

## تحضير ودراسة الخواص الحمضية السطحية واختبار الفعالية الحفzierة

### للحفازات $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$

د. مصر العكلة

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة إدلب

#### الملخص:

حضر الحفاز  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  بالمزج الميكانيكي لهلام الألومنيا، المحضر بإضافة محلول الأمونيا إلى محلول مولي من نترات الألمنيوم ( $\text{pH}=6$ )، مع محلول من نترات الكادميوم ( $\text{pH}=6$ )، ليحقق النسب  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  من  $1.0/0.05$  إلى  $0.05/1.0$ ، ثم جفف الناتج في فرن تجفيف عند الدرجة  $120^\circ\text{C}$ ، كلست الجملة المحضرة عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$ .

حدّدت الحمضية السطحية الكلية للعينات بطريقة المعابر الكمونية لمعقل الحفازات في الأسيتونترييل بواسطة محلول  $0.005\text{M}$  من نظامي بوتيل أمين في الأسيتونترييل، وكانت المراكز الحمضية الموجودة على الألومنيا النقية وعلى العينتين AC6, AC7 قوية، في حين كانت المراكز الحمضية الموجودة على باقي العينات قوية جداً، كما أوضحت دراسة أطیاف IR للبیریدین الممتاز على سطح الحفازات المحضرة وجود المراكز الحمضية براونشتيد ولويس.

اختبرت الفعالية الحفzierة للحفازات المحضرة في تفاعل نزع ماء الإيزوبروبانول فكان البروبن هو الناتج الوحيد وبانتقائية 100% على العينات AC1, AC2, AC3.

#### الكلمات المفتاحية:

الفعالية الحفzierة، الحمضية السطحية، أكسيد الألمنيوم، أكسيد الكادميوم.

## Preparation and study of the surface Acidic properties and testing of the Catalytic Activity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ Catalysts

Mudar Alokla

Department of Chemistry, Faculty of Science, Idlib University  
Researcher

### Abstract:

The  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  catalyst was prepared by mechanically bonding alumina gel, prepared by adding ammonia to a molar solution of aluminum nitrate ( $\text{pH} = 6$ ), with the addition of cadmium nitrate ( $\text{pH} = 6$ ), to achieve an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  ratio of 0.05/1.0 to 1.0/0.05. The resulting product was then dried in a drying oven at  $120^\circ\text{C}$ , and the prepared solution was calcined at  $500^\circ\text{C}$ . The overall surface preparation of the specimens was regulated by the potential regeneration method of the catalyst suspension in acetonitrile using 0.005M butylamine in acetonitrile. The surface of the specimens prepared on alumina exhibited strong leaching and leaching properties of AC6 and AC7, while the remaining specimens exhibited very strong leaching properties, as demonstrated by the IR spectra of pyridine adsorbed on the prepared catalysts using a Brønsted-Lewis brush. The catalytic activity of the prepared phosphates was tested in the decarboxylation reaction of isopropanol and propane, resulting in the only product with 100% selectivity over AC1, AC2, and AC3.

### Keywords:

Catalytic activity, acidic surfactants, aluminum oxide, cadmium oxide.

## - 1 - مقدمة:

يهتمُ الباحثون في الوقت الحاضر بإيجاد طائق جديدة لتحضير الحفازات ودراسة تأثير ذلك على خواصها الحفزية وخصوصاً حفازات الأكسيد والأكسيد المشتركة لأنها تتمتع بفعالية حفزية عالية للعديد من التفاعلات الحفزية الصناعية مثل تفاعلات التكسير والهدرجة ونزع الهيدروجين والتكرير وتفاعلات البلمرة والتماكب والتماثر ... الخ.

حضر المرسي ورفاقه [1] الحفازات النانوية  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  المدعى بكربوкси متيل السيلولوز جفف بمجفف هوائي تحت ضغط مخفف عند الدرجة  $110^\circ\text{C}$  لمدة 4hrs، وأخيراً المعالجة الحرارية بالتكليس في الهواء الجاف، اختبرت فعالية الحفازات الناتجة في تفاعل تحول الإيزوبروبانول إلى إيتلن و-2-بوتן ، ووجدوا أنَّ الحفاز المعالج عند الدرجة  $250^\circ\text{C}$  والمدعى ب CMC كان أكثر فعالية، وعززا اختلاف الفعالية إلى الاختلاف في البنية السطحية للعينات المحضرة للفازين، حيث إذ كان انتشار  $\text{Cd}^{2+}$  الفعالة سطحياً على سطح الحفاز المدعى منه على سطح الحفاز الغير مدعى.

استعملت الحفازات  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  16wt% لتحويل الأغوان والفينولات والثيولات إلى الأسيتات الموافقة بمعالجتها ببلماء حمض الخل، حيث تحولت كلها إلى الأسيتات الموافقة بانتقائية عالية ومحدود كبير (99% - 85%) بدون وجود أي دليل على تشكيل نواتج ثانوية [2].

