



## Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays

*Angelo Vaccari*

### تحضير وخواص تحفيز الطين الكاتيوني والانيوني

#### الخلاصة

استعراض مفصل للتركيب والخواص الاساسية وطرق تحضير الطين الكاتيوني والانيوني في ضوء الاستخدامات العديدة لهذه المواد. تقارير حديثة حول استخدامات التحفيز في بعض المجالات الصناعية وتطبيقات البحث العلمي (العضوية والكيمياء الدقيقة والتحفيز البيئي الخ) تم استعراضها ايضا. الطين يظهر الكثير من الخواص المميزة (مثل التكلفة المنخفضة، وطرق التحضير الكثيرة والمتنوعة، واستخدامها في الكميات المحفزة- وسهولة تجهيزها والعمل بها، الحصيلة في الانتاج والنوعية وغيرها) وهذه من الممكن ان تكون ادوات مفيدة في اتجاه تأسيس تقنيات صديقة للبيئة. علاوة على ذلك قمنا بمناقشة تجهيز اعمدة طبقية من طين كاتيوني وانيوني ودراسة خواصها، مع الاهتمام بتطوير هذه المواد بعملية الاعمدة لتفتح افاق جديدة ومفيدة، على حساب تأثيرات الاشكال الانتقائية.



## 1. المقدمة Introduction

الطين من بين اهم المعادن الشائعة على سطح الارض واستخدم من قبل الانسان لقرون عدة على مدار 25000 سنة مضت، استخدم الانسان البدائي في اوربا واسيا الطين ليصنع منه الاشكال والفخار والسيراميك. الطين من المواد المتعددة الاستخدامات ومئات الملايين من الاطنان من الطين لها تطبيقات في مجالات مختلفة كثيرة. بالإضافة الى السيراميك، والمواد المستخدمة في البناء، فان الطين استخدم ايضا كورق جدران وكمادة ملء، وقوالب السبك، والادوية الخ. اضافة الى ذلك فان الطين يمكن ان يستخدم كمادة ماصة، ومادة محفزة او مساعدة في التحفيز، ومبادل للأيونات، ومزيل للألوان، الخ، بالاعتماد على خواصها المحددة. على سبيل المثال مساحة السطح الكبيرة وقطبية السطح لبعض انواع الطين تحدد مقدار الامتصاص الكبير وقدرته على حجز الماء. كما ويلعب الطين دورا هاما في الزراعة، على اعتبار ان الكثير من التربة تحتوي على كميات كبيرة من مواد طينية، والتي تعتبر المفتاح الاساسي الذي يحدد خواص التربة (التركيب، والبنية وقدرته على حجز الماء وخصوبتها الخ) [1,3].

يمكن تقسيم الطين الى مجموعتين اساسيتين: طين كاتيوني cationic clays وهو منتشر كثيرا في الطبيعة والمجموعة الثانية هي الطين الانبوني anionic clays وهو نادر في الطبيعة ولكنه بسيط وغير مكلف لتكوينه synthesize. الطين الكاتيوني مكون من طبقات السليكا والالومينا alumino-silicate سالبة الشحنة، وتوجد الكاتيونات في الفراغات بين الطبقات الداخلية لإعادة توازن الشحنة، في حين ان التربة الانبونية مكونة من طبقات هيدروكسيل المعدن metal hydroxide ذات شحنة موجبة لتعادل الانبونات وجزئيات الماء الموجودة بين الفراغات [4]. التربة الكاتيونية تحضر بصورة عامة من المعادن، في حين ان التربة الانبونية المستخدمة صناعيا تصنع بطريقة التكوين synthetic [5-9].

الهدف من هذه الورقة العلمية هو مقارنة الخواص الكيميائية والاستخدامات التطبيقية للطين الكاتيوني والانبوني بالتركيز على عدد من المواضيع مثل التركيب والمكونات والتحضير والخواص، كما تركز ايضا على دور هذه المتغيرات في تطبيقات التحفيز. التطور التكنولوجي لهذه المواد، أي ان الانتقال من التركيب ثنائي الابعاد الى ثلاثي الابعاد من خلال تحضير اعمدة او ركائز طينية pillared clays، كذلك فحص موجز، يشمل مناقشة المشاكل الاساسية المتعلقة بتكوين synthesis هذه المواد وامكانية استخدامها في التطبيقات الصناعية.

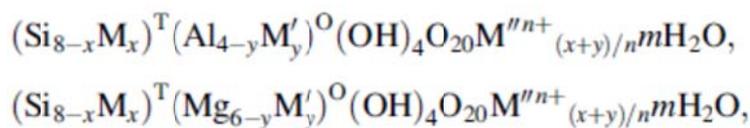


## 2. الطين الكاتيوني Cationic clays

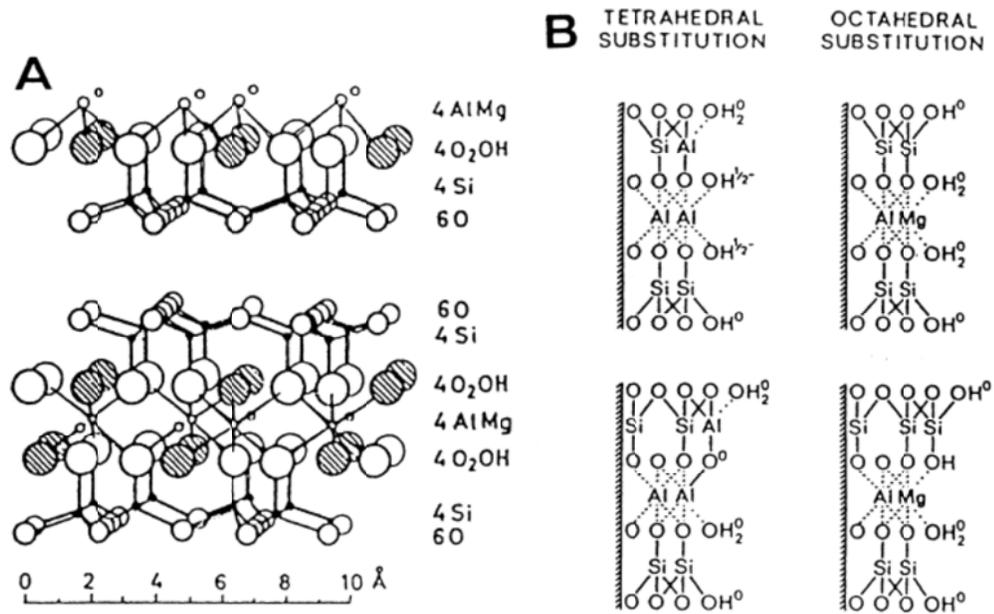
### 1.2 التركيب والخواص Structure and properties

الطين المعدني هو في معظمه مكون من طبقة سليكا مائية من عائلة phyllosilicate (أي طبقة سليكا او طبقة سليكا معتمدة على بنية ثنائية الابعاد)، بحيث ان الوحدة البنائية هي  $\text{Si}(\text{O},\text{OH})$  رباعية الاسطح tetrahedral والـ  $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$  ثماني الاسطح octahedral (حيث  $\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ، و  $\text{Fe}^{2+}$ ). والمجموعة المكونة من طبقة رباعية الاسطح مع طبقة ثمانية الاسطح (بسمك 0.7nm ca.) تكون طبقة من بنسبة 1:1 معدنية (الكولنيت kaolinites او serpentinites عندما  $\text{M}=\text{Al}^{3+}$  او  $\text{Mg}^{2+}$  على التوالي)، في حين طبقة الطين من النوع 1:2 (بسمك 1.0nm ca.) طبقة ثمانية الاسطح ساندويش بين طبقتين سيلكا رباعية الاسطح (الشكل 1 (A)). الطين المعدني يمكن ان يكون dioctahedral او trioctahedral، وهذا يعتمد على عدد المواقع الثمانية octahedral لكل وحدة خلية مشغولة، والتي هي بالمقابل تعتمد اساسا على الكاتيون الموجود (على سبيل المثال  $\text{Al}^{3+}$  او  $\text{Mg}^{2+}$ ) في الطبقات الثمانية الاسطح octahedral.

الجدول 1 يوضح الاساس الاله من الناحية الصناعية لطين 1:2: التركيب الالكتروني الموجود في الطبيعة هو البروفيليت (dioctahedral) pyrophyllite والتلك (trioctahedral) talc، في حين ان المعادن الاخرى التي حصلنا عليها بواسطة استبدال متماثل isomorphous substitution خلال تكوينها في بيئة كيميائية مغيرة بـ  $\text{Si}^{4+}$  في طبقة tetrahedral او  $\text{Al}^{3+}$  او  $\text{Mg}^{2+}$  في طبقة octahedral. عندما يمتلك الكاتيون القادم تكافؤ اقل من الكاتيون الخارج، فان البلورة تصبح سالبة الشحنة وتعادل الشحنة بواسطة تبادل الكاتيونات. وفيما يلي معادلة عامة يمكن تكيفها للطين الـ dioctahedral و trioctahedral



حيث ان T و O تشير الى طبقتي الـ tetrahedral و octahedral على التوالي، M و M' تمتلك وحدة شحنة اقل من الكاتيون المستبدل و M'' هو



الشكل 1. تركيب طين smectite (A) وتأثير (عند قيمة pH=6.5) لـ استبدال tetrahedral و octahedral في طبقات smectite على الشحنات (B) [1,15].

## الجدول 1

تصنيف الطين 1:2 [1,13]

Layer charge per unit cell	Group name	Octahedral occupancy	Species
0.0	Pyrophyllite Talc	Diocahedral Triocahedral	Pyrophyllite Talc
0.5-1.2	Smectite	Diocahedral Triocahedral	Montmorillonite, beidellite Hectorite, saponite
1.2-1.8	Vermiculite	Diocahedral Triocahedral	Diocahedral vermiculite Triocahedral vermiculite
≈2.0	Mica	Diocahedral Triocahedral	Muscovite, paragonite Phlogopite, biotite
≈4.0	Brittle mica	Diocahedral	Margarite
Variable	Chlorite	Triocahedral Diocahedral Triocahedral	Clintonite Donbassite Clinochlore

الكثيون المستبدل مع التكافؤ n، كدالة في درجة الاستبدال المتماثل (x+y)، بعض الاصناف الكثيرة يمكن التعرف عليها من الجدول 1. يحدث الاستبدال المتماثل في اغلب الاحيان في طبقات octahedral، ولكن ايضا يمكن ان يحدث في طبقات tetrahedral. في مجموعة طين smectite فان كلا من diocahedral montmorillonite و triocahedral hectorite لهما استبدال متماثل في طبقات



octahedral ( $Mg^{2+}$  لجزء من  $Al^{3+}$  في montmorillonite و  $Li^+$  لـ  $Mg^{2+}$  في طين hectorite). في المقابل، فان الشحنة السالبة على طبقات طين dioctahedral smectites beidellite و طين trioctahedral saponite هو بسبب الاستبدال المتماثل لـ  $Al^{3+}$  لبعض ايونات  $Si^{4+}$  في طبقات tetrahedral. وفي النهاية فان طين nontronites وهو احد اعضاء مجموعة smectites غني بأيونات الحديد  $Fe^{3+}$  كبديل عن  $Al^{3+}$  في طبقات octahedral.

تتأثر خواص الطين بشكل كبير بالمكونات التي يحتويها وحجم الجسيمات. ولمزيد من المعلومات اكثر من ذلك فإنها ملخصة هنا، حسب المراجع الواردة في هذه الدراسة (على سبيل المثال المراجع 3, 1- [10-14]). على سبيل المثال فان انماط حيود اشعة اكس عن بودرة طينية مكونة من مجموعتين من الخطوط وهي: 001 او الانعكاسات الاساسية والتي هي حساسة لحالة المعادن (تفاعل hydration وهو نوع من انواع تبادل الكاتيونات الخ)، وانعكاسات hk0+hkl، والتي هي نموذجية لكل معدن. تحدد مساحة السطح بواسطة تناقص امتصاص  $N_2$  (50-150  $m^2/g$  ca.) مع زيادة حجم الجسيمات، مما يدل على ان فقط مساحة السطح الخارجية هي التي تقاس وان  $N_2$  لا يخترق داخل المسافات البينية في التركيب الـ lamellar بين كل طبقات الطين. اضافة الى ذلك، في كل انواع الطين القيم العملية كانت اقل بشكل ملحوظ من تلك المحسوبة لطبقة جسيمات وحيدة (على سبيل المثال، 800  $m^2/g$  لجسيمات 2mm)، وهذا يعود بالأساس الى حقيقة ان الطبقات الاولية غير موجودة، ولكنها مكدسة مع بعضها البعض في شكل تجمعات [1].

