيسي مجهز من شركة England Gallenkamp.
- 9- ميزان حساس الكتروني مجهز من شركة Mettler.

طريقة التحضير Preparation Method

يحضر العامل المساعد بطريقة الترسيب المشترك لكاربونات الفلزات؛ الالمنيوم، الخارصين والنحاس(5) باضافة بيكاربونات الصوديوم الى محلول نترات هذه الفلزات الثلاثة بالاوزان (147.11) و(182.71)

من ملاحظة قيم زوايا الحيود لأكاسيد النحاس والخارصين والالمنيوم في العامل المساعد CuO-ZnO-Al₂O₃ بالنسب 30:50:20 على التوالي و المبينة في الشكل (1) و الجدول (2) وهي على التوالي (35.6 ، 38.8 ، 65.6 ، 67.9 ، 68.9)، (31.8 ، 34.6 ، 36.3 ، 47.7 ، 56.3 ، 62.6) و(37.6 ، 44.5 ، 61.4 ، 66.3 ، 67.7) ومقارنتها مع قيمها للاكاسيد القياسية الموضحة في الشكل (1) المقحم و الجدول (2) وهي للاكاسيد الثلاثة بالتعاقب ايضا (35.5 ، 38.7 ، 65.9 ، 68.1 ، 68.1) ، (31.7 ، 34.5 ، 36.1 ، 47.6 ، 56.6 ، 63) و(37.5 ، 45.8 ، 61 ، 67.1 ، 67.1) نلاحظ حصول انحراف في مواقع زوايا الحيود كذلك نلاحظ انحرافا في قيم مساحة d- التي تم حسابها بالاعتماد على معادلة براك للحيود:

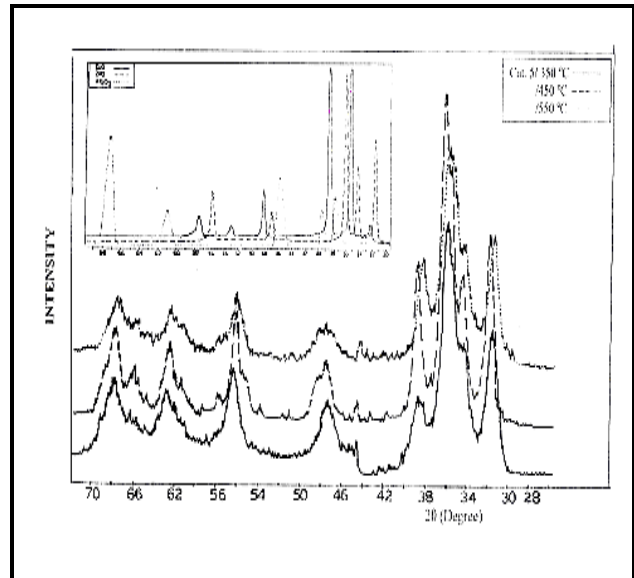
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

لاكاسيد النحاس والخارصين والالمنيوم المكونة للعامل المساعد المحضر وبالترتيب (2.51 ، 2.33 ، 1.42 ، 1.38 ، 1.36) ، (2.82 ، 2.59 ، 2.47 ، 1.90 ، 1.63 ، 1.48) و (2.03 ، 2.39 ، 1.51 ، 1.40 ، 1.36) ، عن قيمها للاكاسيد القياسية وعلى التوالي (2.52 ، 2.32 ، 1.41 ، 1.37) ، (2.81 ، 2.60 ، 2.47 ، 1.91 ، 1.82 ، 1.44) و (2.39 ، 1.98 ، 1.52 ، 1.39) . (1.39) .

هذا الانحراف في قيم زوايا الحيود ومساحة d- يمكن ان يعزى الى حصول التأثير Interaction بين الاكاسيد المكونة للعامل المساعد مع بعضها البعض (14) ويمكن ان تحصل حزم امتصاص الاشعة السينية للاكاسيد المكونة للعامل المساعد في مواقع لزوايا الحيود مشابهة لها عندما تكون هذه الاكاسيد في حالتها القياسية المنفردة (2).