وقد اختبر جناني ورفاقه [3] الفعالية والحركية الحفزية الضوئية لتفكك صباغ أزرق المتلين على الحفاز  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  المحضر بطريقة الانتشار الحراري والمعالج حرارياً عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$  بتقنية التحليل الوزني الحراري عند درجات حرارة وتركيز مختلفة، فوجدوا أنَّ حركية التفاعل من المرتبة الأولى وبطاقة تشيطية بين 139-200  $\text{kJ/mol}$ ، وكان قد أعطى فعالية وانتقائية عند درجة حرارة  $200^\circ\text{C}$ .

يؤدي تحمل الكادميوم على الألومنيا إلى تناقص المساحة السطحية ويمكن أن يعزى ذلك إلى التغطية الجزئية للمسامات الضيقية للألومنيا بالكادميوم [4]، حيث إن سطح الألومنيا يمتلك موقع حمضي قوي من نوع لويس وعند تحمل الكادميوم تزداد الحموضة الكلية وكما قدمت موقع حمضي قوي ومتوسطة القوة ويعتقد أنها من نوع براونشتيد، ومن ثم فإنه يمكن أن نستنتج أنَّ الموقع الحمضي القوي على الكادميوم حفظت

تحول الإيتان إلى  $\text{CO}_x$  بينما الموضع الحمضي المتوسط الناتجة عن التحميل حفّزت تحول الإيتان إلى اتيلن [5].

كما أثبتت دراسة أجراها جناني ورفاقه [3, 6] أن انتقائية حفاز الكادميوم الومينا تجاه تفاعل التفكك الضوئي لصباغ MB عند pH منخفض نسبياً ( $\text{pH}=3.9$ ), كما وأظهر الحفاز فعالية عالية في تثبيط نمو الجراثيم سلبية الغرام وإيجابية الغرام.

بيّنت دراسة امتزار البريدين على  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7] بأن سطح  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  يحوي فقط موقع لويس الحمضي على الرغم من وجود بعض الأدلة على وجود حمضية براونشتد إلا أنها ليست قوية بشكل كافٍ لبرتة البريدين ويتوقع أن تكون حمضية براونشتد هذه غير فعالة حفزيّاً في أغلب التفاعلات الصناعية وهي لم تكشف في أطياف IR.

## 2- هدف البحث وأهميته:

تعد الأكسيد المشتركة من الحفازات الهامة لكثير من التفاعلات الحفزية وتظهر انتقائية وفعالية عاليتين في تفاعلات التكسير والهدرجة ونزع الهيدروجين والتكرير وتفاعلات البلمرة والتماكب والألكلة والتماشر... إلخ، حيث تؤثر هذه الحفازات تأثيراً كبيراً في سرعة التفاعلات الكيميائية وتغير من آليتها وتختفي طاقتها التنشيطية وهذا يخفّف من تكاليف الإنتاج للصناعات الكيميائية بشكل كبير إضافة إلى توجيه التفاعلات في الاتجاه المرغوب، وحيث أن الدراسات التي قامت على الجملة  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  تناولت تراكيب معينة، لذا يهتم هذا البحث بتحضير عينات مختلفة من الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  بطريقة المزج الميكانيكي لهلام الألومنيا المرسب بالأمونيا ونترات الكادميوم  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، وتحديد الحموضية السطحية كماً ونوعاً، وكذلك اختبار الفعالية الحفزية للجملة باختيار تفاعل نموذجي وهو تحول الإيزوبروبانول.

## 3- العمل التجاري:

### 3-1- تحضير الحفازات:

أخذت كميات مناسبة من نترات الألمنيوم (Riedel-deHaën, Germany)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (وفق التركيز المطلوب) وحلت بأقل كمية ممكنة من الماء المقطر وبعد انحلالها بشكل تام أضيفت الأمونيا حتى  $\text{pH}=6$  واستمر تحريك هلام الألومنيا لمدة

1hrs بخلاط ميكانيكي كهربائي. رشح الراسب على قمع بوختر تحت ضغط مخفف وغسل بالماء المقطر لمدة أسبوع للتخلص من أكبر قدر ممكن من شاردة النترات. حضر محلول نترات الكادميوم  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HIMEDIA)، وذلك بحل كميات مناسبة منها (وفق التركيز المطلوب) بأقل كمية من الماء المقطر وسخنـت عند الدرجة  $45^\circ\text{C}$  وبعد انحلالها بشكل تام أضيف إليها الأمونيا حتى أصبح  $\text{pH}=6$ . مزج هلام الألومينا المغسول مع محلول نترات الكادميوم لمدة 4hrs بخلاط ميكانيكي كهربائي، ثم جفف الناتج عند الدرجة  $120^\circ\text{C}$  حتى ثبات الوزن. حضرـت التراكيب التالية من جملة  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$