مساحات السطح المختلفة تحدد كدالة في طريقة التجفيف وبشكل اساسي نوع التبادل الكاتيوني، يدل على ان عدد الطبقات لكل تجمع والتكتل لكل التجمعات في البودرة هي كاتيون وتعتمد على طريقة التجفيف. مساحة السطح الكلية (أي ان مساحة اسطح interlamellar مشمولة) يمكن ان تقاس باستخدام مجس الجزئيات المستقطبة للأحجام المعروفة، والتي تخترق الفراغات بين الطبقات interlamellar لتشكيل اما طبقات مفردة او طبقات مزدوجة [14]. على كل حال، كثافة التكتل لهذه الجزئيات يعتمد على كثافة شحنة الطين وبالتالي مساحة السطح المغطية بجزء واحد تتغير من نوع طين الى نوع اخر.

كما ان الارتباط بحجم الجسيم هو قدرة التبادل الكاتيوني (CEC) cation exchange capacity وكيمياء سطح الطين. الصيغة التركيبية تعطي مقدار الشحنة السالبة لكل وحدة خلية نتيجة للاستبدال المتماثل (بما يعادل عدد متساوي من الشحنات الموجبة للتبادل الكاتيوني)، وهذا يمثل اعتماد pH على قدرة التبادل الكاتيوني (CEC). اضافة الى ذلك فانه من الضروري ان نعتبر انه عند حواف البلورة فان تركيب الطبقة يكون مكسور ومنتهي بمجموعة OH، وهذا كدالة في pH، يمكن ان تمتص بروتون



لتصبح موجبة الشحنة، او ان تتخلص من بروتون لتصبح سالبة الشحنة وتشارك في قدرة التبادل الكاتيوني (CEC) (الشكل 1(B)). مساحة مواقع الحواف تعتمد على حجم البلورة، ونوع التبادل الكاتيوني، وقيمة. هذه المساهمة على سبيل المثال للجسيمات التي بحجم 00nm يمكن ان تصل الى حوالي 10% من قدرة التبادل الكاتيوني الكلي.

تحديد مقدار كثافة الشحنة في الطبقة (تعرف على انها قدرة التبادل الكاتيوني لكل وحدة من السطح) هو من الواضح معرض لبعض المشاكل، مع المزيد من الصعوبات المرتبطة بتحديد مساحة السطح كما نوقشت من قبل. تم اقتراح التبادل الايوني مع ايونات alkylammonium مع تغير طول السلسلة لتحديد هذا المتغير. هذه الطريقة، على كل حال، ليست بسيطة للتغير في كثافة الشحنة من جسيم لجسيم والصعوبة في تقدير مقدار بروز السلسلة خارج طبقة الطين وبالتالي العلاقة بين كثافة الشحنة و حجم الجسيمات [16]. وعلى كل حال فان كثافة الشحنة  $1e^-/nm^2$  ca. عرفت على انها المتوسط لمجموع طين الـ smectites [17].

كدالة في الجسيمات الدقيقة للطين فان الطين له اسطح حمضية. الطين من مجموعة Smectites على سبيل المثال تعرض كلا من Bronsted و Lewis وهي مواقع حمضية على حواف البلورة. المواقع الحمضية Bronsted هي مجموعة OH خارجية، في حين مواقع Lewis هي المكشوفة او الثلاثية الاحداثيات لأيونات  $Al^{3+}$ ، مستبدلة لأيونات  $Si^{4+}$  في الطبقات tetrahedral. القوة الحمضية لمواقع Bronsted يمكن ان تحدد بواسطة مؤشرات Hammet في محلول aprotic، المعايير بالتحليل الحجمي لـ butylamine او بواسطة التحليل الطيفي تحت الاحمر IR spectroscopy باستخدام مجس الجزئيات [14,18,19]، مع ارتباط مباشر بين قوة الحمضية ومكونات الطين (الجدول 2). عدد المواقع الحمضية لـ H<sup>+</sup>-montmorillonite المعايير بواسطة butylamine اقل بكثير من قدرة التبادل الكاتيوني CEC (0.98 meq/g)، يتبين انه في محلول aprotic المسافات البيئية interlamellar ليست متوفرة تماما للتفاعل. بالإضافة الى ان حمضية السطح تتناقص عندما تزداد كمية المياه المتبقية في الطين، مع استثناء العلاقة بطبيعة التبادل الكاتيوني (مهم جدا لأيونات  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  او مهمل تماما لأيونات  $K^+$  او  $Al^{3+}$ ) [1].



## الجدول 2

القوة الحمضية والحمضية الكلية لمختلف montmorillonites (ما بين الاقواس، قيمة الحمضية الكلية كما قيست بواسطة الـ butylamine) [14,22]

Smectite	H <sub>0</sub>
Na <sup>+</sup> -montmorillonite (0.04 meq/g)	-3.0 < H <sub>0</sub> < +1.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -montmorillonite	-3.0 < H <sub>0</sub> < +1.5
H <sup>+</sup> -montmorillonite (0.65 meq/g)	-8.2 < H <sub>0</sub> < 5.6
Acid activated clay	< -8.2

ليست المواقع الحمضية فقط، ولكن ايضا استقبال الالكترونات او مواقع الاكسدة يمكن ان تتمركز على الحواف او في التركيب. الاول يمكن ان يعرف على انه ايونات Al<sup>3+</sup> ثلاثي الزوايا trigonal، تقوم بدور مواقع Lewis، في حين ان ايونات F<sup>3+</sup> في الشبكة البلورية هي تركيب مواقع الاكسدة [11]. علاوة على ذلك، خواص التفاعلات المؤكسدة redox يمكن ايضا ان تحدث بواسطة التبادل الكاتيوني، مثل Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup> [20,21]. ولكن يجب ان يتم الاشارة الى ان الحمض او مواقع الاكسدة ليست مهمة في التحفيز. وفي الواقع الاسطح الصلبة يمكن ان تتفاعل مع الجزئيات العضوية ايضا كدالة في hydrophobicity أي الطاردة للماء. التفاعل الضعيف يمنع أي خطوة تحفيز catalytic، في حين تماسك قوي للنواتج العضوية للسطح المعدني يحدث امتزاز ضعيف ايضا او مستحيل. مرة اخرى الخواص المائية hydrophilic واللامائية hydrophobic للسطح يمكن ان تعدل بواسطة الخيار المناسب للتبادل الكاتيوني [19].

نظرا لأهميتها الصناعية والاقتصادية، فان نظام الماء والطين درس بعناية مستفيضة. في وجود الماء الكثير يتضخم الطين، أي ان المسافة بين الطبقات الاولية تزداد بشكل كبير بحيث ان التكتلات تتفسخ، مع تحول في المحلول المعلق الاصلي إلى جل gel، والذي لا يكون مستقرا من الناحية الثيرموديناميكية، ولكن هذا يؤول مع الزمن الى محلول متخثر او متبلد. هذه العملية بطيئة نظرا للتأثيرات المترامنة للقوى المتضادة: التنافر الكهربائي في الطبقة المزدوجة وقوى فاندرفال-لندن. على كل حال، فانه من الضروري ان نوضح ان القياسات الحالية تشير الى ان طبقات الطين المفردة لا توجد بكمية مناسبة في التعليق المائي [23]. جسيمات الطين في المحلول المعلق تبدو مشابهة لبودرة جافة في الهواء، مع تغير



في المسافات بين الطبقات الاولية في التكتلات، بسبب الامتزاز مع الماء. بمعنى اخر، حبيبات الطين تنتفخ، ولكن لا تنتفخ "تذكر" الحالة الاصلية.

## 2.2 التكوين وتطبيقات التحفيز Synthesis and catalytic applications

الطين الكاتيوني هو الاساسي الذي نحصل عليه من المواد الطبيعية، ومن العروف انه يحتوي على الشوائب مثل الكوارتز والكالسيت وصخور الفلسبار الخ، وبالرغم من ان هذه يمكن ان تكون synthesized على سبيل المثال اللابونيت 1 Iaponite1 (ينظر معدن hectorite المنتج بواسطة مصنع Laporte). من خلال الطرد المركزي centrifugation فانه من الممكن ان نحصل على  $a < 2\mu\text{m}$  حبيبات معلقة في الطين، في حين ان الترسيب الاساسي يحتوي على شوائب. امورفس Fe او اكسيد Al يمكن ان يبقى متكتفا على جسيمات الطين والمعالجة الكيميائية لإزالتهم، على سبيل المثال باستخدام dithionate، ليست سهلة وتواجه الكثير من المشاكل [24].

الاكثر اعتيادا هو المعالجة الحمضية للطين، بالأخص الـ montmorillonites، والذي يمكن ان ينجز اما من خلال عملية غسل بسيطة بحمض معدني (أي ان تبادل كاتيوني بين الطبقات مع البروتونات) [25] او بواسطة التسخين لعدة مرات ca 1%. تعليق الطين في الحمض المعدني (على سبيل المثال عند 368 K مع 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [26,27]. بهذه الطريقة، فانه من الممكن ان سطح حامضي (الجدول 2) يتراوح بين حمض النيتريك وحمض الكبريتيك المركز. المعالجة بالحمض تنتج طين كل الكاتيونات المتبادلة تستبدل ببروتونات، ولكن هذا الطين غير مستقر ويتحول الى طين يحتوي على ايونات مستبدلة تنفصل عن الشبكة البلورية [28]. من المهم ان نشير الى ان افضل ظروف للمعالجة الحمضية تتغير من نوع طين الى اخر، كدالة في التركيب الكيميائي، ومستوى اضافة الماء hydration وطبيعة الكاتيونات المتبادلة. على كل حال التحسينات التجارية لـ montmorillonite (K10 بواسطة Sud-Chemie او Fluka)، تستخدم صناعيا كمحفز في تكسير الهيدروكربون وبهذا كما هو معروف كمادة يعتمد عليها يمكن ان تستخدم كمادة مرجعية.

الطين او الطين المعالج بالحمض يمكن ايضا ان يكون فعالا في تدعيم العديد من الاملاح الغير عضوية المحفزة catalysts، بما فيها الـ Lewis الحمضي  $\text{ZnCl}_2$  الحديدي ferric او نيترات النحاس [19,25,29-31]. الكلمات "Clayzic" و "Kaozic" او "Japzic" هي اختصارات لـ K10، و kaolinite- أو الحمض الياباني Japanese acid الداعم للطين كلوريد الزنك على التوالي. هذه يمكن



ان تحضر من خلال الاحلال عند درجة حرارة 333 K، و10g من  $ZnCl_2$  في 100 ml من الأستونيترييل وتحت تحريك قوي، مع اضافة 20 g من الطين بأجزاء صغيرة. يستمر التحريك لمدة 30 دقيقة ومن ثم يزال المحلول تحت ضغط منخفض، ويسخن في حوض مائي لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 323 K ثم عند درجة حرارة 368 K لمدة 30 دقيقة اخرى. البودرة الناتجة تطحن في مدقة، وتجفف خلال فترة الليل في فراغ داخل فرن عند درجة حرارة 453 K ويحفظ على درجة حرارة 553 K في الهواء عند الضغط الجوي. لكن، هناك طرق تجفيف مختلفة او طرق اقوى.