ج- قياس المساحة السطحية، المسامية، حجم المسامية، وكثافة نموذج العامل المساعد.

تم قياس المساحة السطحية لنموذج العامل المساعد المحضر باستخدام طريقة BET، وكذلك قدرت المسامية، حجم المسامية والكثافة باستخدام طريقة التشبيح بالسائل (17). حيث تم الحصول على النتائج الموضحة في الجدول (3). كذلك تم تقدير القيم اعلاه لمزيج من اكاسيد النحاس والخارصين لغرض المقارنة وملاحظة تأثير Al₂O₃ بعد اضافته لمزيج الاكاسيد CuO-ZnO كما يتضح في الجدول (3).



شكل (1): مخطط حيود الاشعة السينية للعامل المساعد CuO-ZnO-Al₂O₃

جدول (2): قيم زوايا الحيود (2θ) ، قيم مساحة d- لأكاسيد الفلزات القياسية والعامل المساعد CuO-ZnO-Al₂O₃

قيم 2θ	قيم d (Å)	قيم 2θ	قيم d (Å)	قيم 2θ
لاوكسيد في العامل المساعد	لاوكسيد في العامل المساعد	لاوكسيد في العامل المساعد	لاوكسيد في العامل المساعد	لاوكسيد في العامل المساعد
31.8	2.8115	31.7	2.81	اوكسيد الفلز وشدته النسبية I/I°
34.6	2.59	34.5	2.60	ZnO 71%
35.6	2.51	35.5	2.52	ZnO 56%
36.3	2.47	36.1	2.47	CuO 100%
37.6	2.39	37.5	2.39	ZnO 100%
38.8	2.33	38.7	2.32	γ-Al ₂ O ₃ 80%
44.5	2.03	45.8	1.98	CuO 96%
47.7	1.90	47.6	1.91	γ-Al ₂ O ₃ 80%
56.3	1.63	56.6	1.62	ZnO 29%
61.4	1.51	61.0	1.52	ZnO 40%
62.6	1.48	63	1.47	γ-Al ₂ O ₃ 30%
65.6	1.42	65.9	1.41	ZnO 40%
66.3	1.40	67.1	1.39	CuO 12%
67.7	1.38	67.1	1.39	γ-Al ₂ O ₃ 100%
67.9	1.38	68.1	1.37	γ-Al ₂ O ₃ 100%
68.9	1.36	68.1	1.37	CuO 19%

جدول (3): قيم المساحة السطحية، المسامية، حجم المسام وكثافة العامل المساعد ومزيج اوكسيدي النحاس والخرصين.

النموذج	المساحة السطحية m ² /gm	المسامية %	حجم المسام cc/gm	الكثافة g/cc
العامل المساعد CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	66.12	64.6	0.42	1.54
مزيج الاكاسيد CuO-ZnO	20.76	52.9	0.23	2.26

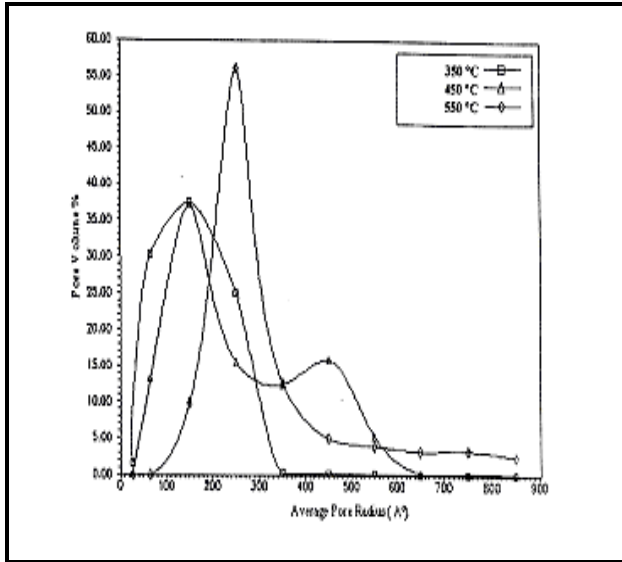
جدول (4): قيم معدل انصاف اقطار المسامات بالانكستروم والنسب المتوية لحجومها.

