

تحضير ودراسة الخواص الحمضية السطحية واختبار الفعالية الحفزية

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

د. مضر العكلة

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة ادلب

الملخص:

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

حُدِّدَت الحمضية السطحية الكلية للعينات بطريقة المعايرة الكمونية لمعلق الحفازات في الأسيتونتريل بواسطة محلول 0.005M من نظامي بوتيل أمين في الأسيتونتريل، فكانت المراكز الحمضية الموجودة على الألومينا النقية وعلى العينتين AC6, AC7 قوية، في حين كانت المراكز الحمضية الموجودة على باقي العينات قوية جداً، كما أوضحت دراسة أطياف IR للبيريدين الممتاز على سطح الحفازات المحضرة وجود المراكز الحمضية براونشتيد ولويس.

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

الكلمات المفتاحية:

الفعالية الحفزية، الحمضية السطحية، أكسيد الألمنيوم، أكسيد الكاديوم.

Preparation and study of the surface Acidic properties and testing of the Catalytic Activity of Al_2O_3 -CdO Catalysts

Mudar Alokla

**Department of Chemistry, Faculty of Science, Idlib University
Researcher**

Abstract:

The Al_2O_3 -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 Al_2O_3 -CdO ratio of 0.05/1.0 to 1.0/0.05. The resulting product was then dried in a drying oven at 120°C , and the prepared solution was calcined at 500°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:

يهتمُّ الباحثون في الوقت الحاضر بإيجاد طرائق جديدة لتحضير الحفازات ودراسة تأثير ذلك على خواصها الحفزية وخصوصاً حفازات الأكاسيد والأكاسيد المشتركة لأنها تتمتع بفعالية حفزية عالية للعديد من التفاعلات الحفزية الصناعية مثل تفاعلات التكسير والهدرجة ونزع الهيدروجين والتكرير وتفاعلات البلمرة والتماكب والتماثر... إلخ.

حضر المرسى ورفاقه [1] الحفازات النانوية $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ المدعم بأكسيد كبريتي متيل السيلولوز جفف بمجفف هوائي تحت ضغط مخفف عند الدرجة 110°C لمدة 4hrs، وأخيراً المعالجة الحرارية بالتكليس في الهواء الجاف، اختبرت فعالية الحفازات الناتجة في تفاعل تحول الإيزوبروبانول إلى إيثيلين و2- بوتن ، ووجدوا أنّ الحفاز المعالج عند الدرجة 250°C والمدعم ب CMC كان أكثر فعالية، وعزوا اختلاف الفعالية إلى الاختلاف في البنية السطحية للعينات المحضرة للحفازين، حيث إذ كان انتشار Cd^{2+} الفعالة سطحياً على سطح الحفاز المدعم منه على سطح الحفاز الغير مدعم.

استعملت الحفازات $16\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ لتحويل الأغوال والفينولات والثيولات إلى الأسيتات الموافقة بمعالجتها ببلاماء حمض الخل، حيث تحولت كلها إلى الأسيتات الموافقة بانتقائية عالية ومردود كبير (99%- 85) بدون وجود أي دليل على تشكل 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°C بتقنية التحليل الوزني الحراري عند درجات حرارة وتراكيز مختلفة، فوجدوا أنّ حركية التفاعل من المرتبة الأولى وبطاقة تنشيطية بين 139- 163kJ/mol ، وكان قد أعطى فعالية وانتقائية عند درجة حرارة 200°C .

يؤدي تحميل الكاديوم على الألومينا إلى تناقص المساحة السطحية ويمكن أن يعزى ذلك إلى التغطية الجزئية للمسامات الضيقة للألومينا بالكاديوم [4]، حيث إن سطح الألومينا يمتلك مواقع حمضية قوية من نوع لويس وعند تحميل الكاديوم تزداد الحموضة الكلية وكما قدمت مواقع حمضية قوية ومتوسطة القوة ويعتقد أنها من نوع براونشتد، ومن ثم فإنه يمكن أن نستنتج أن المواقع الحمضية القوية على الكاديوم حفزت

تحويل الإيثان إلى CO_x بينما المواقع الحمضية المتوسطة الناتجة عن التحميل حفزت تحويل الإيثان إلى اتيلين [5].