بشكل مشابه فان "Clayfen" و "Claycop" هي مصطلحات او اختصارات لنيترات الحديد (III) او النحاس (II) المعتمدة على طين K10 [30]، والمحضرة بنفس الطريقة. على سبيل المثال، يضاف 22.5 g من نيتريت الحديد (III) الـ nonahydrate الى 375 ml من الالاسيتون، ويحرك بقوة حتى يحدث الذوبان الكامل. بنجاح 30 g من طين K10 اضيف بكميات صغيرة تحت تحريك قوي واستمر التحريك لمدة 5 دقائق اضافية. ازيل المحلول بعد ذلك جفف تحت ضغط منخفض باستخدام مبخرة دورانية واستمر التجفيف لمدة 30 دقيقة (انتج 50 g ca.).

أول تطبيق صناعي للطين كمحفز يعود الى العام 1915، بينما المعالجة الحمضية لـ smectites كانت معروفة منذ أكثر من 50 سنة كمحفز لتكسير النفط (عملية Houdry) على الرغم من بعد 1964 استبدلت بالزيولايت zeolites، نظرا لان الزيوليت له نشاط وانتقائية افضل [32،3]. ومع ذلك، المحفزات الحمضية الصلبة، بالأخص معالجة الـ montmorillonites بالحمض، يمكن ان يستخدم كمحفز لنطاق واسع من التطبيقات الصناعية الهامة مثل التكرير و isomerization وتفاعل Friedel-Crafts alkylation، تلعب دورا متزايدا في التحرك نحو إقامة تكنولوجيات صديقة للبيئة.

شروط المعالجة الحمضية المقابلة لأقصى نشاط تحفيزي تعتمد على تفاعل محدد يجري تحفيزه [26]. التفاعلات بين الجزيئات القطبية تتطلب طين حمضي معالج في ظروف معتدلة أو لأوقات قصيرة، والاستفادة من عدد كبير من المواقع الحمضية المتاحة في السطح الداخلي. في المقابل، فإن الوصول إلى سطح الجزيئات غير القطبية يتكون فقط من الوجه الخارجي والمناطق على حافة طبقات الطين. هذه التفاعلات، تتطلب المزيد من معالجة الطين بالحمض ونشاط التحفيز يعتمد على الضبط الدقيق للتغيرات في مساحة السطح والانخفاض في القدرة على تبادل الأيونات الموجبة. ومع ذلك، في الوسط المنتفخ، قد يتحقق نشاط التحفيز الأمثل وهذا ليس من خلال المعالجة بالحمض، ولكن ببساطة عن طريق التبادل الأيوني مع الكاتيونات الحمضية مثل ايونات  $Al^{3+}$ ، وعلى العكس من ذلك، هذه المعالجة الاخيرة لها مساهمة مهمة على الوسط الغير منتفخ [29].



أيضا لمحفز حمض لويس  $ZnCl_2$  Lewis acid المدعم فان نشاطه يعتمد على طبيعة المادة العضوية. أقصى نشاط في Friedel-Crafts alkylation للبنزين بواسطة كلوريد البنزيل benzyl chloride ، على سبيل المثال، وجد باستخدام طين معالج بالحمض ان المعالجة استمرت لفترة طويلة جدا (20 ساعة). هذا الدعم لا يعطي اي خاصية من خصائص الطين، وبمساحة سطح صغيرة نسبيا وتشكل ثغرات ميكروسكوبية (بحدود 10-14nm تقريبا)؛ يظهر الـ  $ZnCl_2$  النشط على انه تكتف في هذه الثغور [29]. على العكس من ذلك، باستخدام الأنيسول anisole بدلا من البنزين benzene، تحقق النشاط الأمثل مع استخدام معالجة لفترة زمنية أقصر، مع وجود دليل على مساهمة كبيرة من قبل مواقع الحمض Brønsted على الطين. هذه النتائج بينت ان نشاط المحفز كانت أقل من المتوقع، مما يوحي بأن مواقع حمض لويس  $ZnCl_2$  متناسقة بقوة بواسطة الأنيسول، وهذا يقلل بشكل كبير من نشاطها المحفز [29]. ومن الجدير بالذكر أنه لوحظ مؤخرا ان كمية الناتج لهذا التفاعل، بعد 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، باستخدام طين K10 مشربة بكلوريد الزنك (Clayzic) [33].

كذلك عملية Friedel-Crafts acylations من الممكن ان تحفز بفعالية بواسطة الطين المعالج من خلال التبادل الكاتيوني بين الطبقات. او من خلال تشريبه (نقع) بكلوريد المعدن [31]. وأظهرت مقارنة بين أداء المحفز في benzylation من mesitylene (الجدول 3) والأنيسول الأداء المتفوق للطين المستبدل بالمقارنة مع ذلك الطين المتشرب (المنقوع). وعلاوة على ذلك، فان نشاط المحفز للطين المنقوع يعتمد أكثر على طريقة النشيط المتبعة اكثر من اعتماده على طبيعة الطين المستخدم في البداية. وعلاوة على ذلك، أفاد الباحثون بان الطين المستبدل يعتمد بقوة على نوع التفاعل وطبيعة التفاعل، مع، على سبيل المثال، مقياس الكفاءة في عملية  $p$ -xylene لـ acylation بواسطة benzoyl chloride لكاتيونات مختلفة ( $Zr^{4+} < Ti^{4+} < Al^{3+} < Cu^{2+} < Cr^{3+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{3+}$ ) مختلفة كثير عن التسلسل العادي لكل كلوريد المعدن في تفاعلات Friedel-Crafts [34,35].

الاستخدامات المتعلقة بالطين المعدل المحفز غير محدودة لتفاعلات التحفيز-الحمضي، ولكن هناك امثلة اخرى مهمة تم نشرها في الكثير من البحوث العلمية [19,25,29,30]، على الرغم من أنه في الوقت الحاضر هذا ينطبق على نطاق المختبر فقط.



### الجدول 3

الـ Benzoylation لـ mesitylene (5 ml) بواسطة كلوريد البنزول (1.4 g) في وجود محفز استبدال او نقع [31]

Catalyst	Reaction temperature (K)	Reaction time (min)	Yield (%)
Kaozic-533 <sup>a</sup>	343	1800	85
Japzic-533	343	1800	72
Kaozic-533	433	60	74
Japzic-533	433	60	100
Japzic-673	433	15	100
Clayzic-533	433	10	100
K10-Al <sup>3+</sup>	433	15	98
K10-Ti <sup>4+</sup>	433	15	100
K10-Cr <sup>3+</sup>	433	15	94
K10-Fe <sup>3+</sup>	433	15	98
K10-Co <sup>2+</sup>	433	15	100
K10-Cu <sup>2+</sup>	433	15	84
K10-Zn <sup>2+</sup>	433	15	85

<sup>a</sup> درجة حرارة التنشيط (K).

### الجدول 4

نترات الحديد من الفينول تستخدم الطين المدعم بنيترات الحديد (Clayfen) [25]

Phenol	Ortho (%)	Para (%)	Conditions
—	39	41	Ether, 20 h
4-CH <sub>3</sub>	58	—	Ether, 20 h
3-CH <sub>3</sub>	20	34	Ether, 20 h
4-Cl	88	—	Ether, 20 h
4-F	69	—	Toluene, 5 h
β-Naphthol	63	—	Tetrahydrofuran, 2 h
4- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92	—	Toluene, 1.5 h
3-OH	58	—	Ether, 2 h
4-CHO	93	—	Toluene, 72 h
Estrone	55	—	Toluene, 24 h



على سبيل المثال، من الممكن ان نشير الى ان نيترات الفينول، والتي عادة تتم باستخدام مزيج من أحماض النيتريك والكبريتيك، مع عائدات عامة متواضعة فقط (60% ca.) وتشكل، جنبا إلى جنب مع مشتقات طبيعية ذات مشتقات مستبدلة -ortho و -para، من الميتا أيزومر meta isomer والمنتجات الفرعية للنيترات المتعددة polynitration [36]. الطين المدعوم بنيترات الحديد (Clayfen) لا يحسن فقط بشكل كبير العائد الكلي في نترات الفينول (ما يقارب 90%ca.)، وإنما هو أيضا نشط جدا في نترتة فينولات أخرى كثيرة (الجدول 4)، مع ارتفاع الانتقائية في النترتة الاحادية mononitration في ortho و para [25]. وتجدر الإشارة إلى أنه لنترتة ال-estron (عملية هامة في مجال الصناعات الدوائية كمصدر لعقاقير الاستروجين المختلفة) نحصل على عائد مرتفع اكثر من افضل قيمة تم الحصول عليها سابقا (39%) [37]، وهذا يقلل التكلفة لكل غرام من المنتج بمعامل 6 [38].

ونستنتج من هذا الجزء، انه من المهم ان نؤكد على ان الاستخدام في العديد من عمليات التكوين العضوية للطين او الطين المعالج بالتحفيز هو اداة سهلة للتنفيذ، والمطلوب كمية صغيرة من المواد المحفزة (بالمقارنة مع الأحماض لويس Lewis القياسية، مثل  $AlCl_3$ ) واستخدام معظم الشروط المتوافقة مع الحفاظ على البيئة و/او المواد، على سبيل المثال الحديد او كلوريد معادن اخرى محصورة بين طبقات طين تجاري او طين غير مرتفع الثمن.



### 3. الطين الانبيوني Anionic clays

#### 1.3 التركيب والخصائص Structure and properties

الطين الانبيوني يكون اما طبيعي او عن طريق تكوين synthetic طبقات هيدروكسيد وخلطها في الفراغات بين الطبقات التي تحتوي على انيونات متبادلة،

#### الجدول 5

مكونات ومتغيرات البلورات والتماثل لبعض انواع الطين الانبيوني الطبيعي [39]

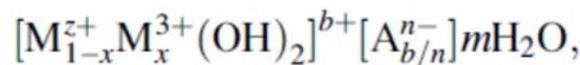
Mineral	Chemical composition	Unit cell parameters		Symmetry
		a (nm)	c (nm)	
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3054	2.281	3R
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.56	2H
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3109	2.341	3R
Sjögrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3113	1.561	2H
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	2.34	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.56	2H
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3025	2.259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3081	2.305	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	0.3046	2.292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0.312	3.75	3R

الكثير من الاسماء تستخدم لوصف وظيفة المركب والنوع المتعدد المكون للمعدن (الجدول 5). بالإضافة الى ان المصطلحات العامة هي من نوع المركبات hydroxycarbonate (HT) او طبقات هيدروكسيد مزدوجة layered double hydroxides (LDH's) تستخدم بكثرة ايضا. وهذا من المحتمل انه يعود الى الدراسات التشخيصية المكثفة التي اجريت على الـ Mg/Al hydroxycarbonate (أي المركبات ذات Doppelschichtstrukturen) والذي سمي هذه المركبات Feithnecht (أي المركبات ذات synthesize غير مكلف. ومن ناحية اخرى، الاسم المرجعي LDH's مشتق من الابحاث السابقة التي قام بها Feithnecht والذي سمي هذه المركبات Doppelschichtstrukturen (أي المركبات ذات الصفائح او الطبقات المزدوجة)، وهو تركيب افتراضي ادخل فيه طبقات الهيدروكسيد [40,41]. وهذا الفرضية دحضت بعد مرور عدة سنوات عليها على اساس تحاليل XRD للبلورة المفردة [42,43]، والتي بينت ان كل الكايتونات متمركزة في نفس الطبقة، مع الانيونات وجزئيات الماء متمركزة في



الفراغات بين الطبقات. على كل حال، فانه من الضروري ان نشير الى ان مصطلح مركب HT او الطين الانيونى ايضا غير مقبول بصفة عامة، بالأخذ بعين الاعتبار ان الحالة الاولى للمصطلح تشير بشدة الى معادن محددة وهذه المركبات لا تحقق بعض متطلبات الطين، على سبيل المثال، حجم الحبيبات الصغير جدا [1-3,44].