النسب المتوية لحجوم المسامات %	معدل نصف قطر المسامة A°
0.0	27.5
12.18	65
37.11	150
15.57	250
12.42	350
15.82	450
5.23	550
0.24	650
0.18	750
0.14	850
0.11	950
0.51	1500
0.17	2500
0.08	3500

من ملاحظة قيم المساحة السطحية، المسامية، حجم المسام، وكثافة العمل المساعد مع قيمها لمزيج CuO-ZnO نجد ان هذه القيم تزداد للعامل المساعد بشكل واضح وكبير بعد اضافة γ -الوميئا (γ -Al₂O₃) الى مزيج CuO-ZnO وهذا يعود الى ان γ -الوميئا تمتاز بمساحة سطحية عالية (اكبر من 250 م²/غم) بالاضافة الى انها مستقرة حراريا في درجات الحرارة العالية وبذلك تزيد من عمر وفعالية العامل المساعد وفقا للزيادة في المساحة السطحية الفعالة وتقلل فرط التسخين الموضعي Local Overheating بزيادة التوصيل الحراري لكاما-الوميئا (3,18).

د- دراسة توزيع حجوم المسامات على المساحة السطحية للعامل المساعد.

تم اجراء دراسة لمعرفة توزيع حجم المسامات على المساحة السطحية للعامل المساعد حيث تبين النتائج الموضحة في الجدول (4) والشكل (2) والتي تم الحصول عليها باستخدام جهاز قياس المسامية، ان افضل توزيع لحجوم المسامات والمناسب للفعل المساعد هو حينما تكون انصاف اقطارها بين 27.5 و 450 انكستروم ويقع ضمن المنطقة التي يطلق عليها بمنطقة الميزو التي تبدأ من (20-500) انكستروم والتي تعتبر مناسبة جدا للفعل المساعد (3,16,19).



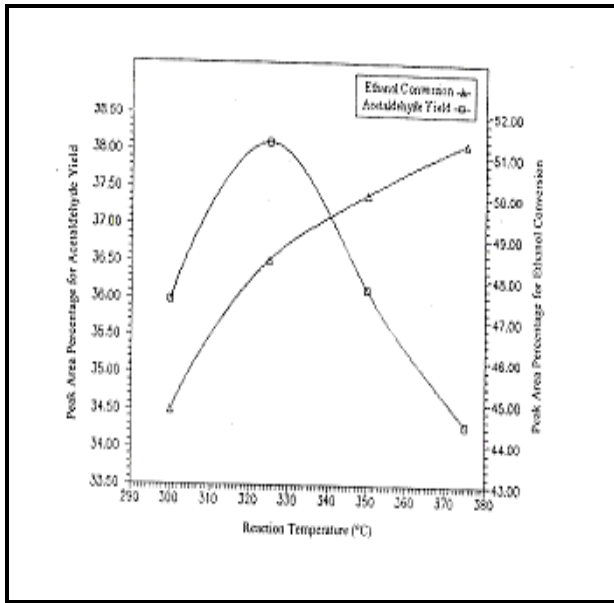
شكل (2): العلاقة بين معدل انصاف اقطار المسامات والنسب المتوية لحجومها (توزيع حجوم المسامات على المساحة السطحية)

هـ - دراسة فعالية العامل المساعد المحضر.

تم اختبار فعالية العامل المساعد المحضر في تحضير الاستلديهايد من تفاعل ازالة الهيدروجين من الايثانول بدرجات حرارة تفاعل (300, 325, 350 و 375) م°، بأستخدام تقنية كروموتوغرافيا الغاز لتحليل ناتج التفاعل وقد وجد ان افضل درجة حرارة يحصل

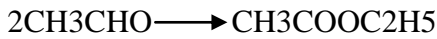
مختلفة من الاستيتون و خلات الاثيل و نسب قليلة من مواد مختلفة اخرى مثل الأيزوبروبانول، البيوتانول الثانوي و مثيل اثيل كيتون(20).