$\text{AC1}(0.05:1)$ ,  $\text{AC2}(0.25:1)$ ,  $\text{AC3}(0.5:1)$ ,  $\text{AC4}(1:1)$ ,  $\text{AC5}(1:0.5)$ ,  
 $\text{AC6}(1:0.25)$ ,  $\text{AC7}(1:0.05)$

حيث تشير A إلى الألومينا و C إلى الكادميوم والتراكيز مأخوذه بواحدة (mol/l). كلست العينات المحضـرة عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$  وبمعدل تسخين  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، وعند بلوغ درجة حرارة المعالجة المطلوبة استمر التسخين لمدة 4hrs. بعدئـذ وزنت نواتج التكليس ووضعت في زجاجة مصنفة مغلقة بإحكام.

### 3-2- التقنية المستخدمة:

حددت الحمضية السطحية الكلية للحفازات المحضـرة بطريقة المعايرة الكمونية [8,9] كالتالي: توضع كمية معينة من الحفاز (0.2g) في 20ml أسيتونتريـل ويحرك المزيج لمدة 3hrs، بعدئـذ يعاير المعلق بمحلول 0.005M نظامي بوتيل أمين في الأسيتونتريـل بمعدل تدفق 0.05ml/min. وتقاس تغيرات كمـون المسـرى بواسـطة مقـيـاس pH رقمـي نوع (Inolab, WTW) باستخدام مـسـرى كالومـيل قـيـاسـي، وحدـدت نوعـية المـراكـزـ الحـمـضـيةـ السـطـحـيةـ،ـ لوـيسـ وـبرـاـونـشـتـيدـ،ـ منـ أـطـيـافـ IRـ لـلـبـيرـيـدـينـ المـمـتـزـ علىـ الحـفـازـ بواسـطةـ جـهـازـ بـرـيطـانـيـ الصـنـعـ منـ نوعـ BRUKERـ مـوـدـيلـ 22ـ .

اختبرـتـ الفـعـالـيـةـ الحـفـزـيـةـ لـلـحـفـازـاتـ المـحـضـرـةـ بواسـطةـ جـمـلةـ حـفـزـيـةـ دقـيقـةـ نـبـضـيـةـ Pulse microcatalytic system. تتأـلـفـ الجـمـلةـ عمـومـاـ منـ جـهـازـ كـرـومـاتـوـغـرـافـيـ غـازـيـ FIDـ [10]ـ،ـ نـموـذـجـ 300ـ Girdel chromatograph Seriesـ مـزوـدـ بـكاـشـفـ تـشـردـ اللـهـبـ موـصـولـ معـ المـفـاعـلـ الحـفـزـيـ،ـ ويـحتـويـ جـهـازـ الـكـرـومـاتـوـغـرـافـيـ عـلـىـ عـمـودـ تـحلـيـلـيـ منـاسـبـ

لتحول الأغوال، حيث يملئ العمود بالبولي سورب وتحمّل عليه مادة بولي إتيلين غليكول أديابتك PEGA.

#### 4- النتائج والمناقشة:

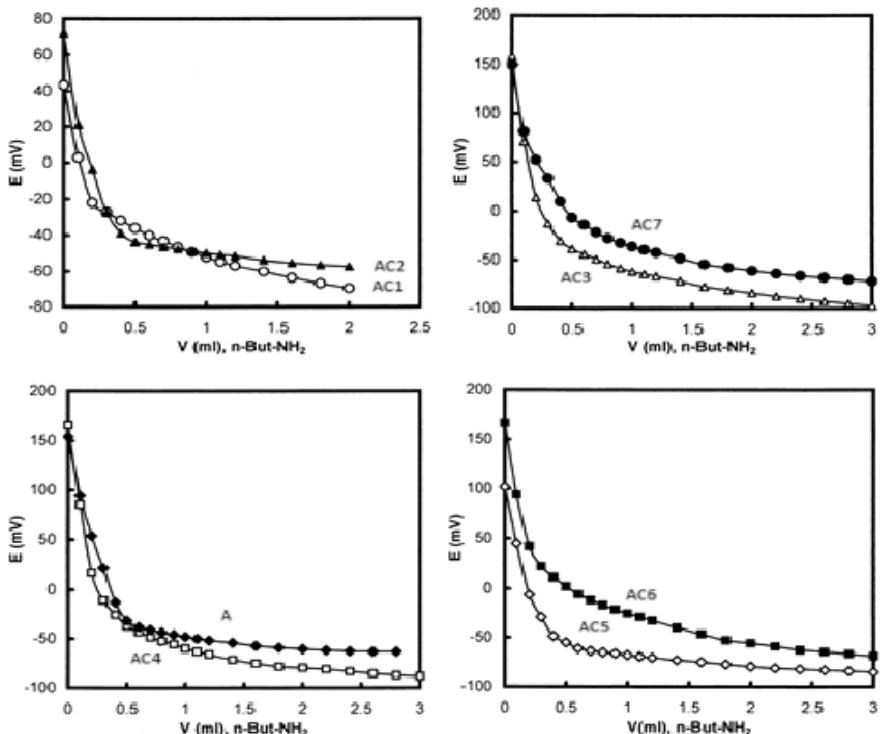
##### 4-1- تحديد الكمية الحمضية السطحية:

تتعدد قوة المراكز الحمضية للحفازات الصلبة باستعمال مشعرات خاصة مناسبة (مشعرات هاميت) في الأوساط اللامائية مثل البنزن الجاف والأسيتونتريل والهكسان الحلقي، وتعين كميتهما بطريقة المعايرة بالأمينات [11]. استعملت في الآونة الأخيرة المعايرة الكمونية ل明珠 الحفازات في الأسيتونتريل بواسطة محلول قياسي من نظامي بوتيل أمين في الأسيتونتريل لمعرفة كمية الحمضية السطحية الكلية، حيث يكون كمون المسري تابعاً لكمية الأمين من أجل  $1\text{ g}$  صلب [12,13]. يعد بوتيل أمين أساساً قوياً ومن ثم فإنه يمتز على المراكز الحمضية مختلفة القوة، أي إن كمية بوتيل أمين تغير كمية الحمضية السطحية الكلية للصلب (برونشتيد ولويس) دون التفريق بينهما، حيث أن كلا المراكز المتقبلة للأرواج الإلكترونية والمانحة للبروتونات على السطح ستتفاعل مع الزوج الإلكتروني للأمين  $\equiv \text{N}-$  لتشكيل رابطة تسандية [8, 9, 12, 13].

أقترح عند إجراء المعايرة الكمونية بواسطة  $\text{N}$ -بوتيل أمين في الأسيتونتريل أن كمون المسري الأولى ( $E_i$ , mV) يدل على المراكز الحمضية الأعلى قوة، وأن القيمة الناتجة عند بلوغ الهضبة في منحني المعايرة، رسم  $E$  بدلالة حجم الأمين المضاف، تدل على عدد المراكز الحمضية الكلية والتي تحسب بوحدة  $\text{mmol/g}$  [9, 12]. يمكن تصنيف قوة المراكز الحمضية تبعاً لقيم  $E_i$  كما يلي: المراكز الحمضية القوية جداً عندما  $E_i > 100 \text{ mV}$ ، المراكز الحمضية القوية عندما  $0 < E_i < 100 \text{ mV}$ ، والمراكز الحمضية الضعيفة عندما  $-E_i < 100 \text{ mV}$ .

حددت الحمضية السطحية الكلية للعينات المحضرة بطريقة المعايرة الكمونية ل明珠 الحفازات في الأسيتونتريل بواسطة محلول  $0.005\text{M}$  من نظامي بوتيل أمين في الأسيتونتريل. يبين الشكل (1) منحنيات المعايرة الكمونية لهذه العينات، ويلاحظ وجود

هضبة واضحة في جميع المنحنيات ومنها تحسب كمية الحمضية السطحية الكلية، ويبيّن الجدول (1) حمضية العينات المدرستة.



الشكل (1) يبيّن منحنيات المعايرة الكمونية ( $E-V_{\text{base}}$ ) لتحديد الحمضية السطحية الكلية للعينات المحضرّة من جملة الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$

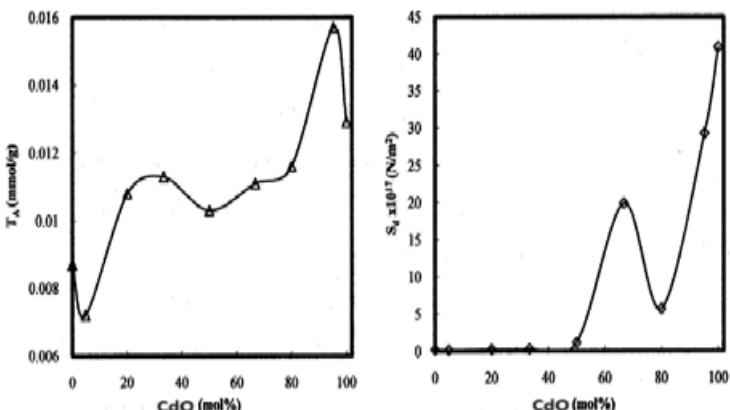
يتضح من هذه المنحنيات والجدول (1) ووفقاً لقيم كمّون المسرى الأولى ( $E_i$ ,  $m\text{V}$ ) أنّ المراكز الحمضية الموجودة على الألومينا النقيّة وعلى العينتين AC6, AC7 تكون قويّة، في حين تكون المراكز الحمضية الموجودة على باقي العينات قويّة جداً.