الطين الانيونى يمكن ان يعرف بمن خلال التركيب الكيميائى له، والمسافات الاساسية وتسلسل التراكمات. الصيغة العامة لوصف التركيب الكيميائى هي

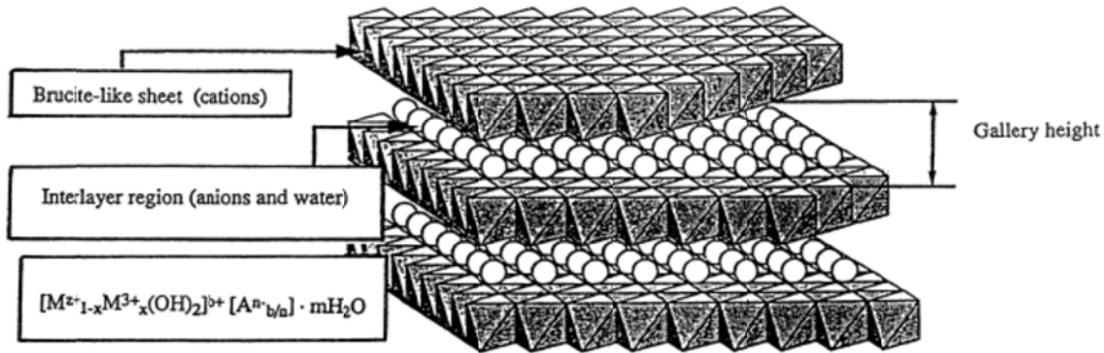


حيث M تشير الى المعدن، وA تشير الى الانيون بين الطبقات، و  $b=x$  او  $b=2x-1$  او  $z=2$  او  $z=1$ ، على التوالي. الطين الانيونى يمتلك تركيب مشابه لتركيب البروسيت brucite لـ  $Mg(OH)_2$  والتبلور في طبقة شبكية النوع كنتيجة لوجود كمية قليلة نسبيا من الكاتيونات مشحونة بشحنتين موجبتين. في الجوار القريب لايونات اليهدروكسيل  $OH^-$  الغير متماثل والمستقطب [45]. كل ايون  $Mg^{2+}$  ثمانى الاضلاع محاط بستة ايونات  $OH^-$  في تشكيل ثمانى الاسطح octahedral تشارك الحواف لتكون طبقات او صفائح لا نهائية [6-9,45]. الصفائح مرتبة فوق بعض ومثبتة مع بعض من خلال روابط هيدروجينية ضعيفة [9,45]. اذا كان بعض ايونات  $Mg^{2+}$  استبدلت بطريقة محافظة على الشكل isomorphously بواسطة كاتيونات بشحنة اعلى، ولكن لها نفس نصف القطر [46]، فان صفائح البروسيت ستصبح موجبة الشحنة ويستعاد التعادل الكهربى من خلال تمركز الانيونات في نطاقات الصفائح الغير مرتبة والتي تحتوي على جزئيات الماء (الشكل 2).

صفائح OH تعرض تسلسلين طبقيين من rhombohedral و hexagonal [47]. ويمكن التمييز بين الشكلين من خلال تحاليلات XRD حيث انهما يمتلكان نفس الخصائص الفيزيائية مثل الاكاسيد المختلطة التي حصلنا عليها من التحلل الحرارى لها. تتبلور الـ Hydrotalcite بواسطة تسلسل صفائح 3R rhombohedral، المتغير لوحدة الخلية a والمتغير  $c=3c'$  (حيث  $c'$  هو سمك طبقة واحدة تتكون من صفيحة مشابهة للبروسيت brucite وطبقة بينية)، في حين ان الشكل ذو النوع المتعدد، manasseite، يتبلور بواسطة تسلسل صفائح 2H hexagonal، والمتغير لوحدة الخلية هو  $a$  و  $c=2c'$  (الجدول 5). ولكن الشكل عادة نحصل عليه من خلال التكوين synthesis هو 3 طبقات متعددة (أى rhombohedral)، بينما الطبقتين المتعدتين (أى hexagonal) يمكن ان يكون الشكل الذي نحصل عليه في درجات حرارة عالية [48].



تركيب الطين الانبوني يمكن ان تشمل نطاق واسع من المتغيرات (الطبيعة ونسبة الكاتيونات، ونوع الشحنة التي توازن الانيونات، وكمية الماء في الطبقات البينية، والشكل البلوري، والحجم).



الشكل 2. تمثيل تخطيطي لتركيب طين انبوني من النوع hydrocalcite [44].

## الجدول 6

العوامل المؤثرة على تكوين الطين الانبوني [7,8]

Structural variables	Preparation variables
Cation size	pH
$x$ value	Precipitation method
Cation stereochemistry	Reagent concentration
Cation mixture	Temperature and aging
Nature of the anion	Washing and drying
	Presence of impurities

فقط عدد قليل من هذه المتغيرات يظهر في الطبيعة ولكن على سبيل المثال، الكربونات هو الانيون المفضل [4,7,9,39]. بالمقابل، عدد كبير جدا من المتغيرات تم الاشارة لها للطين المكون بطريقة synthetic (الجدول 6)، والذي يجعل من الممكن انتاج مواد مفصلة صناعيا قادرة على تحقيق متطلبات



محددة. على سبيل المثال، الطين الانيونى التام يحتوي على ايونات  $Li^+$  او على ايونات غير مستقرة  $V^{3+}$  كما اشارات العديد من الابحاث لذلك [49,50]، كذلك نطاق واسع جدا من الايونات الممكنة: الايونات الغير عضوية والعضوية، الـ iso و heteropolyanions، والانيونات المعقدة والمركبات metallorganic [7,9,44]. لا يوجد هناك أي قيود لطبيعة الايونات، التي فقط لا تكون مركبات قوية مع الكاتيون المتوفر. المشكلة الوحيدة هي تحضير المركبات بانيونات مختلفة من الكربونات، نظرا لصعوبة تجنب التلوث بثاني اكسيد الكربون  $CO_2$  [51] وعدم الاستقرار للانيونات في مدى pH حيث ان تكوين synthesis المركبات HT النسبية تحدث، مثل ما يحدث مع Keggin المشابه لـ heteropolyanions [52].

كل الكاتيونات ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ تمتلك انيون بنصف قطر مشابه لايون  $Mg^{2+}$  [46] يمكن ان يسكن في مواقع ثمانية الاسطح octahedral في صفائح البروسيت ويشكل طين انيونى. ولكن بالرغم من ان ايون  $Cu^{2+}$  يمتلك انيون بنصف قطر مناسب، الا انه يسبب زيادة في الاولوية لترسيب المراحل المشابهة لـ malachite، وهذا بسبب تأثير Jahn-Teller، على ايونات  $d^9$  الذي يفضل تكوين تراكيب ثمانية الاسطح مشوهة [53]. الكاتيونات الاخرى (على سبيل المثال  $Mg^{2+}$ ،  $Co^{2+}$  او  $Zn^{2+}$ )، والتي يمكن ان تكون تراكيب ثمانية الاسطح منتظمة [53]، تفضل ادخال ايونات  $Cu^{2+}$  في المراحل الثلاثية، والتي نحصل عليها بدون المراحل الجانبية لنسبة  $Cu^{2+}/Mg^{2+}$  القريبة من 1 [45,55].

علاوة على ذلك، عدم تحمل الادعاءات بان مركبات HT تشكل قيم  $x$  في الصيغة العامة في المدى من 0.1 الى 0.5، فهناك الكثير من المؤشرات لمراحل نقية يمكن ان تتشكل فقط لنطاق ضيق  $(0.20 < x < 0.34)$ . على سبيل المثال افاد كلا من Brindley و Kikkawa [56] لنظام Mg/Al انه للقيم العالية، الزيادة في عدد الاسطح الثمانية المحتوية على Al في الجوار تؤدي الى تكوين  $Al(OH)^3$  وبالمثل قيم منخفضة لـ  $x$  تؤدي الى كثافة عالية للأسطح الثمانية الشكل المحتوية على Mg في صفائح البروسيت مع عزل او فصل لـ  $Mg(OH)_2$ . ولكن في الكثير من الحالات المراحل الجانبية تكون امورفس، ولهذا غير ممكن رصدها بواسطة XDR، ولكن بواسطة تقنيات اخرى مثل thermogravimetric أي تحليل الوزن الحراري، والميكروسكوب الالكتروني او تحليل الحالة الصلبة  $^{27}Al$  MASNMR [9].

جزيئات الماء والانيونات متمركزة في الفراغات البينية، والتركييب والخواص الفيزيائية تؤكد الطبيعة الفوضوية القوية لهذه المناطق، والتي تكون بحالة شبيه بالسوائل [42,44]. المحتوى المائي يعتمد على درجة الحرارة، وضغط بخار الماء وطبيعة الايونات الموجودة. على سبيل المثال، يحتوي الطين



الانينيونى على النيترات او الكربونات يمكن ان يفقد حوالي ثلث الماء في الطبقات البيئية عند درجات حرارة منخفضة ( $373\text{ K}$ ) [57]. علاوة على ذلك، البلورات الصلبة الميكروية عند كميات كبيرة من الماء يمكن ان تتكثف على سطح البلورات، مع تداخل جزئي لتفاعلات الـ dehydration والـ dehydroxylation [44]. من الجدير ذكره ان اكبر قيمة للماء بين الطبقات يمكن ان يحسب بالاعتماد على المواقع الموجودة بالقرب من تجمعات ذرات الاكسجين، وطرح المواقع المشغولة بالانينيونات [7,9].

كما افيد من قبل الطين الانينيونى العادي يعرض جسيمات بأحجام اكبر من تلك التي توجد في الطين المعدني وهذا ينعكس على قيم مساحة السطح، والرواسب المجففة اقل من  $100\text{m}^2/\text{g}$ . وهذا يناظر ما وضعناه سابقا لـ smectites، ومن المؤكد ان هذه القيم تشير فقط إلى المساحة الخارجية، وهذا من الممكن ان يكون افضل للفهم بالإشارة الى كثافة الشحنة العالية للطين الانينيونى (4 بدلا من  $1\text{e}^-/\text{nm}^2$ ). كثافة الطاقة العالية هذه تكون قوة كهروستاتيكية بين صفائح البروسيت والانينيونات، ولهذا يكون الانتفاخ اكثر صعوبة وقد اشير لهذا في البحوث العلمية بانه باستخدام الجليسرول glycerol لإنتاج مركبات HT تحتوي على سلسلة طويلة من الاحماض العضوية من الـ meixnerite [58,59].

بسبب تركيب جسيماتها فان الطين الانينيونى يمتلك قدرات تبادل انينيونى جيدة. بالرغم من ذلك فان قدرة التبادل الحقيقية ( $1.0-1.5\text{ meq/g}$ ) [4] عادة اقل بكثير من النتيجة النظرية وهي ( $3.3\text{ meq/g}$ ) لـ hydrotalcite [60,61]، كما وتظهر مقاومة باتجاه درجات الحرارة الاعلى من التبادل الانينيونى للـ resins ولهذا تستخدم في بعض تطبيقات درجات الحرارة العالية، مثل معالجة المياه الباردة في المفاعلات النووية [62]. الانتقائية في الاستبدال يزداد بزيادة كثافة الشحنة الانينيونية [51,63]، أي الطين الانينيونى يفضل بقوة تضاعف الانينيونات المشحونة والمركبات التي تحتوي على النيترات او الكلوريدات يجب ان تشير الى افضل المواد الاساسية precursors لتفاعلات التبادل. ولكن من المهم ان قيمة pH للمحلول والتي من الممكن ان تسمح او تمنع التبادل [60] ويجب ان تكون متوافقة مع نطاق الاستقرار للطين الانينيونى الابتدائي والانينيون. وفي النهائية يجب ان نلاحظ ان الفراغات البيئية يمكن ان تستخدم لزيادة الكمية الكلية للمعادن، والتي من الممكن ان تدخل بشكل انينيونى (ferro و chromates و ferricyanides الخ)، او ان تدخل كانيونات وهي غير متوافقة مع مواقع octahedral لصفائح البروسيت (على سبيل المثال  $\text{Mo}^{4+}$  او  $\text{Ir}^{4+}$ ) وبهذا تحضر مواد جديدة بخصائص غير عادية [64].

الطين الانينيونى يعرض خصائص اساسية فقيرة، اقل حساسية من تلك التي خلطت مع الاكاسيد كما بينت النتائج المتعلقة بالتحلل الحراري [7,9,65]. ومن المفترض ان تكثف الماء يكبح الدخول الى المواقع الاساسية على السطح، ولكن قوة وطبيعة المواقع الاساسية في الطين الانينيونى الجاف لم يتم التحقق منه



بشكل كامل [66]. علاوة على ذلك الخواص الاساسية تعتمد ايضا على التركيب، على سبيل المثال Zn/Cr، Zn/Al او Ni/Al الطين الانيونى اقل من طين Mg/Al [9,17].