الشكل(4) يوضح تأثير درجة الحرارة على النسب المئوية لتحويل الايثانول و الاستلديهايد الناتج. على التوالي

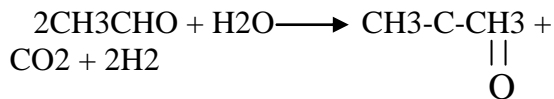


شكل (4): العلاقة بين قيم النسب المئوية لمساحة القمة للايثانول المتحول و الاستلديهايد الناتج من تغير درجة حرارة التفاعل.

ان السبب في نقصان نسبة ناتج الاستلديهايد وانتقائيته عند درجات الحرارة العالية يمكن ان يعود الى تفاعلات التكتيف التي تحصل للاستلديهايد متحولاً الى خلات الاثيل كما في المعادلة:(20)

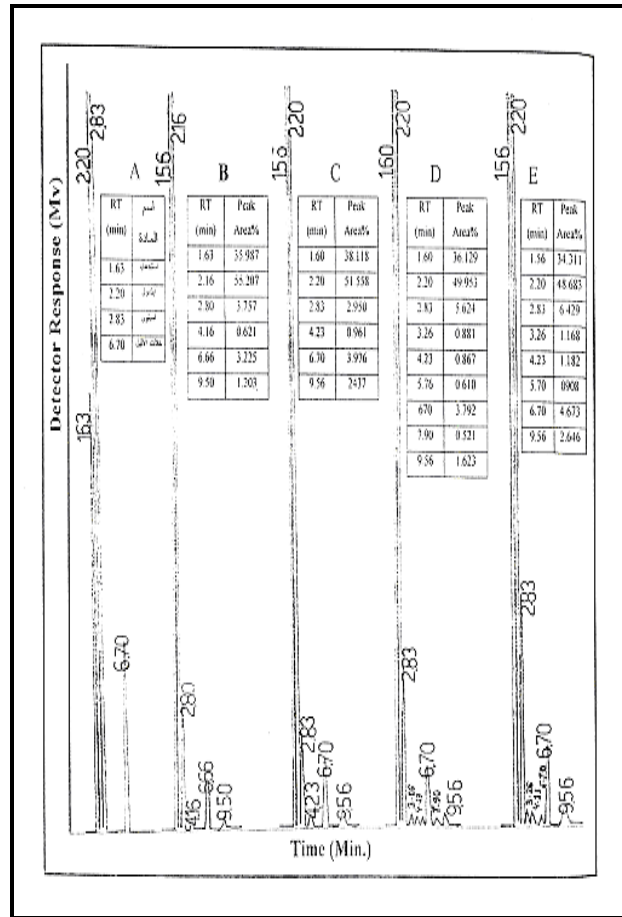


والى الاستيتون(21):



ان درجة غليان الاستلديهايد واطئة (22 م) وبذلك فإن عملية التكتيف تتطلب درجات حرارة واطئة ايضا للحصول على نسبة عالية من الاستلديهايد الناتج.

فيها اكسدة الايثانول والحصول على نسبة عالية من الاستلديهايد هي(325) م ° حيث كانت نسبة الاستلديهايد الناتج (38.118%) و بانتقائية (78.70%) وبنسبة تحول للايثانول (48.442%) كما مبين في الشكل (3) الذي يوضح النسب المئوية لمساحات القمم و زمن الاحتجاز Retention Time لمكونات التفاعل حيث يمثل A في الشكل (3) مكونات المزيغ القياسي الذي يتكون من الاستلديهايد، الايثانول، الاستيتون و خلات الاثيل. و يمثل B, C, D, E مكونات التفاعل في درجات الحرارة (375 و 350, 325, 300, 375) م ° على التوالي.



