

## تحديد الحموضة السطحية النوعية للجملة $Al_2O_3/CdO$ باستخدام طريقة TPD باعتماد البيريدين كأساس

د. عقل رومية\*

د. حسام الدين قواص\*\*

سلمى القاضي\*\*\*

تاريخ الإيداع 22 / 5 / 2017. قُبل للنشر في 3 / 10 / 2017

### □ ملخص □

تم في هذا العمل تحضير ست عينات مختلفة التركيب المولري من جملة الأكسيد المشترك  $Al_2O_3/CdO$  بطريقة الترسيب المشترك. حضرت العينات من محاليل مشبعة لأملاح الكاديوم والألمنيوم باستخدام الأمونيا المركزة كعامل مرسب عند قيمة  $pH=8$  وبعد الترسيب والتجفيف تم تكليس العينات عند الدرجة  $400^\circ C$  لمدة ساعتين (بالصق).

قسمت العينة بعد التكليل إلى قسمين من أجل تحديد الحموضة السطحية باستخدام طريقة المص الحراري المبرمج (TPD). تمت قياسات TG-DTA على القسم الأول مباشرة لتعيين الفاقد الوزني وذلك من خلال برنامج حراري في المجال  $20-900^\circ C$  بسرعة تسخين  $10^\circ C/min$  ، أما القسم الثاني فقد تم نعه في البيريدين السائل وترك لمدة 24 ساعة مع التحريك المستمر وبعد ذلك جفف الناتج عند الدرجة  $120^\circ C$  لمدة 4 ساعات للتخلص من البيريدين الممتاز فيزيائياً ثم أجريت على هذا القسم قياسات TG-DTA ضمن الشروط نفسها للقسم الأول.

درست المنحنيات التفاضلية لمعرفة الفاقد الوزني بسبب امتزاز-مص البيريدين على المواقع الحمضية، وجد أن العينة  $AC_8(1-1)$  أعطت أعلى قيمة للحموضة السطحية  $0.47m.mol/g$  ، بينما أعطت العينة  $AC_8(1-0.25)$  أقل قيمة للحموضة السطحية  $0.11m.mol/g$ .

الكلمات المفتاحية: الأكسيد المشترك  $CdO-Al_2O_3$  ، حموضة ، TPD

\*أستاذ - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين- سورية.

\*\*أستاذ مساعد - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين- سورية.

\*\*\*طالبة دراسات عليا (ماجستير)- قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين- سورية

## Determination of the Specific Surface Acidity of $Al_2O_3 / CdO$ System by TPD Method using Pyridine as a Base

Dr. Akel Roumie\*  
Dr. Husam Al-dien Kawass\*\*  
Salma Al-Qadi\*\*\*

(Received 22 / 5 / 2017. Accepted 3 / 10 / 2017)

### □ ABSTRACT □

In this work, six different samples of the  $Al_2O_3 / CdO$  system were prepared in a co-precipitation method. Samples were prepared from saturated solutions for cadmium and aluminum salts using concentrated ammonia as a precipitating agent at pH = 8 and after settling and drying the sample was calcined at 400°C for two hours.

In order to study the surface acidity by temperature programmed desorption (TPD) method. The calcined sample was divided into two parts: The TG-DTA measurements were carried out for the first part in order to determine the weight loss using thermal program in the range 20-900°C and 10°C/min. The second part was impregnated in pyridine for 24h, and dried at 120°C to remove the physically adsorbed pyridine and the TG-DTA measurements were performed under the same conditions for the first part.

Differential curves were studied to calculate the weight loss produced by the desorption of pyridine. The AC<sub>8</sub> (1-1) showed the highest surface acidity value (0.47 mmol / g), while the sample AC<sub>8</sub> (1-0.25) gave the lowest surface acidity value (0.11 mmol / g).

**Keywords:** CdO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, Acidity, TPD.

---

\* Professor at chemical department, faculty of science, Teshrin University, Syria.