التحلل الحراري للطين الانيونى مفيد ومهم، يعطي زيادة لخليط الاكاسيد المهمة من الناحية الصناعية في عملية التحفيز والتطبيقات العملية الاخرى [7,8]، وبصفة عامة يتميز بانتقالين ماصين للحرارة. الانتقال الاول (370- 570 K) يتوافق مع فقد الماء في الطبقات البينية، في حين ان الانتقال الثاني يحدث عند درجات حرارة اعلى وهذا نتيجة الى الفقد في مجموعات الهيدروكسيل من صفائح البروسيت ومن الانيونات [7,9]. هذه الانتقالات تعتمد بصورة كمية ونوعية على العديد من العوامل مثل الطبيعة وكمية الكاتيونات النسبية، ونوع الانيونات، والبلورة، وحرارة الجو (لكاتيونات ذات تكافؤ متنوع مثل  $Co_2+$ ، و  $Fe^{2+}$ ، و  $Cr^{3+}$ ، و  $Mn^{3+}$  الخ). على سبيل المثال درجة حرارة ازالة الانيون يمكن ان تكون في المدى من 473 k لملاح الحامض البرومي bromates [67] إلى 1200-1240 K للكبريت [68]. بالإضافة الى ان تسخين الطين الانيونى في الهواء او النيتروجين يؤدي إلى تكون spinels واكاسيد حرة ثنائية التكافؤ. تكون spinels يعتمد بشكل كبير على طبيعة الكاتيونات، على سبيل المثال  $NiCr_2O_4$  المتكونة عند درجة حرارة منخفضة اكثر من  $NiAl_2O_4$  (873 K بدلا من 1173 K)، مع القليل من تأثير حرارة الجو [69].

لهذا، هناك اهتمام كبير في النطاق بين درجة حرارة تحلل الطين الانيونى وتكون الـ spinel (يدرس بواسطة حيود XRD المناظرة لـ ICDD)، الذي يكون مستقرا metastable، وله طور تبلور ضعيف. يشار الى هذه المراحل في الابحاث العلمية بالعديد من الاسماء المختلفة (نوع الاكاسيد المخلوطة NaCl، طور الـ spinel او الاكاسيد ذات الخلط البسيط، محاليل الاكسيد)، ولكن كل الباحثين اتفقوا ان هذه الاكاسيد المختلطة لها تراكيب في حالة فوضى، وتحتوي على زيادة في الكاتيونات ثنائية التكافؤ بالمقارنة مع الكمية الموجودة في الـ spinels [7,9,70].

تحاليلات SEM لهذه المراحل بينت تغيرات في الشكل الاصلي مما يقترح انه خلال التحلل الحراري وتسرب ثاني اكسيد الكربون من خلال فتحات السطح، بدون حدوث تغير كبير في مورفولوجي البلورة او حدوث زيادة في تركيز الحمضية dealumination لصفائح البروسيت [71,72]. بالاتفاق مع هذه الالية، فان مساحة السطح في البداية تزداد بشكل كبير (2-3 مرات)، ومن ثم يزداد اكثر مع درجة الحرارة وتكوين الـ spinel يعطي تناقص شديد في مساحة السطح [9]. الخصائص الاكثر اهمية لهذه الاكاسيد المختلطة تلخص على النحو التالي [7,8]:

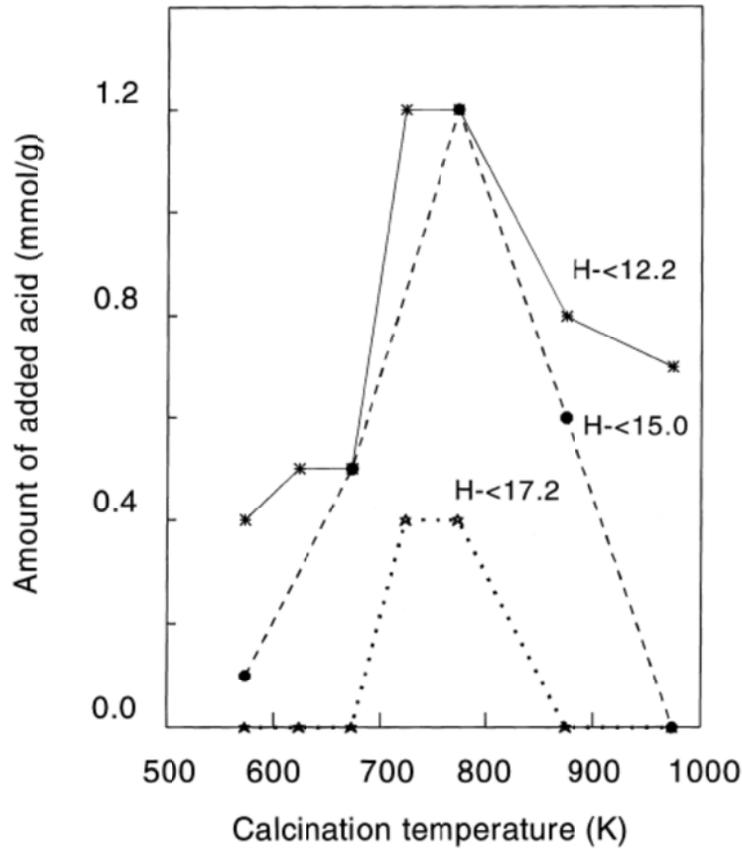


- (1) مساحة سطح كبيرة (100-300 m<sup>2</sup>/g).
- (2) مسافات فاصلة متجانسة للعناصر المستقرة حراريا ايضا في ظروف قليلة، مع تكوين بلورات معدنية مستقرة وصغيرة. طرق الترسيب لتحضير محفزات المعدن عادة لا تحقق مثل هذا التشتت الكبير [6].
- (3) تأثير التعاون بين العناصر، نتيجة للتشتت الداخلي الجوهري، والذي يعزز على سبيل المثال تطوير اساسيات غير عادية او خواص هيدروجينية hydrogenating. ومن الجدير بالذكر ان الخواص الاساسية تعتمد بشكل كبير على التركيب ودرجة حرارة التحميص calcination temperature (الشكل 3).
- (4) تأثير الذاكرة [42]، والذي يسمح بإعادة البناء تحت ظروف معتدلة للتركيب الاصلي من خلال التواصل مع المحاليل التي تحتوي على الانيونات المختلفة.

### 2.3 التكوين وتطبيقات التحفيز Synthesis and catalytic applications

تكوين الطين الانبوني، مثل او بالأخص بعد التحلل الحراري، وجد له العديد من التطبيقات ومن الممكن ان يوجد تطبيقات اكثر في المستقبل وفي مجالات غير متوقعة (الشكل 4). علاوة على ان الدراسات البحثية المتوفرة على الطين الانبوني اقل بكثير من تلك المتوفرة على الطين الكاتيوني، الا ان الطين الانبوني يعتبر المادة الاساسية الاكثر احتمالا للتحفيز المتعدد المجالات في الصناعة، والمتممة للطين الكاتيوني.

يمكن تكوين الطين الانبوني باستخدام العديد من التقنيات. هذا لا يعني انه من السهل تحضير مركبات نقية، ولكن فقط الطرق المختلفة التي يمكن ان تعتمد كطريقة عمل في التركيب المطلوب. بالاهتمام بالطرق المختلفة للتحضير (الترسيب عند pH ثابتة تدعى ايضا coprecipitation أي الترسيب المشترك لتشير الى ان كل الكاتيونات تترسب في نفس اللحظة، في



الشكل 3 قوة المواقع الاساسية كدالة في درجة حرارة التحميص للطين الانيونى Mg/Al [65].

**Catalysts**

- hydrogenation
- polymerization
- CH<sub>4</sub> reforming or partial oxidation
- DeNO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O decomp

**Catalyst supports**

- Ziegler-Natta
- DeSO<sub>x</sub>
- DeNO<sub>x</sub>
- Complexes

### Hydrotalcite-type anionic clays

**Industry**

- flame retardant
- molecular sieve
- ion exchanger

**Medicine**

- antiacid
- antipeptin
- stabilizer

**Adsorbents**

- halogen scav.
- PVC stabilizer
- wastewater

الشكل 4. التطبيقات الصناعية الاساسية للطين الانيونى (مثل او بعد التحلل الحرارى) [7,8].



النسبة الثابتة من خلال المحاليل الابتدائية)، الترسيب عند قيمة مختلفة لـ pH، تفاعلات الترسيب والتغطية deposition/precipitation، تكوين الهيدروحراري hydrothermal synthesis، والتبادل الأنيوني، وإعادة بناء التركيب، وطرق الكيمياء الكهربائية، والتفاعل بالتحليل المائي hydrolysis reaction [7,9,44]، إلا أنه من المؤكد أن الترسيب المشترك يعتبر من أكثر الطرق استخداماً لتحضير كميات كبيرة من الطين الأنيوني. ولكن، في بعض الحالات شروط الترسيب المشترك في الواقع قد لا يكون ضرورياً، مع الأخذ بعين الاعتبار أن: (i) وجوده في خليط ينعم الاختلافات الـ pH لترسيب كاتيون واحد، (ii) مرة أخرى و/أو المعالجة الهيدروحرارية يمكن أن يعالج شروط الترسيب الغير مناسب من خلال التحلل/الترسيب المشترك، (iii) في بعض الحالات الطين الأنيوني النقي يكون غير ضروري أو أن وجود اصناف أخرى من الممكن أن يكون لها آثار مفيدة [73].

مع عوامل التركيب، هناك متغيرات أخرى مهمة ترسيب الطين الأنيوني (الجدول 6). ومع ذلك، بعض منهم له أهمية محدودة، على سبيل المثال وعلى عكس ما ورد في البحوث [44,74,75] في تحضيراتنا لم نلاحظ أي تأثير لدرجة الحرارة كذلك لم يكن هناك ضرورة لعملية aging procedure. وفي المقابل، تسخين النحاس الذي يحتوي على رواسب الطين يتسبب في تدمير جزئي لبنية HT مع تشكيل مراحل الـ malachite [54]. على العكس من ذلك، من المهم جداً قيمة pH التي يحدث عندها الترسيب كذلك طريقة تغير الـ pH، والتي قد تعدل كل من طبيعة وخصائص المواد الصلبة التي تم الحصول عليها [7,72]. بالاعتماد على قيم pH التي يحدث عندها الترسيب لهيدروكسيد واحد [7,44,76]، ومدى pH من 8 إلى 10 يشار له بأنه الأفضل لتحضير معظم الطين الأنيوني.

قيم pH مرتفعة تؤدي إلى انحلال الألمنيوم وبعض الأيونات الأخرى، وأيضاً فصل مرحلي قد يكون هو المفضل، كما هو الحال مع أيونات  $Cu^{2+}$  التي تشكل أيونات CuO [77]. من ناحية أخرى عند قيم pH منخفضة تبدأ عملية التكوين من خلال مسارات معقدة وليست كاملة، كما هو مشار له بالفروقات بين التراكيب الكيميائية للمراحل التي تم الحصول عليها للمحاليل الابتدائية [44]. علاوة على ذلك، قيمة pH التي يحدث عندها الترسيب تحدد تبلور Cr المترسب [44]، وهذا من المحتمل أن يكون بسبب ميل أيونات  $Cr^{3+}$  لتكوين تجمعات الأيونات لتشكيل تجمعات من وحدات صغيرة.