الجدول (1) : يبين حمضية جملة الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  للعينات المحضره والممعينة كمونياً بالمعايرة بنظامي بوتيل أمين في محل الأسيتونتيل.

العينة	CdO (mol%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$E_i$ (mV)	كمية الحمضية $T_A(\text{mmol/g})$	كثافة الحمضية $S_d \times 10^{17} (\text{N/m}^2)$
A	0.0	258	86	0.0083	0.223
AC1	4.3	245	45	0.0072	0.189
AC2	21.8	272	76	0.0118	0.257
AC3	32.5	223	163	0.0123	0.327
AC4	49.9	56.65	168	0.0114	1.211
AC5	65.1	3.53	112	0.0113	19.89
AC6	81.1	13.31	176	0.0109	5.63
AC7	96.7	4.32	158	0.0157	29.28
C	100.5	1.7	149	0.0133	40.8

يلاحظ من الجدول (1) النقاط الرئيسية التالية:

- تتراوح قيم الحمضية السطحية الكلية بواحدة/g mmol بين 0.0072 لعينة AC1 و 0.0157 لعينة AC7، وتكون الحمضية السطحية الكلية للكادميوم أعلى من الألومينا النقيّة.
- تتعلق كمية الحمضية السطحية الكلية لجملة الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  بشكلٍ كبيرٍ بتراكيب الجملة، الشكل (2). يؤدي إدخال 4.8mol% CdO إلى تناقص طفيف في كمية الحمضية السطحية وبعدها تزداد بازدياد نسبة الكادميوم حتى 33.3mol% وتتناقص بعدها قليلاً عندما تزداد نسبة الكادميوم إلى 50mol% لتعود للإرتفاع من جديد لتبدى نهاية عظمى عندما تصبح نسبة الكادميوم 95.2mol% ثم تتناقص في عينة الكادميوم النقيّة.
- تزداد كثافة المراكز الحمضية ( $\text{N}/\text{m}^2$ ) بشكل طفيف بازدياد نسبة الكادميوم حتى 33.3mol% وبعدها تزداد بشكل واضح لتبدى نهاية عظمى عندما تصل نسبة الكادميوم إلى 66.7mol% نتيجة تناقص المساحة السطحية النوعية، ثم تتناقص بعدها في التركيب الحاوي على  $\text{O}$  80mol% CdO لتعود للارتفاع من جديد وتبلغ النهاية العظمى في الكادميوم النقيّة، الشكل (2).

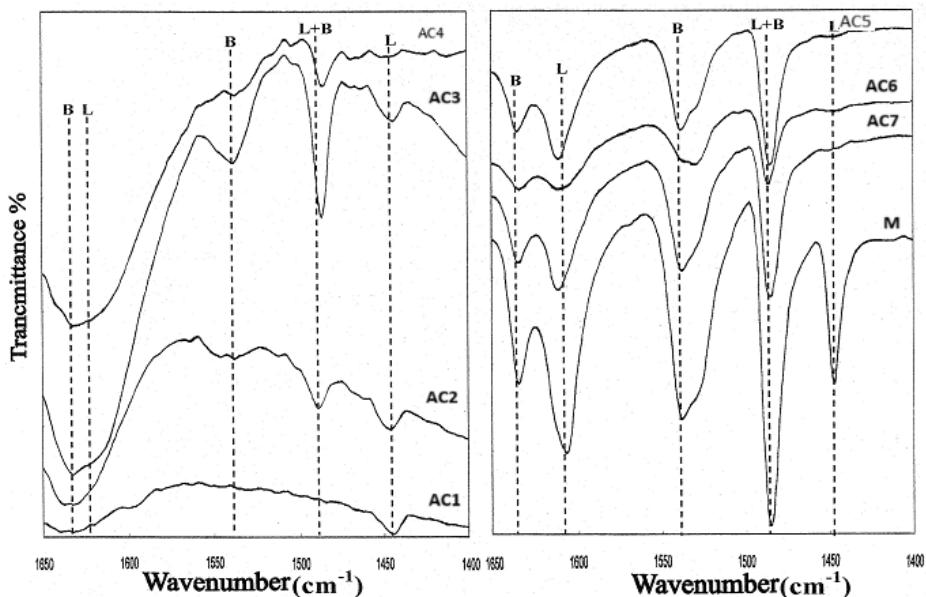


الشكل (2) يبين تغيرات كمية الحمضية السطحية الكلية وكثافة الحمضية السطحية الكلية بدلالة تركيب جملة الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  للعينات المحضررة.