\*\* Associate Professor, chemical department, faculty of science, Teshrin University, Syria.

\*\*\* Postgraduate student, chemical department, faculty of science, Teshrin University, Syria.

**مقدمة:**

تعتمد فعالية الأكاسيد المعدنية على بنيتها النسيجية ومساميتها وعلى طبيعة السطح الكيميائية، حيث حضرت في العقود الأخيرة هلامات الألومينا بشكل واسع، لإنتاج أنواع مختلفة من الألومينا الفعالة ( $Al_2O_3$ ) لاستخدامها كمواد مازة، وفي التطبيقات الكروماتوغرافية [1]، كما تستخدم الألومينا حالياً كحامل للحفازات الأكسيدية، مثل  $NiO$ ،  $CoO$ ،  $Mo_2O_3$ ... إلخ [2,3] والمعدنية مثل  $Ni$  و  $Pt$  و  $Sn$  و  $Pd$  و  $W$ .... إلخ [4-5].

الأكاسيد المشتركة هي الجمل المكونة من أكسيدين أو أكثر بنسب مختلفة ويمكن لهذه الأكاسيد أن تحمل بعناصر أخرى لزيادة فعاليتها الحفزية مثل  $SiO_2-MgO$  [6]،  $NiO-Al_2O_3$  [3]،  $V_2O_5-Al_2O_3$  و  $V_2O_5$  [6,7] و  $MgO$  وغيرها. تمتلك جملة الأكاسيد المشتركة خواصاً حفزية أفضل من الخواص الحفزية لكل من الأكاسيد المكونة لهذه الجملة [8]، بسبب المفعول التأزري (التعاوني) الذي يمكن أن ينشأ عن الجملة ثنائية الوظيفة الحفزية، أو من تشكل مركبات فعالة جديدة نتيجة التفاعل بين الأكسيدين [9]. لذلك اهتم الباحثون في العقود الأخيرة كثيراً بتشكيل جمل متعددة المكون مثل الأكاسيد المشتركة والمحملة والمعززة، وذلك لزيادة فعالية وانتقائية الحفاز وثباته الحراري والميكانيكي ومقاومته للتلد الحراري [7,8].

يعد تعيين الخواص حمض-أساس للمحفزات والمواد المازة الصلبة من الأهداف الأساسية لدراسة هذه المواد، ويساعد ذلك في طريقة تعيين مجال استخدام هذه المواد وخاصةً المحفزات وتحديد التفاعلات التي يمكن استخدام هذه المحفزات فيها.

تعد طريقة امتزاز الغازات من أهم الطرائق المستخدمة في تعيين الخواص حمض-أساس السطحية حيث تستخدم الغازات الأساسية مثل الأمونيا لتعيين الخواص الحمضية وتستخدم الغازات الحمضية مثل  $CO_2$  و  $SO_2$  لتعيين الخواص الأساسية السطحية. كما تستخدم الأسس الأمينية مثل البيريدين، البيريدين، ثلاثي إيثيل أمين.... إلخ على نطاق واسع لتعيين الخواص الحمضية، وتستخدم بعض الحموض مثل حمض البنزويك وحمض الليمون لتعيين الخواص الأساسية [10].

يمكن لبعض المركبات أن تمتاز على المراكز الحمضية والأساسية حيث إن الأمونيا بعد الامتزاز وأثناء تسخين المادة الصلبة يمكن أن يتفكك وفق التالي  $(NH_3 + H^+ + NH_2^-)$  [11,12].

تستخدم طريقة المجر الحراري المبرمج (TPD) لتعيين الكمية الحمضية السطحية الكلية، والتي تعتمد على أنه بعد حصول الامتزاز يسخن الصلب في مجال حراري معين وبسرعة تسخين معينة فتحدث عملية مج المادة الممتزة من على المراكز الحمضية حسب قوتها ودرجة حرارة التسخين، وبالتالي يمكن من خلال منحنيات TG (التي تعطي الفاقد الوزني بتابعة درجة الحرارة) الحصول على كمية المادة الممتزة عند كل مجال من درجات الحرارة وتعيين قوة وكمية المراكز الحمضية، إذ أن المراكز الضعيفة تتخلى عن المادة الممتزة عند درجات حرارة منخفضة بينما تتخلى المراكز القوية عن المادة الممتزة عند درجات حرارة عالية [13-15].