شكل(3)مخطط كروموتوغرافيا الغاز يبين النسب المئوية لمساحة القمة

- A- مكونات المزيغ القياسي
- B-مكونات التفاعل عند 300 م °
- C - عند 325 م ° ، D- عند 350 م °
- E- عند 375 م °

نلاحظ انه بزيادة درجة الحرارة يحصل زيادة في تحول الايثانول حتى تصل(51.317%) ولكن كمية ناتج الاستلديهايد تقل وتصبح انتقائية محدود(66.65%) مع ظهور نواتج مصاحبة اخرى بنسب

- 11- K. Othmer, "Copper Compared, Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., V. 6, America, 275(1965).
- 12- N. Orgine, I. Kobal and M.S. Acink, J. Phys. Chem., 101, 7236(1997).
- 13- A.A. Dyalov and V.E. Ostrovskii, J. Kinet. Cat., V.25 ;(1,part2), 129(1984).
14. P.J. Whiteside, Pye Unicom Atomic Absorption Data Book, 2nd .Ed., Cambridge, England, 7(1976).
15. G. Vlaic, J.C.J. Bart, W. Cavigiolo, B. Pianzola and S. Mobilio, J. Cat, 96, 315(1985).
16. S.M. Salih "Physics of Diffraction" Baghdad, 60 (1982).
17. C.N. Satterfield and N. Charles, "Heterogeneous Catalysis in Practice"., New York, McGraw-Hill Inc., 106(1980).
18. G.A. El-Shobaky, G.A. Fagal and A.S. Ahmed, Ads. Sci. and Techn. 15 (9) ,77(1998).
19. M. Bowker, "The Basic Heterogeneous Catalysis", Series Sponser, Published in United State by Oxford University Press. Inc. New York, 53, 3(1998).
20. S. Kolboe, J. Cat., 3, 193 (1969).
21. K. Tanab, T. Nakajima, T. Yamaguchi, I. Matsuzaki and S. Mishima, Appl. Cat., 52, 237 (1989).
- 1- M. Bowker " The Basic and Heterogeneous Catalysis", Series Sponser, Published in the United State of America by Oxford University, Inc., New York, 53, 3 (1998).
- 2- J.T.Richardson," Principle of catalyst Development", Plerum Press, New York, (1989).
- 3- C.N.Satterfield, "Chemical Engineering",94 (1980).
- 4- G.W.Higginson, "Chemical Engineering", 94,Sep.30 (1974).
- 5- G.Poncelet, P. Grange and P.A.Jaccobs,(Editors), "Preparation of Catalysts", V.3,Elesvier Science B.V., Amsterdam-Printed in the Netherlands, 486(1983).
- 6- P.Herry, "Catalytic Study of Copper based Catalysts for Steam Reforming of Methanol" Ph.D. Thesis, Technical University of Berlin, Germany (2003).
- 7- L.Gao, Y. Tang, Q.Xue, and Y. Lu, "Energy and Fuels", 23, 624 (2009).
- 8- M.Komiyama, "Design and Preparation of Impergenated Catalysis", Cat.Rev.,27,34 (1985).
- 9- D.S.Mclver, H.H. Tobin and R.T.Barth, J. Cat., 2, 485(1963).
- 10-P.B. Himel Farb, G. W. Simmons, K. Kiler and R.G.Herman, J. Cat., 93, 442(1985).

Electro-less Copper Deposition on ABS Plastic

Jalil R. E., Ali A. S. and Salih H.

University of Baghdad

Abstract

CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst was prepared in the ratios of 20:30:50 respectively, using the coprecipitation method of Cu, Zn and Al carbonates from their nitrate solutions dissolved in distilled water by adding sodium bicarbonate as precipitant.

The catalyst was identified by XRD and quantitatively analysis to determine the percentages of its components using flame atomic absorption technique. Also the surface area was measured by BET method.

The activity of this prepared catalyst was examined through the oxidation of ethanol to acetaldehyde which was evaluated by gas chromatography.

Key words: CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst, in ratio (20:50:30).