#### 4-2- تحديد نوع المراكز الحمضية (براونشتيد - لويس):

يُحدد نوع المراكز الحمضية براونشتيد ولويس على سطح حفازات الأكسيد من أطيف IR للبيريدين الممتاز على سطح تلك الحفازات، حيث يمكن أن يتميز البيريدين في ثلاثة أشكال مهمة وهي: البيريدين المرتبط بالربط الهيدروجيني وينتظر في طيف IR بشكل حزم في المجال  $1447\text{cm}^{-1}$ - $1400\text{cm}^{-1}$ ، والبيريدين المرتبط بروابط تساندية نتائجه منح الزوج الإلكتروني لذرة النتروجين إلى مركز لويس على سطح الحفاز ويظهر بشكل حزم في المجال  $1447\text{-}1460\text{cm}^{-1}$  و  $1448\text{-}1503\text{cm}^{-1}$  و  $1600\text{-}1633\text{cm}^{-1}$ ، أو بشكل شاردة البييريدينيوم نتيجة امتزازها على مراكز براونشتيد وتظهر بشكل قمم في المجالات:  $1485\text{cm}^{-1}$  و  $1500\text{cm}^{-1}$  و  $1540\text{cm}^{-1}$  و  $1620\text{cm}^{-1}$  و  $1640\text{cm}^{-1}$  و  $1650\text{cm}^{-1}$ . [14].

يبين الشكل (3) أطيف IR للبيريدين الممتاز على العينات المحضررة من جملة الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  ، اضافة إلى عينة الكادميوم النقية، وذلك في المجال  $1400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ .



اـ

شكل (3) أطيف IR للبيريدين الممتر على العينات المحضرة من جملة الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ . تبدي جميع العينات المدروسة قمتي امتصاص، الأولى تقع في المجال 1445-1450 $\text{cm}^{-1}$  تتناقص شدتها مع ازدياد نسبة الكادميوم في العينة، تعود إلى امتراز البيريدين على مراكز لويس الحمضية، والثانية متراقة مع منكب تقع في المجال 1535-1540 $\text{cm}^{-1}$  تزداد شدتها بازدياد نسبة الكادميوم في العينة تعود إلى امتراز البيريدين على مراكز براونشتيد الحمضية [15].

كما تبدي جميع العينات عدا العينة AC1، الحاوية على 4.76 mol% CdO، قمة امتصاص واضحة عند 1485 $\text{cm}^{-1}$  تزداد شدتها وتتزاح نحو التواترات الأقل بازدياد نسبة الكادميوم في العينة، تعود إلى امتراز البيريدين على مراكز براونشتيد ولويس معاً [4]، ويلاحظ في العينات الحاوية على  $\leq 50\text{mol\% CdO}$  وجود قمة مع منكب في المجال 1620-1633 $\text{cm}^{-1}$  يعود المنكب عند 1620 $\text{cm}^{-1}$  إلى امتراز البيريدين على مراكز لويس، بينما القمة عند 1633 $\text{cm}^{-1}$  فتعود إلى امتراز البيريدين على مراكز براونشتيد، في حين تبدي العينات الحاوية على  $> 50\text{mol\% CdO}$  قمة امتصاص حادة عند 1611 $\text{cm}^{-1}$  تزاح نحو الأعداد الموجية الأقل في عينة الكادميوم النقيّة فتظهر عند 1607 $\text{cm}^{-1}$  تعود إلى امتراز البيريدين على مراكز لويس، وقمة امتصاص حادة أخرى عند 1632 $\text{cm}^{-1}$ .

تعود إلى امتياز البيريدين على مراكز براونشتيد [4.3]. والجدير بالذكر أن انزياح تواتر قمة امتصاص تابعة لمركز حمضي معين من نوع براونشتيد أو لويس نحو التواترات الأقل يعني ضعف الامتياز على هذا المركز، وبالمقابل فإنّ انزياحها نحو التواترات الأعلى تعني قوة الامتياز على هذا المركز [15].

#### 3-4- الفعالية الحفريّة للحفازات $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$

أنجز تحول الإيزوبروبانول على الحفازات  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  إضافة إلى الألومينا واكسيد الكادميوم المحضر بواسطه مفاعل حفري دقيق توأم موصول مع جهاز كروماتوغرافيا وذلك بتنشيط الحفازات أولاً عند الدرجة  $400^{\circ}\text{C}$  في تيار من غاز النتروجين النقي بمعدل تدفق  $3\text{hrs ml/min}$ ، أبقيت درجة حرارة العمود الكروماتوغرافي المملوء بمادة PEGA عند الدرجة  $60^{\circ}\text{C}$ ، وذلك في مجال درجة الحرارة  $220\text{-}400^{\circ}\text{C}$ .

وجد أن ناتج تحول الإيزوبروبانول على جميع الحفازات المختبرة لا تعطي إلا البروبين، أي لا يحدث إلا تفاعل نزع الماء وبنسبة 100% عند مختلف درجات حرارة التفاعل، ما يدل على أنّ الحفازات المستعملة تحوي على مراكز حمضية قوية، وهذا ما أثبتته قياسات الحمضية السطحية للحفازات التي دلت على أن الحفازات تحوي على مراكز حمضية قوية وقوية جداً، وبين الجدول (2) نسب تحول الإيزوبروبانول إلى البروبن.