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

بينت دراسة امتزاز البيريدين على $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7] بأن سطح $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ يحوي فقط مواقع لويس الحمضية على الرغم من وجود بعض الأدلة على وجود حمضية براونشتد إلا أنها ليست قوية بشكل كاف لبرتة البيريدين ويتوقع أن تكون حمضية براونشتد هذه غير فعالة حفزياً في أغلب التفاعلات الصناعية وهي لم تكشف في أطياف IR.

2- هدف البحث وأهميته:

تعد الأكاسيد المشتركة من الحفازات الهامة لكثير من التفاعلات الحفزية وتظهر انتقائية وفعالية عاليتين في تفاعلات التكسير والهدرجة ونزع الهيدروجين والتكرير وتفاعلات البلمرة والتماكب والألكلة والتماثر ... إلخ، حيث تؤثر هذه الحفازات تأثيراً كبيراً في سرعة التفاعلات الكيميائية وتغير من آليتها وتخفف طاقتها التنشيطية وهذا يخفف من تكاليف الإنتاج للصناعات الكيميائية بشكل كبير إضافة إلى توجيه التفاعلات في الاتجاه المرغوب، وحيث أن الدراسات التي قامت على الجملعة $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ 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 الألومينا المرسب بالأمونيا ونواترات الكاديوم $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، وتحديد الحمضية السطحية كمياً ونوعاً، وكذلك اختبار الفعالية الحفزية للجملعة باختيار تفاعل نموذجي وهو تحويل الإيزوبروبانول.

3- العمل التجريبي:

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 pH=6 واستمر تحريك هلام الألومينا لمدة

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

AC1(0.05:1), AC2(0.25:1), AC3(0.5:1), AC4(1:1), AC5(1:0.5), AC6(1:0.25), AC7(1:0.05)

حيث تشير A إلى الألومينا و C إلى الكاديوم والتراكيز مأخوذة بوحدة (mol/l). كلست العينات المحضرة عند الدرجة 500°C وبمعدل تسخين $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، وعند بلوغ درجة حرارة المعالجة المطلوبة استمر التسخين لمدة 4hrs. بعدئذٍ وزنت نواتج التكليل ووضعت في زجاجة مصنفة مغلقة بإحكام.

3-2- التقنية المستخدمة:

حددت الحمضية السطحية الكلية للحفازات المحضرة بطريقة المعايرة الكمونية [8,9] كالتالي: توضع كمية معينة من الحفاز (0.2g) في 20ml أسيتونتريل ويحرك المزيج لمدة 3hrs، بعدئذٍ يعاير المعلق بمحلول 0.005M نظامي بوتيل أمين في الأسيتونتريل بمعدل تدفق 0.05ml/min. وتقاس تغيرات كمون المسرى بواسطة مقياس pH رقمي نوع (Inolab, WTW) باستخدام مسرى كالوميل قياسي، وحُددت نوعية المراكز الحمضية السطحية، لويس وبراونشتيد، من أطياف IR للبيريدين المتمز على الحفاز بواسطة جهاز بريطاني الصنع من نوع BRUKER موديل Vector 22.

اختبرت الفعالية الحفزية للحفازات المحضرة بواسطة جملة حفزية دقيقة نبضية Pulse microcatalytic system. تتألف الجملة عموماً من جهاز كروماتوغرافي غازي نموذج Girdel chromatographe Series 300 مزود بكاشف تشرد للهيدروجين FID [10]، موصول مع المفاعل الحفزي، ويحتوي جهاز الكروماتوغرافيا على عمود تحليلي مناسب

لتحوّل الأغوال، حيث يملأ العمود بالبيلي سورب وتحمل عليه مادة بولي إيثيلين غليكول أديابتك PEGA.

4- النتائج والمناقشة:

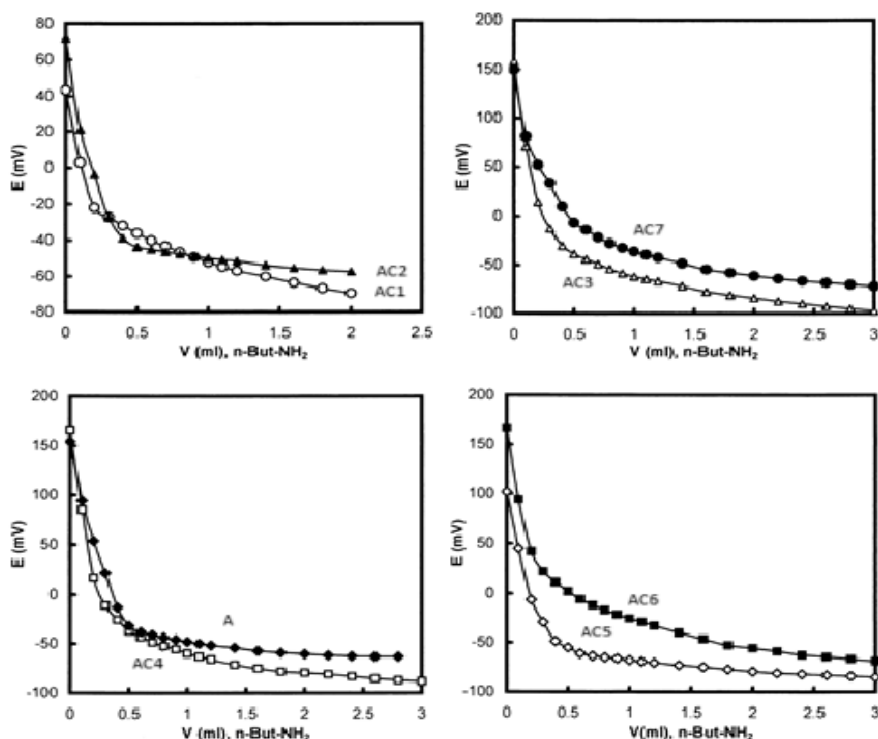
4-1- تحديد الكمية الحمضية السطحية:

تتحدد قوة المراكز الحمضية للحفازات الصلبة باستعمال مشعرات خاصة مناسبة (مشعرات هاميت) في الأوساط اللامائية مثل البنزن الجاف والأسيتونتريل والهكسان الحلقي، وتعين كميتها بطريقة المعايرة بالأمينات [11]. استعملت في الآونة الأخيرة المعايرة الكمونية لمعلق الحفازات في الأسيتونتريل بواسطة محلول قياسي من نظامي بوتيل أمين في الأسيتونتريل لمعرفة كمية الحمضية السطحية الكلية، حيث يكون كمون المسرى تابعاً لكمية الأمين من أجل 1g صلب [12,13]. يعد البوتيل أمين أساساً قوياً ومن ثم فإنه يمتاز على المراكز الحمضية مختلفة القوة، أي إن كمية البوتيل أمين تعابير كمية الحمضية السطحية الكلية للصلب (براونشتيد ولويس) دون التفريق بينهما، حيث أن كلا المراكز المتقبلة للأزواج الإلكترونية والمانحة للبروتونات على السطح ستفاعل مع الزوج الإلكتروني للأمين: $\equiv N:$ لتشكيل رابطة تساندية [8, 9, 12, 13].

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

حددت الحمضية السطحية الكلية للعينات المحضرة بطريقة المعايرة الكمونية لمعلق الحفازات في الأسيتونتريل بواسطة محلول 0.005M 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، ويبين الجدول (1) حمضية العينات المدروسة.



الشكل (1) يبين منحنيات المعايرة الكمونية ($E-V_{base}$) لتحديد الحمضية السطحية الكلية للعينات المحضرة من جملة الأكسيد المشترك Al_2O_3-CdO

يتضح من هذه المنحنيات والجدول (1) ووفقاً لقيم كمون المسرى الأولي (E_i , mV) أنّ المراكز الحمضية الموجودة على الألومينا النقية وعلى العينتين AC6, AC7 تكون قوية، في حين تكون المراكز الحمضية الموجودة على باقي العينات قوية جداً.

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

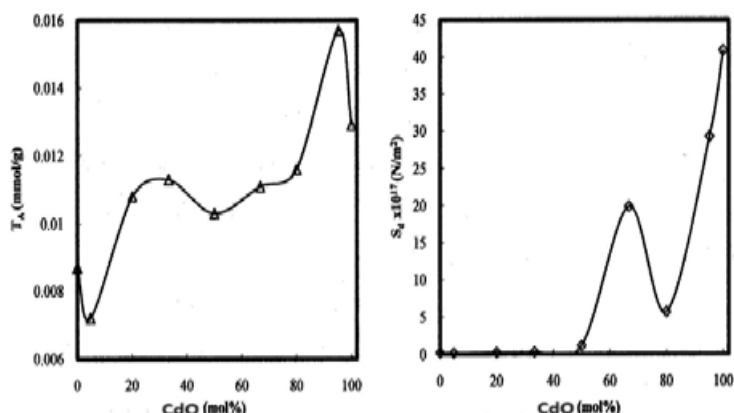
العيّنة	CdO (mol%)	S_{BET} (m^2/g)	E_i (mV)	كمية الحمضية $T_A(\text{mmol/g})$	كثافة الحمضية $S_d \times 10^{17}(\text{N/m}^2)$
A	0.0	258	86	0.0083	0.223
AC1	4.3	245	45	0.0072	0.189
AC2	21.8	272	76	0.0118	0.257
AC3	32.5	223	163	0.0123	0.327
AC4	49.9	56.65	168	0.0114	1.211
AC5	65.1	3.53	112	0.0113	19.89
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 الرئيسة التالية:

1- تتراوح قيم الحمضية السطحية الكلية بوحدة mmol/g بين 0.0072 للعيّنة AC1 و0.0157 للعيّنة AC7، وتكون الحمضية السطحية الكلية للكاميوم أعلى من الألومينا النقية.

2- تتعلق كمية الحمضية السطحية الكلية لجملة الأكسيد المشترك $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ بشكل كبير بتركيب الجملة، الشكل (2). يؤدي إدخال 4.8mol% CdO إلى تناقص طفيف في كمية الحمضية السطحية وبعدها تزداد بازدياد نسبة الكاديوم حتى 33.3mol% وتتناقص بعدها قليلاً عندما تزداد نسبة الكاديوم إلى 50mol% لتعود للازدياد من جديد لتبدي نهاية عظمى عندما تصبح نسبة الكاديوم 95.2mol% ثم تتناقص في عينة الكاديوم النقية.

3- تزداد كثافة المراكز الحمضية (N/m^2) بشكل طفيف بازدياد نسبة الكاديوم حتى 33.3mol% وبعدها تزداد بشكل واضح لتبدي نهاية عظمى عندما تصل نسبة الكاديوم إلى 66.7mol% نتيجة تناقص المساحة السطحية النوعية، ثم تتناقص بعدها في التركيب الحاوي على 80mol% CdO لتعود للازدياد من جديد وتبلغ النهاية العظمى في الكاديوم النقية، الشكل (2).

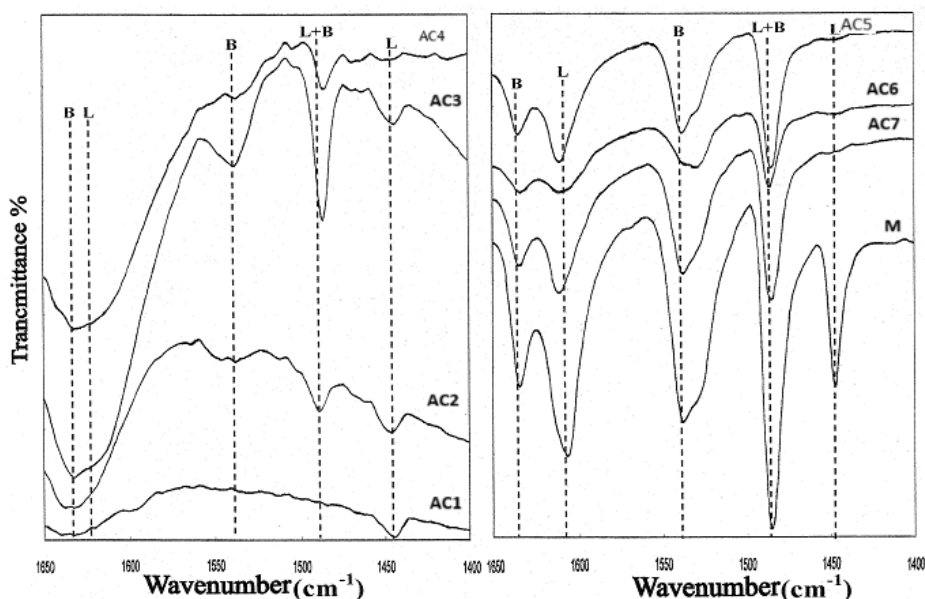


الشكل (2) يبين تغيرات كمية الحمضية السطحية الكلية وكثافة الحمضية السطحية الكلية بدلالة تركيب جملة الأكسيد المشترك $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ للعينات المحضرة.