يمكن القيام بالترسيب المشترك عند تشبع منخفض أو عالي، والسابق هو الأسلوب الأكثر استخداماً ويتطلب أجهزة مخبرية للتحكم [78]. الظروف الأكثر استخداماً هي كما يلي: قيمة pH بين 7 و 10، ودرجة حرارة 333-353 K، وتركيز منخفضة من الكواشف وتدفق مائي منخفض. تتم عملية الغسيل بماء دافئ ويجفف عند درجة حرارة أقل من 393 K. الطين الأنيوني مع أنيونات غير الكربونات يمكن



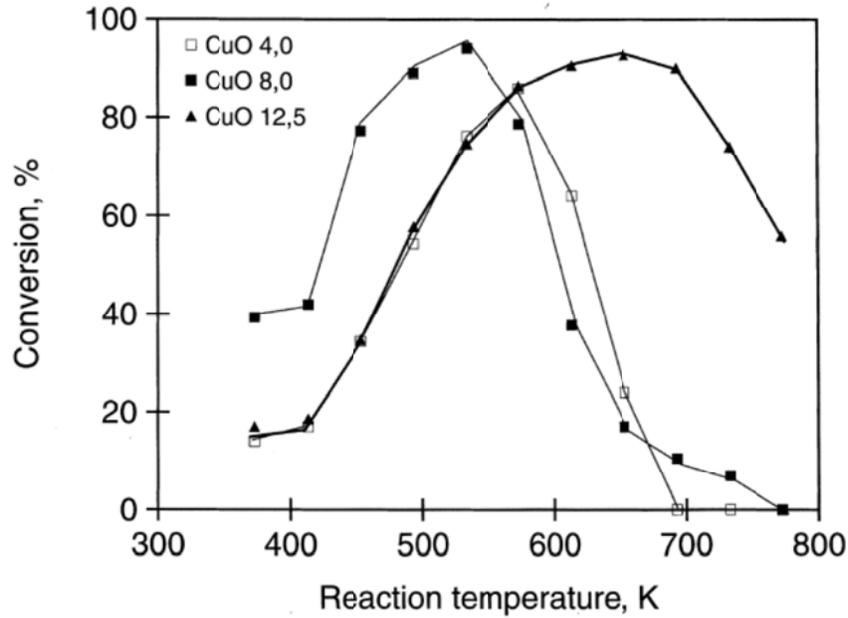
تحضيرها بالترسيب في النيتروجين باستخدام هيدروكسيدات القلويات، ولكن كميات صغيرة من الكربونات تكون موجودة دائما [79].

الترسيب المشترك عند التشبع يعطي مواد بتبلور اقل، نظرا لارتفاع عدد نوى التبلور. من الممكن ان يحدث الترسيب باستخدام نفس الادوات المذكورة اعلاه، من خلال زيادة تراكيز المحاليل و/او معدل الاضافة، او بوضع المحلول الملحي للعناصر في محلول يحتوي على فائض صغيرة من بيكربونات قلووية أو بيكربونات/مخاليط كربونات، سخنت مسبقا عند درجة حرارة 333 K [54،80]. وهذه طريقة بسيطة جدا ولا تتطلب أجهزة معينة. الشرط الوحيد هو الغسل لفترات طويلة لتقليل كمية القلويات المتبقية بسبب ذوبان كمية منخفضة من بيكربونات القلوي. ومن أمثلة التحضيرات التي جرت عند ظروف تشبع مختلفة او باستخدام طرق اخرى مذكور في بحوث سابقة [7،9].

الكثير من المحفزات المتعددة المكونات تمتلك مواد اساسية للطين الانبوني. تطبيقات التحفيز للأكاسيد المخلوطة نحصل عليها من التحكم في عملية التخميص التي تشمل بلمرة اكاسيد الألكانات، وتكثيف قوي للألدهيدات والكيونات، وعملية توليد الميثان methanation، وتكوين الميثانول، أو الكحول أو الهيدوركربون، وتكوين (Fischer-Tropsch)، وما إلى ذلك [7،8]. على مدى السنوات القليلة الماضية كان هناك زيادة هائلة في المراجع المتعلقة بهذه التطبيقات، معظمهم له اهتمام صناعي. وعلاوة على ذلك، تفيد الابحاث بتطبيقات جديدة وتطوير مستمر، سواء فيما يتعلق بالمكونات او التفاعلات.

فيما يتعلق بالتراكيب الجديدة، ينبغي الإشارة هنا إلى التقارير العلمية الحديثة حول تكوين الطين الانبوني الذي يحتوي على معادن نبيلة، مثل البلاديوم والروديوم أو الروثينيوم [81-84] أو اظهار صفائح مورفولوجية متشابهة، مع اتساع الصفيحة إلى نسب سماكة تتراوح ما بين 100 إلى 2000 [85]. ومن الجدير ذكره التفاعلات الجديدة بما فيها تكوين المركبات العطرية aromatic من الألكانات [81]، والهدرجة الانتقائية لـ maleic anhydride إلى g-butyrolactone (لإنتاج محاليل جديدة خالية من الكلور) [86،87]، تحلل أكسيد النيتروز  $N_2O$  [82]، الأوكسدة الجزئية للميثان إلى غاز تكوين [83،84،88]، والتقليل الانتقائي التحفيزي selective catalytic reduction (SCR) لـ  $NO$  بواسطة الأمونيا (الشكل 5) (كبدل غير مكلف لزيولايت النحاس، ولاسيما زيولايت، ولا سيما Cu-ZSM-5) [89].

علاوة على ذلك ايضا لدراسة هذه المواضيع على نطاق واسع، فان هناك مساحة واسعة للبحث وظهرت مؤخرا نتائج مثيرة للاهتمام، على سبيل المثال تلك التي على المراحل المسؤولة عن الاستقرار الحراري العالي



شكل 5. الانتقاء التقابلي لتحفيز NO بواسطة NH<sub>3</sub> و O<sub>2</sub> باستخدام اكاسيد مخلوطة لها محتوى نحاس مختلف (مثل CuO wt%)، تم الحصول عليها بواسطة التحميص لمدة 14 ساعة عند درجة حرارة 923 K لطين انيوني من النوع الهيدروتلكيت Cu/Mg/Al hydrotalcite. ظروف التجربة هي: [89] GHSV=10000 h<sup>-1</sup>، O<sub>2</sub>.3.0%؛ NH<sub>3</sub>/ NO.1.25، 6000 ppm=NO.

للمحفزات Ni/Al و Ni/Mg/Al [69,90,91] او تلك التي تشير الى البلورة الفراغية المزدوجة stereospecific polymerization لأكسيد البروبلين على اكاسيد خليط Mg/Al، مع تكون البلورة، وبولمر الجزيئات الماكروية isotactic [92]. بالإشارة الى التطبيقات للمحفز الاساسي Mg/Al الذي نحصل عليه بتحميم الطين الانيوني، الذي له اهمية خاصة وهي امكانية استبدال القاعدة مثل الامونيا واملاح الامونيوم او الامينات، لاستخدامها في تطوير مواد محفزة صلبة صديقة للبيئة والتي يمكن فصلها واعدادتها تدويرها. توصل العلماء الى تطبيقات واحدة وجذابة في مجال الكيماويات الدقيقة او الوسيطة، التي لها علاقة بإنتاج الـ citronitril (يستخدم في العطور والمواد المعقمة وصناعة الصابون) [93]، و الـ chalcones و flavonoids (يدخلا في صناعة العقاقير الطبية) [94] وفينولات الالكيلية (اوكتان معزز و مواد عضوية وسيطة) [95].

الخصائص التكوينية والسطحية لهذه المحفزات درست بعناية، وامكانية تعديل نشاطها كدالة في قوة القاعدة اللازمة لكل تفاعل بواسطة اختيار مناسب لظروف التحضير، نسبة Mg/Al ودرجة حرارة



التحميص موضحة في المراجع [96-100]. على سبيل المثال مع زيادة نسبة Mg/Al، فإن الكمية الكلية للمواقع الأساسية تزداد، ولكن هذا فقط يحدث للمواقع في حدود  $9.0 \leq pK \leq 13.3$ ، في حين ان عدد المواقع الأساسية يقع في حدود  $13.3 \leq pK \leq 16.5$  يتناقص (هذا مطلوب على سبيل المثال في تكثيف البنزaldehaيد بواسطة ethyl bromoacetate) [96,98,100].

وأخيراً، يجب أن نشير إلى أن الطين أنيوني قد تكون مفيداً أيضاً في المركبات الأساسية precursors التي تدعم مواد Ziegler-Natta المحفزة لبلمرة الإيثيلين أو المواد الإضافية DESOx لـ محفز FCC [7,101,102]، والتي أظهرت استقرار عالي كذلك ظروف التفاعل القاسية، وخواص تحفيز ممتازة ومحفزات. علاوة على ذلك فإنها أيضاً نجحت في الاستخدام كمدعمات لانتقال أكاسيد المعادن لـ SCR في NO بواسطة NH<sub>3</sub>، كبديل ممكن لمدعمات أقل استقراراً مثل الكربون النشط [103]. ولهذا نستنتج في هذا الجزء من هذه الدراسة انه يتوجب علينا التركيز المرونة العالية والقوة التي يمتلكها الطين الانيونى كمواد اساسية precursors للمحفزات متعددة المكونات. يوجد نطاق واسع من التطبيقات وهناك المزيد الذي سوف يكتشف في المستقبل وفي مجالات غير متوقعة، نظراً لإمكانية تصميم محفزات لتفاعلات معينة و/أو ركائز substrates.



#### 4. الاعمدة الطينية Pillared clays

هذا الجزء يتعامل مع المواد التي لها تراكيب شبكية ثلاثية الابعاد حيث ان المواد التي نوقشت في الاجزاء السابقة كانت ثنائية الابعاد ذات تراكيب صفائحية او طبقية (الطين)، والمواد التي ناقشناها هنا لها تراكيب شبكية ثلاثية الابعاد مثل الزيوليت zeolites. في الواقع، الهدف الاساسي من عملية التدعيم استخدمت ولازالت تستخدم لإنتاج مواد جديدة وغير مكلفة، بخواص مطابقة للزيوليت (من حيث حجم الفتحة والشكل والحمضية وخواص الاكسدة الخ).

تعني كلمة Pillar في اللغة العمود المستخدم لتدعيم جزء من تركيب او بناء. الاعمدة الطينية Pillared (PILC's) clays، بالتالي هي مواد من مركبات نانوية بها فتحة كالأنابيب وذات بنية قاسية، وتشكل بناء ثلاثي الابعاد مع طبقات المضيف. الجملة cross-linked clay (CLC) استخدمت ايضا لتمييز عن مفهوم Pillared clays من حيث الروابط الكيميائية التي تتشكل بين الدعامة والاكسجين على سطح الطين [1]. الاعمدة الطينية هي مثال نموذجي للمواد المفصلة، لأنها من الممكن ان يتم تعديل بنيتها و/او تركيب اما في جزيئات المضيف او الضيف. يمكن ان تشكل كالبودرة او في شكل رصاصات مدعمة او افلام رقيقة بتثبيت تلقائي، او مشتتة في مصفوفات المواد الصلبة او السائلة. ولهذا، التحكم في عملية التدعيم هو طريقة واعدة للحصول على مواد صلبة بخصائص (i) مساحة سطح كبيرة (تصل الى 600  $m^2/g$ )، (ii) نطاق واسع من الخصائص (التركيب والبنية والكيمياء والمحفزات والانيون الخ)، و(iii) التحكم في البنية الداخلية، مع مواقع نشطة و/او اجزاء مختارة بحيث تناسب تطبيقات محددة او توفر بنية مضيئة للعمليات الكيميائية والفيزيائية.

على اساس ما ذكر اعلاه فانه من المؤكد ان الاعمدة الطينية مجال واسع وموضوع مهم يحتاج لوحدة ان يخصص له شبر منفصل. ولكن، بهدف اكمال رحلتنا في كيمياء الطين وتطبيقاتها، فان المواضيع الاساسية سوف تشرح باختصار، مع التركيز على العوامل التي يمكن ان تصمم او تحضر مواد خاصة. علاوة على ذلك تفاصيل اكثر و/او معلومات محددة على الاعمدة الطينية يمكن الحصول عليها من المراجع العلمية المتعلقة بالطين الكاتيوني (على سبيل المثال [111-104,3,1]) والطين الانيونيني [9].