الجدول (2): يبين نسب تحول الإيزوبروبانول إلى بروبن على جملة الأكسيد المشترك  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  للعينات المختبرة.

T °C	A	AC1	AC2	AC3	AC4	AC5	AC6	AC7	C
400	100	100	100	100	100	100	100	100	100
380	100	100	100	100	100	100	100	100	100
360	100	100	100	100	100	100	100	100	100
340	100	100	100	100	100	100	100	100	100
320	100	100	100	100	95.1	100	98.5	100	100
300	100	100	100	100	50.6	99.9	93.9	100	100
280	98.2	99.1	98.5	91.4	26.3	98.5	79.1	99.2	96.2
260	90	98.5	96	77.7	5.6	95.3.8	59.6	98.4	94.7

يلاحظ من هذا الجدول أن حفازات الألومينا والكادميوم النقيّة والحفازات AC1 و AC2 و AC5 و AC7 تعطي تحولاً تماماً للإيزوبروبانول في مجال درجة حرارة التفاعل  $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$ ، بينما الحفاز AC3 فيعطي تحولاً تماماً في المجال  $260\text{-}400^{\circ}\text{C}$

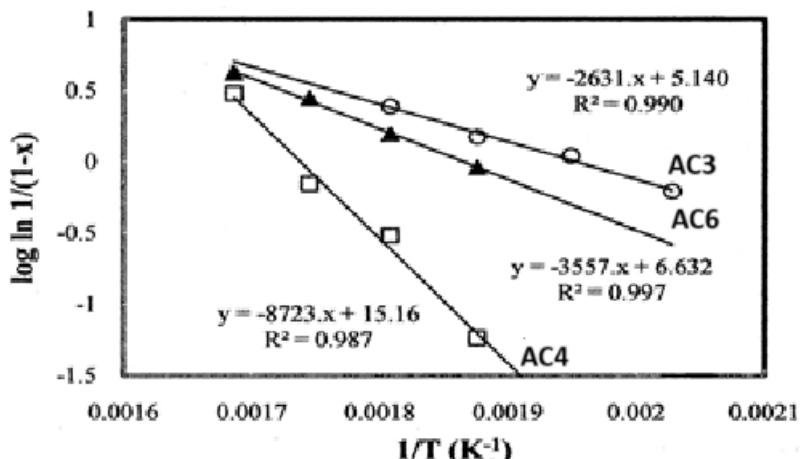
والحفازان AC4 و AC6 يعطيان تحولاً تاماً إلى بروبن في المجال 340-400°C، وبعدها تتناقص نسبة التحول تدريجياً بانخفاض درجة حرارة التفاعل، ويلاحظ أن انخفاض التحول يتبع بشكل واضح تركيب الأكسيد المشترك.

بما أنَّ تحول الإيزوبروبانول إلى البروبن يكون ثابتاً 100% على الحفازات A و C و AC1 و AC2 و AC5 و AC7 في مجال درجة الحرارة 260-400°C فإنَّ التحول لا يتعلُّق بدرجة حرارة التفاعل وبالتالي تكون الطاقة التنشيطية لتفاعل نزع الماء معروفة أو صغيرة جداً، أي أنَّ التفاعل تلقائي في الشروط المدروسة بالتحديد، والأمر عينه على الحفاز AC3 في مجال درجة الحرارة 300-400°C والحفازين AC4 و AC6 في المجال 340-400°C، وهذا يدلُّ على أنَّ المراكز الفعالة في هذه المجالات تكون ذات قوة مناسبة وتكون قادرة على نزع ماء الإيزوبروبانول بسهولة، أما من أجل الحفازات AC3 عند الدرجات  $280^{\circ}\text{C} \leq$  و AC4 و AC6 عند الدرجات  $320^{\circ}\text{C} \leq$  فإنَّ نزع ماء الإيزوبروبانول يتطلب طاقة تنشيطية محددة، وبين الشكل (4) تطبيق علاقَة أرينبيوس، رسم  $\log \ln(1/(1-x))$  بدلالة  $T^{-1}$  على هذه الحفازات، ويلاحظ أنَّ الرسومات خطية ومن الميل والنقطان يمكن حساب  $E_a$  الطاهرية و  $\log A$ ، والموضحة في الجدول التالي:

الجدول (3): يبين حساب عامل أرينبيوس لتفكك الإيزوبروبانول على الحفازات AC3 و AC4 و AC7.