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

يُحدد نوع المراكز الحمضية براونشتيد ولويس على سطح حفازات الأكاسيد من أطيف IR للبيريدين الممتز على سطح تلك الحفازات، حيث يمكن أن يمتز البيريدين في ثلاثة أشكال مهمة وهي: البيريدين المرتبط بالربط الهيدروجيني ويظهر في طيف IR بشكل حزم في المجال $1400\text{-}1447\text{cm}^{-1}$ ، والبيريدين المرتبط بروابط تساندية نتيجة 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 البيريدينيوم نتيجة امتزازها على مراكز براونشتيد وتظهر بشكل قمم في المجالات: $1485\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ و 1540cm^{-1} و 1620cm^{-1} و 1640cm^{-1} [14].

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



د

شكل (3) أطياف IR للبيريدين الممتز 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 $1445\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ تتناقص شدتها مع ازدياد نسبة الكاديوم في العينة، تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز لويس الحمضية، والثانية مترافقة مع منكب تقع في المجال $1535\text{-}1540\text{cm}^{-1}$ تزداد شدتها بازدياد نسبة الكاديوم في العينة تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتيد الحمضية [15].

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

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

4-3- الفعالية الحفزية 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 وأكسيد الكاديوم المحضر بواسطة مفاعل حفزي دقيق توأمي موصول مع جهاز كروماتوغرافيا وذلك بتنشيط الحفازات أولاً عند الدرجة 400°C في تيار من غاز النتروجين النقي بمعدل تدفق 30 ml/min لمدة 3hrs، أقيت درجة حرارة العمود الكروماتوغرافي المملوء بمادة PEGA عند الدرجة 60°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 وبانتقائية 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، ويبين الجدول (2) نسب تحول الإيزوبروبانول إلى البروبين.

الجدول (2): يبين نسب تحول الإيزوبروبانول إلى بروبين 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 والكاديوم النقية والحفازات AC1 و AC2 و AC5 و AC7 تعطي تحولاً تاماً للإيزوبروبانول في مجال درجة حرارة التفاعل $260\text{-}400^\circ\text{C}$ ، بينما الحفاز AC3 فيعطي تحولاً تاماً في المجال $300\text{-}400^\circ\text{C}$.

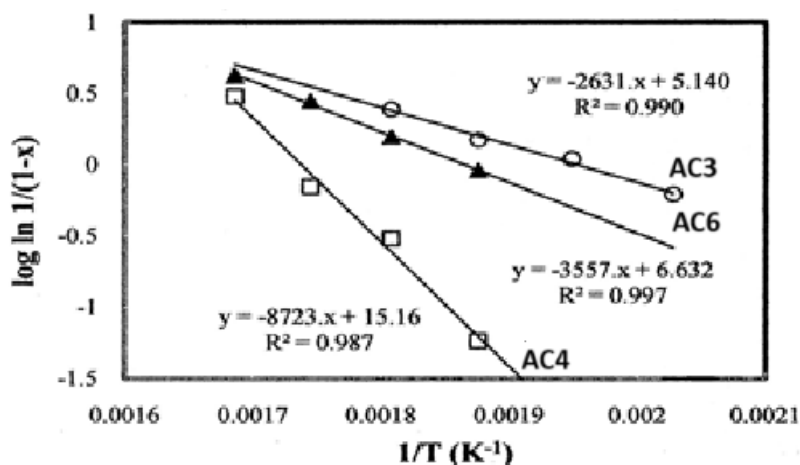
والحفازان AC4 و AC6 يعطيان تحولاً تاماً إلى بروبين في المجال $340-400^{\circ}\text{C}$ ، وبعدها تتناقص نسبة التحول تدريجياً بانخفاض درجة حرارة التفاعل، ويلاحظ أن انخفاض التحول يتبع بشكل واضح تركيب الأكسيد المشترك.

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

الجدول (3): يبين حساب عامل أرينيوس 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

تدل قيم E_a أن 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 المدروس، كما أن قيم عامل التواتر A تكون الأعلى.



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

5- الاستنتاجات:

- 1- تكون المراكز الحمضية الموجودة على الألومينا النقية 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 المدروسة المختبرة هو المسيطر حيث يكون البروبن هو الناتج الوحيد وبانتقائية 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 الحفزية تجاه تفاعل نزع ماء الإيزوبروبانول.

References

1. M.A. El-Morsy , Nasser,S. Awwad , Hala,A. Ibrahim,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 $\text{CdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$) 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_2O_3 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_2O_3 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.; KHDR 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.; MARZARIJ A.; MIRANDA .R., 1995- Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Brønsted-Lewis Acidity, *Journal of Catalysis*, **151**, 192-203.