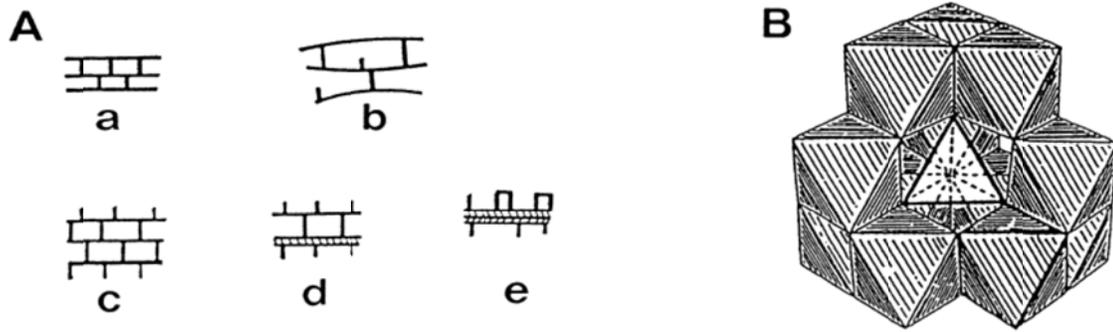
#### 1.4 اعمد الطين الكاتيوني Pillared cationic clays

عملية التدعيم يمكن ان تنجز باستخدام الطين ذو كثافة الشحنة السالبة المنخفضة نسبيا ومواد كيميائية بكثافة شحنة موجبة كبيرة. ولكن لعمل مسامات ميكروية microporosity والتي تطابق الزيوليت، فانه من الضروري ان يكون الحجم على الاقل 0.7 nm [1]. تحت ظروف هي (i) الاصناف المضافة موزعة بتجانس، (ii) صفائح الطين صلبة وغير منثنية، (iii) كل الصفائح مدعمة، و(iv) امتزاز جزيئات التدعيم على السطح الخارجي مهمة، يتولد نظام قنوات ثنائي الابعاد (غير مشابه للزيوليت حيث انه يظهر نظام قنوات ثلاثي الابعاد) (الشكل 6 (A)). الخواص النهائية للأعمدة الطينية يمكن ان تعدل بعناية من خلال اختيار المتغيرات المختلفة، مثل طبيعة الاعمدة، ونوع الطين، وطريقة التدعيم، والمعالجة الحرارية، الخ، ولهذا فإنها توفر طريقة لتصميم محفزات جديدة قوية ومرنة.

اصناف اعمدة مختلفة وعديدة متوفرة في البحوث العلمية: مركبات عضوية (alkylammonium) وكتيونات (bicyclic amine)، مركبات trischelates معدنية، مركبات عضوية معدنية، وكتيونات تجمعات معدنية، ومحاليل اكاسيد معدنية، و polyoxocations . الكثير من هذه الاصناف المستخدمة في التدعيم لها سلبيات، مثل التفاعلية المنخفضة او قصر الاستقرار الحراري. يعتبر الـ Polyoxocations الاكثر استخداما في التدعيم [1]. الكثير من Polyoxocations المختلفة مثل (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, ) Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti و حديثا Cu و Ga) اشير اليها في البحوث العلمية وبراءات الاختراعات كذلك هناك بحوث نشرت حول تحضير الطين المدعم بالمعدن المتعدد [1,3,109-114]. ولكن فقط Al-polyoxocation هو التركيب الكيميائي والبنية والشحنة المعرفة جيدا، حيث ان ايون Keggin  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^7$  معرف في الشكل 6(B).

تركيب هذا الايون عرف بواسطة  $^{27}Al$  NMR [115] ويحتوي على  $Al^{3+}$  مركزي، واحداثيات رباعية الاسطح مع اربع ذرات اكسجين، كل ذرة متصلة بثلاثة حواف تتشارك مع Al-octahedra،  $AlO(OH)_4(H_2O)$ . ولكن الكاتيونات  $Al_{13}$  متحللة مائيا بشكل جزئي بواسطة الماء الموجود في الطين، ولهذا بطريقة احصائية افترض ان قيمة الشحنة حوالي  $4^+$  على الاعمدة، مع زيادة في كثافة الاعمدة في الطين [1,3,110]. ومن جهة اخرى، وبالبدا بطين مفرد، وتحكم في التحميمص يمكن ان يستخدم في تحضير سلسلة من العينات بقدرة التبادل الكاتيوني في المدى من المواد الخام ونزولا حتى صفر [110,116].

تحضير اعمدة الطين الكاتيوني يحتوي على تفاعل مائي يمكن ان يتم في محلول او في الفراغات البينية في الطين



الشكل 6. مخطط توضيحي لـ (A) الاعمدة الطينية المتوقعة [1]: (a) المثالية، (b) بصفائح منحنية، (c) بأعمدة على السطح الخارجي، (d) اعمدة غير كاملة، (B)  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^7$  وايون Keggin [1].

(السابق يسمح بتحكم افضل في طبيعة الكاتيونات المتعددة). عندما يحدث تفاعل التحلل المائي في المحلول، عدة طرق من الممكن ان تستخدم: (i) اضافة الكربونات (Na, Mg, Zn, etc) الى محلول  $AlCl_3$ ، (ii) اضافة هيدروكسيد فلزات قلوية (تستخدم بكثرة)، (iii) تحلل الالومنيوم المعدني في  $HCl$  و/او  $AlCl_3$  (هذه الطريقة تستخدم لإنتاج مركبات كيميائية *Chlorydrol* و *Rehei* تجارية)، و(iv) التحلل الكهربائي لمحلول بتركيز 1 M من  $AlCl_3$  [1,3]. مقدار اصناف  $Al_{13}$  تعتمد ليس فقط على طريقة التحضير ولكن ايضا على تراكيزها الابتدائية، ودرجة التحلل المائي (أي نسبة  $OH/Al$ )، ودرجة حرارة التفاعل. على سبيل المثال نسب  $OH/Al$  تتراوح بين 2.0 و 2.2 وجدت انها الافضل في البحوث العلمية [117].

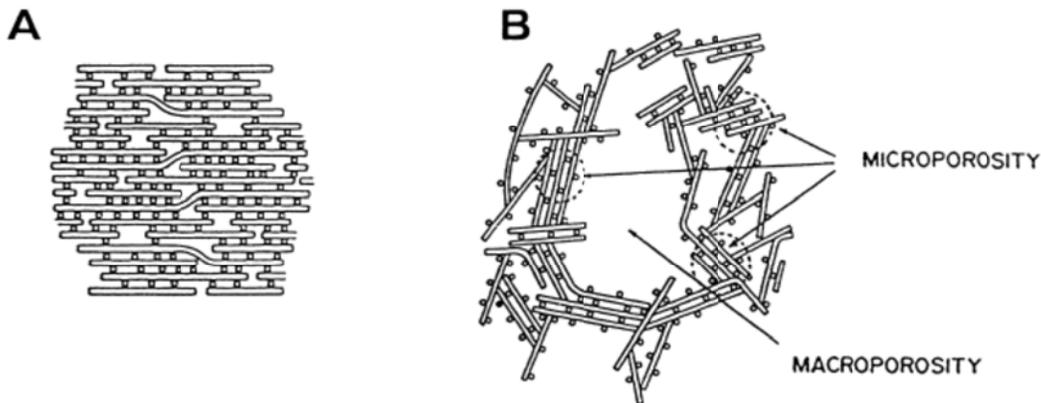
عوامل اخرى عديدة، مثل طبيعة الطين، يمكن ان تؤثر على تفاعل الاعمدة. على سبيل المثال يستخدم vermiculites ذو الشحنة العالية، و polyoxocations غير مستقرين ويمكن ان يتحللا مائيا بالكامل ليعطيا بنية من النوع gibbsite، في حين ان المسافات البينية المنتظمة للأعمدة ايضا وجدت في الطين الذي تغيرت فيه الشحنة بشكل كبير من مسافة بينية الى اخرى، نتيجة لقدرة الـ oxocations على اتخاذ شحنة متغير من خلال التحلل المائي [106]. اضافة الى ذلك، الطين ذو الاستبدال المتماثل شكلا في طبقات رباعية الاسطح tetrahedral (beidellite) او ايونات  $F^-$  في الطبقات ثنائية الاسطح octahedral (fluorhectorite) من الطين المترابط cross-linked clays، نظرا لتكون روابط كيميائية بين الاعمدة والاكسجين على السطح [1].



كذلك متوسط حجم جسيمات الطين لها تأثير كبير على عملية التدعيم. Montmorillonites، التي تعرض شكل الكيكة وجسيمات كبيرة نسبيا، تعطي زيادة في الاعمدة الطينية المنظمة بمسافات بينية تصل الى 1.8 nm، وهذا بسبب ترتيب الصفائح المواجهة لبعضها البعض (الشكل 7(A)). وبالمقابل hectorite ومشتقاته المتكونة بالـ synthetic تشبه اللابونيت laponite، والذي له شكل شرائح الخشب وجسيمات صغيرة جدا، من مواد امورفس تعرف باسم الطين ذو الطبقات الرقيقة delaminated clays، حيث ان الجسيمات مكونة من طبقات قليلة في تكتلات مواجهة لبعضها البعض وترتبط بانتظام مع حافة مميزة بارتباطات حافة لوجه وحافة لحافة (الشكل 7(B)) [1,3,106].

هذه الاختلافات تؤدي الى وجود مسامات ميكروية لأعمدة الطين، بالعكس لاتحاد المسامات الميكروية والماكروية للطين ذو الطبقات الرقيقة. ومن الجدير ذكره ان تأثيرات شبيهة لوحظت كدالة في طريقة التجفيف المستخدمة. بنية المسامات عادة صغيرة ومنتظمة في حالة التجفيف في الهواء او نواتج التجفيف بالرش من نواتج التجفيف بالتجميد، بغض النظر عن مادة التدعيم المستخدمة، نظرا لطول فترة الاتصال مع الماء السائل في الطريقة الاولى والثانية للتجفيف [106].

وفي النهاية فان عملية التحميص تلعب دورا اساسيا. ثلاثة حالات يمكن ان تحدث: (i) وجود الـ oxocations من الطين (بدون اعمدة)، (ii) تراجع الـ oxocations اثناء التحميص يعطي زيادة في هيدروكسيد الالومنيوم للطبقات (d=1.4nm)، (iii) في حالة الاعمدة الحقيقية، فان الـ oxocations يجف عند 573 K و dehydroxylate بين درجتي حرارة 573 K و 673 K. عند درجات حرارة عالية، تتحول الاعمدة تدريجيا، ولكن الطين يحافظ على المسافات البينية عند حوالي 1.9 nm.



الشكل 7. نماذج للطبقات المرتبطة بـ (A) الاعمدة الطينية و (B) للطين ذو الطبقات الرقيقة التي تحتوي polyoxocations الالومنيوم (الدوائر المفتوحة) [106,107].



في حين انه عند درجة حرارة، بالاعتماد على المكونات، فان الطين يتحلل. استقرار الاعمدة الطينية كدالة في درجة حرارة التخميص يعتمد على اما طبيعة الطين او تراكيب الاعمدة. على سبيل المثال، الزيادة في الاستقرار يمكن ان تنجز باستخدام خليط polyoxocations او بتطعيمها بكميات صغير من عناصر اخرى [1,3,109-114]. علاوة على ذلك فان التخميص يولد بروتونات، يمكن ان تعمل على تحليل مائي للكاتيونات في الصفائح الثمانية الاسطح بفقد الالومنيوم.

هذا التدمير الذاتي مهم جدا للطين الحمضي، تجعل الصفائح هشة وتقلل درجة حرارة dehydroxylation، ولكن يمكن تجنبها بواسطة التخميص في جو يحتوي على  $NH_3$  [110,118]. ولكن في الاعمدة الطينية المحمصة على درجة حرارة اعلى من 673 K، فان حمضية لويس Lewis تصبح المسيطرة، في حين ان نسبة مواقع Lewis/Brønsted تعتمد بشكل اساسي على نوع الطين. نسبة Lewis/Brønsted عالية في لابونيت ذو طبقات رقيقة هو مؤشر على التغطية بالالومنيوم، بينما حمضية اعمدة beidellite قريبة من المسامات العريضة في الزيوليت مثل HY [1]. بالاعتماد على ما ذكر اعلاه، فانه من الواضح ان الاعمدة الطينية لها اهمية كبيرة في تطبيقات التحفيز.