Catalyst	$E_a$ (KJ/mol)	$\log A$
AC3	50.364	5.1883
AC4	167.122	15.1710
AC6	68.157	6.6379

تدلُّ قيم  $E_a$  أنَّ نزع ماء الإيزوبروبانول على الحفاز AC4 يتطلب طاقة تنشيطية واضحة أكثر من AC3 و AC6 ومن ثم فإنه الأقل فعالية من باقي الحفازات الأخرى في مجال درجة حرارة التفاعل المدروَس، كما أنَّ قيمة عامل التواتر  $A$  تكون الأعلى.



الشكل (4) يبين رسومات أرينيوس لتفك الإيزوبروبانول على الحفازات AC3 و AC4 و AC7.

### 5 الاستنتاجات:

- 1- تكون المراكز الحمضية الموجودة على الألومينا النقيّة وعلى العينتين الحاويتين على 4.8 mol% CdO و 20 قوية، في حين تكون المراكز الحمضية الموجودة على باقي العينات قوية جداً.
- 2- تتعلق كمية الحمضية السطحية وكثافتها بتركيب الجملة.
- 3- أوضحت دراسة أطياف IR للبيريدين الممتاز على سطح الحفازات المختبرة وجود المراكز الحمضية براونشتيد ولويس.
- 4- يكون تفاعل نزع ماء الإيزوبروبانول على الحفازات المدرستة المختبرة هو المسيطر حيث يكون البروبن هو الناتج الوحيد وبانقائية 100%， وهذا ما يتفق مع نتائج الحمضية السطحية حيث يتشكل البروبن بشكل رئيس عندما تكون المراكز الحمضية قوية.
- 5- يتضح من نسب تحول الإيزوبروبانول أن قوة المراكز الحمضية وعددها يمكن أن تؤدي المهمة في الفعالية الحفزيّة تجاه تفاعل نزع ماء الإيزوبروبانول.

## References

1. M.A. El-Morsy , Nasser,S. Awwad , Hala,A. Ibrahium,2024-  
Fabrication of ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$ ) metal and ceramic matrix composites reinforced CMC via laser ablation for optoelectronic applications, *Materials Chemistry and Physics, Volume 312, 15 Januar, 12859*.
2. HANDZLIK J.; STOCH J.; OGONOWSKI J.; MIKOLAJCZYK M., 2020- Dependence of reactivity on pretreatment in cadmium–alumina catalysts for propene metathesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 157*, 237-243.
3. Janani B, Asad Syed, Abdallah M. Elgorban, Ali H. Bahkali, S. Sudheer Khan 2021, **Mesoporous CdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite with enhanced optoelectronic properties for visible-light photocatalysis and bactericidal applications**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 267*, 108-111.
4. M. O. Farea, M. A. El-Morsy, Abdelrhman A. Menazea, 2024, **Fabrication of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdO) metal and ceramic matrix composites reinforced CMC via laser ablation and studying their optical, thermal, and electrical properties for optoelectronic applications**, *Applied Catalysis A, General, 342*, 87-92.
5. JOSEPH J.K.; JAIN S.L.; SAIN B., 2020- Alumina supported CdO as a highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the chemoselective acetylation of alcohols, phenols amines and thiols with acetic anhydride under solvent free conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 267*, 108-111.
6. B. Janani , Asad Syed , Lija L. Raju , Ali H. Bahkali , 2022, Designing intimate porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated 2D CdO nano-heterojunction as enhanced white light driven photocatalyst and antibacterial agent, *Journal of Alloys and Compounds, Volume 896, 10 March 2022, 162807*
7. TSILOMELEKIS G.; CHRISTODOULAKIS A.; BOGHOSIAN.S., 2007- Support effects on structure and activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Today, 127(1-4)*, 139-147.
8. RAO K.N.; REDDY K.M.; LINGAIAH N.; SURYANARAYANA I.; PRASAD P.S.S., 2016- Structure and reactivity of zirconium oxide-supported ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid catalysts. *Appl. Cat. A: General, 300*, 139-146.
9. EL-SHARKAWY E.A.; KHDER A.S.; AHMED A.I., 2007- Structural characterization and catalytic activity of molybdenum oxide supported zirconia catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials, 102*, 128-137.

10. KOKES R.J.; TOBIN H.; EMETT P.H., 1955- *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 58-60.
11. 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.
12. VILLABRILLE P.; VAZQUES P.; BLANCO M.; CACERES C., 2002- Equilibrium adsorption of molubdosilicic acid solution on carbon and silica: Basic studies for the preparation of ecofriendly acidic catalysts, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 151-159.
13. PIZZIO L.R.; VAZQUEZ P.G.; CACERES C.V.; BLANCO M.N., 2003- Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions, *Appl. Cat. A: General*, **256**, 125-139.
14. PARRY E. P., 1963- An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids: Characterization of surface acidity, *J. Catalysis*, **2(5)**, 371-379.
15. RAJAGOPAL S.; MARZARI.J A.; MIRANDA .R., 1995- Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Brønsted-Lewis Acidity, *Journal of Catalysis*, **151**, 192-203.