هناك بصفة عامة نشاط اقل من الطين الابتدائي في التفاعلات التي تصل الى درجة حرارة 523 K، مع انه من الممكن ان تكون تعيد نشاطها بسهولة نسبيا [11,116]. ولكن، الدراسات التي اجريت على الاعمدة الطينية كانت في الاغلب في منطقة التفاعلات عند درجات حرارة عالية، بالتحديد للتفاعلات المثالية ذات الاهتمام الكبير في مجال صناعة التكرير، نظرا لاستقرارها الحراري الكبير واستقرارها ال hydrothermal [109-111]. نستنتج من هذه المراجعة المختصرة لأعمدة الطين الكاتيوني ان هناك تطبيقين نرغب في توضيحهما من وجهة نظرنا لاننا نعتقد بان يكون لهما تطبيقات مستقبلية: التكوين (synthesis) في ظروف عملية بسيطة لمركبات كيميائية دقيقة و ال SCR ل NO.

امثلة مهمة لفئة التفاعل الاولى وجدت في المراجع [29,109-111]، من بين هذه التطبيقات، والتي لها اهمية خاصة هو تكوين (synthesis) الديورين durene، المادة الخام التي تنتج pyromellitic anhydride، والبوليمرات المقامة للحرارة [119,120]. وبخصوص تفاعلات الفئة الثانية، فانه من المهم ملاحظة الفرق في الاعمدة الطينية (المحتوية على Zr, Cr, Fe, Al او Ti) والتي تم دراستها وتبين انها واعدة كفئة جديدة لمحفزات لتطبيقات SCR، نظرا لنشاطها العالي ومقاومتها لإجهاد السموم [121]. علاوة على ذلك في بحث علمي جديد [122] افيد بان الاعمدة الطينية مفيدة كداعمة للتحفيز في هذا التفاعل من خلال المقارنة مع المحفزات المحتوية على النحاس، وقد تبين ان الاعمدة الطينية التي



تحتوي على 3% من النحاس، والتي ادخلت بواسطة التبادل الايوني تسمح بالعمل في نطاق واسع من درجات الحرارة، نظرا لتقليل معدل استهلاك الامونيا.

#### 2.4 اعمدة الطين الانيونية Pillared anionic clays

لتحضير اعمدة طينية انيونية يتطلب ان تتوفر انيونات كثيرة بشحنة عالية لان الشحنة في الفراغات البينية يجب ان تكون سالبة. انيونات كبيرة تمنح توسع كبير في المسافات البينية، بينما شحنة كبيرة تقلل تعداد الطبقات البينية، وهذا يزود بالوصول الى سطح الطبقات البينية للأصناف المضافة [9]. ويجب ان نوضح انه بالرغم من اختلاف الانيونات يمكن ان تستخدم كماد للأعمدة (على سبيل المثال الانيونات العضوية [131-128,44] او المركبات المعدنية [134-132])، اهتمت البحوث العلمية فقط بالزيادة في المسافة الاصلية المتصلة بالقاعدة، بدون أي بيانات عن مساحة السطح والمسامية، أي على وجود الفراغات الحرة والسهل الوصول لها في مناطق المسافات البينية. بوضوح، هذا لا يعني ان هذه المركبات اقل اهمية من الناحية العلمية والصناعية، لكن تسميات مختلفة (مثل اقحام intercalated او استبدال substituted) قد يكون افضل لتجنب سوء الفهم.

اعمدة الطين الانيونية تصنف بطرق متعددة، على سبيل المثال بالاعتماد على نوع العمدة الانيونية الموجودة (الجدول 7): (i) isopolyanions (او isopolyoxometalates)، و(ii) heteropolyanions (او heteropolyoxometalates) ببنية Keggin، و(iii) حديدي (ferro) او ferricyanides. ويجب ملاحظة انه على الرغم من ذلك ان الشحنة السالبة منخفضة (انظر لاحقا)، يحتوي الطين الانيونى على الحديد (ferro) او ferricyanides وكذلك يمكن اعتبارها على انها اعمدة طينية، لان متطلبات زيادة المسافة البينية d، ومساحة السطح، وسهولة الوصول الى الطبقات البينية يمكن ان يتحقق.



قيم المسافات  $d_{001}$  ومساحة السطح لبعض اعمدة الطين الاينيوني [123-127].

Anionic clay	Pillaring agent	$d_{001}$ spacing (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
Zn/Al	V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> <sup>6-</sup>	1.19–1.23	169
Li/Al	V <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>4-</sup>	0.95	—
Mg/Al	Mo <sub>7</sub> O <sub>26</sub> <sup>6-</sup>	1.22	71
Zn/Al	$\alpha$ -(H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sup>6-</sup>	1.46	63
Zn/Al	$\alpha$ -(SiV <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ) <sup>7-</sup>	1.46	155
Mg/Al	PV <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> <sup>9-</sup>	1.20	136
Mg/Al	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	1.10	246
Mg/Al	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	1.10	235

تحضير الاعمدة الطينية الاينيونية ليس سهلا للأسباب التالية:

1. التبادل في الطين الاينيوني اكثر صعوبة من انواع الطين smectite، لان كثافة الشحنة فيه عالية او عدد الشحنات لكل وحدة مساحة سطحية (كبيرا او يساوي  $4e^-/nm^2$  بدلا من  $1e^-/nm^2$ ). كثافة الشحنة العالية تولد قوة كهروستاتيكية قوية بين صفائح البروسيت (brucite) والانيونات، مما ينتج عنه حشو الطبقات البينية بالانيونات نفسها، بالأخص عندما تكون شحنتها في المدى 1- إلى 3- [17,126].
2. التحلل المائي للأعمدة الاينيونية يمكن ان يحدث بواسطة الطين الاينيوني، كدالة في طبيعة الانيونات المتوفرة في صفائح البروسيت .
3. الطين الاينيوني يمكن ان يتحلل في ظروف التحفيز، التي اختيرت على اساس استقرار مواد التدعيم.
4. التكرين الكامل مع الانيونات الداعمة، مما يعطي ارتفاع في الحالات المخلوطة، نظرا لانجذابها للصفائح الكاتيونات الموجبة.
5. بنية الطين الاينيوني مستقرة فقط عند درجات حرارة منخفضة.



جميع العوامل المذكورة أعلاه تقيد اختيار الطين أنيوني الابتدائي، ومواد الاعمدة، وظروف التحضير ومجال التطبيق. يمكن تحضير الاعمدة الطينية الانيونية بأساليب مختلفة: (i) تبادل الانيونات غير العضوية، و(ii) تبادل الانيونات العضوية، و(iii) اعادة البنية، و(iv) الترسيب المشترك المباشر [9]. في بعض الحالات، تم الجمع بين هذه الأساليب من أجل الحصول على مزيد التبلور وترتيب المراحل. على سبيل المثال، استخدم الباحثين Dimotakis و Pinnavaia [58] اعادة البنية لـ meixnerite، التي أجريت في وجود الجلوسرين كعامل تضخيم، لإنتاج الطين الأنونيوني يحتوي على سلسلة طويلة من الأنيونات العضوية (على سبيل المثال، adipate و toluenesulfonate)، والذي بعد ذلك تم استبداله مع polyanions. وقد تم تحضير الـ Meixnerite بواسطة تحميص مواد precursor لـ Mg/Al عند درجة حرارة 773 K لمدة 3 ساعات ومن ثم خضع لعملية تحويله الى طين slurring والناتج خلط مع اكسيد في ماء منزوع الغاز (degassed water) عند درجة حرارة 298 K تحت جو من النيتروجين. اعمدة الطين الانيونية الناتجة باستخدام هذه الطريقة تعتبر الافضل في انها تعطي ناتج مرتب ومتبلور من الناتج بالطرق الاخرى.

تم تحضير اعمدة الطين الانيونية بهدف انشاء شبكات جديدة مفيدة للامتزاز الانتقائي او كمحفز. في مجال التحفيز، فقد تم التحضير من اجل تحقيق الأهداف التالية: (i) للحصول على مادة كيميائية بشكل انتقائي، وكهروكيميائية أو محفز ضوئي، (ii) لتحقيق الاستقرار في المحفزات المتجانسة أو biomimetic من أجل زيادة فترة حياتها والسماح باستعادة سهلة لها وإعادة تدويرها، أو (iii) لتحضير محفزات داعمة بتراكيز المرحلة الفعالة ونشاطات اعلى من تلك التي تم الحصول عليها بواسطة الدعم التقليدي. بصفة عامة، تم دراسة اعمدة الطين الانيونية عند درجات حرارة منخفضة، ولكن بعض التطبيقات تمت عند درجات حرارة حدث عندها خلل في الاستقرار، وعليه فان اعمدة الطين الانيونية تعتبر طريق بديل لتحضير خليط اكاسيد متجانس [9].

وخلافا للطين الأنونيوني، هناك معلومات قليلة في المراجع العلمية والدوريات على التطور الحراري لأعمدة الطين الانيونية، وعلاوة على ذلك، فإن النتائج التي نشرت ليست دائما متفقة ولها اكثر من تفسير و/او فرضية وضعت لها، ومن المحتمل ان يكون هذا بسبب التقنيات المختلفة المستخدمة او التشخيصات الغير كافية التي جرت. ومن بين الانواع المختلفة لأعمدة الطين الانيونية حتى الان فان تلك التي تحتوي على iso و heteropolyanions تم دراستها. على سبيل المثال، تم الافادة بان الفراغ بين الطبقات يوفر بنية تفاعلية لـ oxovanadates، وهذا بعد معالجة حرارية خفيفة عند درجة حرارة اكبر من 433 K



كونت في البداية سلسلة مشابهة لأصناف metavanadate وبعد ذلك عند درجات حرارة عالية تكون vanadates و اكاسيد، في حين ان الـ oxovanadates المدعم على الومينا كان مستقرا حتى درجة حرارة بلغت 723 K [127135].

بالمثل، فان الـ heteropolyanions الموجود في اعمدة الطين الانيونى تحللت في درجات حرارة اقل بكثير من تلك التي تشابه الاملاح بـ counterions كبيرة، وهذا من المحتمل انه يعود الى تفاعل الاكاسيد المخلوطة والتي حصلنا عليها من dehydroxylation في صفائح البيروكيت مع ايونات Keggin [136,137]. ومن جهة اخرى، يبدو انه من المؤكد ان الاستقرار الحراري للانيونات مثل phthalocyaninetetrasulfonates و porphyrinetetrasulfonates او المركبات المعدنية لم تعدل كثيرا بإقحامها في الطين الانيونى وهذه المركبات يمكن ان تستخدم فقط عند درجات حرارة منخفضة ( $\leq 333$  K).

على اساس الاعتبارات المذكورة اعلاه فانه من المؤكد ان اعمدة الطين الانيونى يمكن ان يكون لها تطبيقات عند درجة حرارة منخفضة فقط. علاوة على ذلك فانه في الوقت الحاضر تجرى دراسات على نطاق المختبر. تم دراسة اعمدة طين انيونى تحتوي على iso أو heteropolyanions في تفاعلات photoxidation، افادت بزيادة كبيرة في النشاط، بالرغم من تشتت الجسيمات المضيفة [125,137]. ولهذا، التحقق من العمليات الكيميائية الضوئية لشكل محدد بواسطة التحكم في حجم المسام بين الاعمدة، يمكن ان تفترض مثل الزيوليت. اجريت دراسات على قدرة مركبات HT على الاندماج مع الاصناف الانيونية والمحافظة على سلوكها الكيميائي الضوئي لمركبات الريثينيوم [138].

في النهاية، نحب ان نوضح النتائج الهامة التي حصلنا عليها باستخدام phthalocyanins المقحم في الطين الانيونى في معالجة وتنقية مياه الصرف الصحي عند درجة حرارة الغرفة. وجد زيادة في كلا من النشاط والاستقرار مع امكانية استرجاع المحفز بعملية الفلترة [133,139].

## تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

17-10-2010