**أهمية البحث وأهدافه**

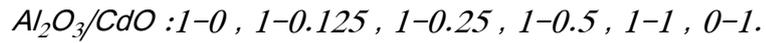
تتمتع الأكاسيد المعدنية المشتركة بفعالية وانتقائية عاليتين في العديد من التفاعلات الكيميائية الحفزية الصناعية مثل التكسير والهدرجة والأكسدة والبلمرة.... إلخ، لذلك انصب الاهتمام في تحضير جمل عدة من الأكاسيد المعدنية المشتركة عند شروط مختلفة حيث تلعب الحموضة دوراً أساسياً في تحفيز التفاعلات الحفزية السطحية. ونظراً

للاهتمام الكبير في تحضير واصطناع حفازات الأكاسيد المشتركة، والتي لاقت اهتماماً كبيراً من الباحثين والمشتغلين في الحفز الكيميائي بغية تطوير طرائق تحضيرها، وتحسين أدائها الحفزي، كان لابد من تعيين مدى فعالية جملة الأكاسيد المشترك  $Al_2O_3-CdO$  التي تم تحضيرها بتراكيب مختلفة وفق شروط حددت في دراسة سابقة [16]. وسيسهم هذا البحث في إلقاء الضوء من الناحية العلمية على تغير الحموضة السطحية مع التركيب. يهدف البحث إلى تحديد الحموضة السطحية النوعية للجملة الأكاسيد المشترك  $Al_2O_3-CdO$  بطريقة TPD (المج الحراري المبرمج) باعتماد البيريدين كأساس

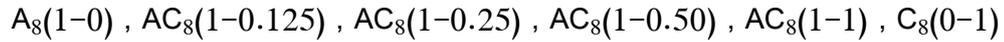
## طرائق البحث ومواده:

### 1. تحضير العينات:

تم تحضير ستة تراكيب مختلفة من جملة الأكاسيد المشترك  $Al_2O_3/CdO$  بالتريسيب المشترك وفق الشروط المثلى المحددة في دراسة سابقة [16]، وذلك بتحضير محاليل مشبعة من كبريتات الألمنيوم  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  و كبريتات الكاديوم  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  المائية (BDH) رشح المحلولان وتم مزجهما بكميات مناسبة وفق النسب المولرية التالية:



رسبت النواتج بإضافة العامل المرسب من محلول عالي التركيز للأمونيا  $NH_4OH$  30% وزناً بالتقريب مع التحريك المستمر باستخدام خلاط ميكانيكي وضبطت قيمة pH الناتج عند  $pH=8$  واستمر التحريك لمدة 2h وترك الهلام للترقيد لمدة 48h ومن ثم رشح على قمع بوخنر مع التفريغ وغسل الراسب بكمية مناسبة من الماء المقطر حتى التخلص التام من شوارد  $SO_4^{2-}$  ثم جفف الراسب في مجفف كهربائي عند الدرجة  $120^\circ C$  حتى ثبات الوزن طحنت العينات وتم حفظها في زجاجات مصنفة وأعطيت الرموز الآتية:



### 2. المعالجة الحرارية:

أخذت كمية من عينة من العينات السابقة وتم تكليسها بالصعق في مرمدة تكليس عند الدرجة  $400^\circ C$  باستخدام بوتقات خزفية التي وضعت في المرمدة بعد الوصول إلى الدرجة  $400^\circ C$  ثم تركت للتكليس لمدة ساعتين، وبعد إخراج العينة من المرمدة مباشرة تمت دراستها باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA لمعرفة الفاقد بالوزن والآثار الحرارية المرافقة ضمن مجال تسخين حراري  $20-900^\circ C$  وبسرعة تسخين  $10^\circ C/min$ . أخذ جزء من العينة المكلسة ونقعت بالبيريدين السائل لمدة 24h مع التحريك المستمر في درجة حرارة المخبر، ثم رشحت وجففت بالهواء الطلق لمدة 24h ثم أخضعت للتحليل الحراري التفاضلي TG-DTA كما ذكر أعلاه وذلك ضمن برنامج تسخين حراري  $20-400^\circ C$  وبسرعة تسخين  $10^\circ C/min$ .

ومن الجدير بالذكر أنه تمت دراسة خواص البنية النسيجية للعينات المحضرة في دراسة سابقة [16] كما هو موضح بالجدول (1).

الجدول (1) خواص البنية النسيجية للعينات المحضرة بالدراسة السابقة [16]:

العينة	V <sub>p</sub> ml/g	V <sub>o</sub> ml/g	V <sub>m</sub> ml/g	V <sub>meso</sub> ml/g	v <sub>o</sub> /v <sub>p</sub> x 100	$\bar{r}$ (nm)	E <sub>o</sub> kj/mol	D	C <sub>BET</sub>	S <sub>BET</sub>
A <sub>8</sub> (1-0)	0.246	0.097	0.094	0.149	38.88	1.92	15.90	0.032	167	261
AC <sub>8</sub> (1-0.125)	0.291	0.098	0.096	0.193	33.60	2.18	14.6	0.038	82	266
AC <sub>8</sub> (1-0.25)	0.282	0.130	0.124	0.155	46.09	1.64	15.3	0.035	127	344
AC <sub>8</sub> (1-0.5)	0.125	0.040	0.036	0.085	32.00	2.48	15.9	0.032	432	101
AC <sub>8</sub> (1-1)	0.064	0.018	0.017	0.026	28.23	2.69	15.2	0.036	190	46
C <sub>8</sub> (0-1)	0.032	0.006	0.006	0.026	18.75	3.81	12.9	0.049	66.7	17

### 3. طرائق الدراسة:

أ. أنجز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) Thermal Differential Analysis والوزني الحراري (TG) Thermal Graphymetry للعينات مختلفة التركيب باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA، وذلك في جو من الأرجون في المجال 20–900°C وبمعدل تسخين 10°/min.

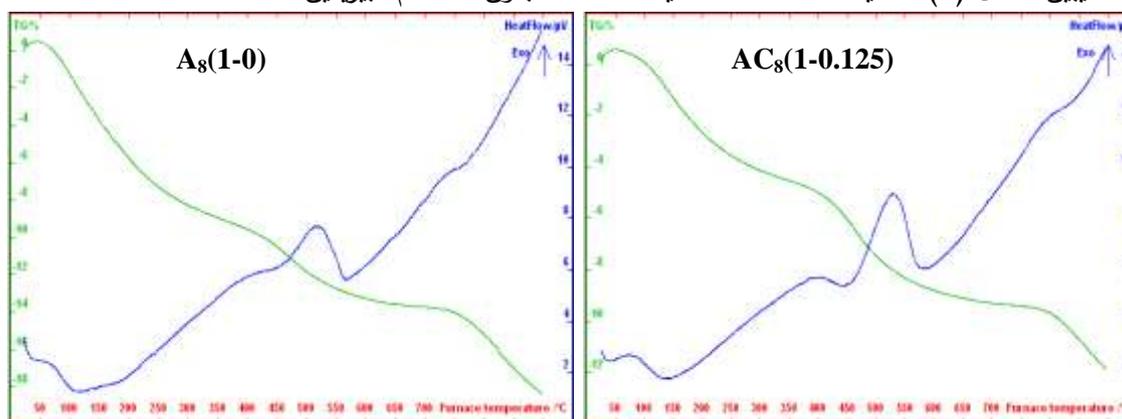
ب. حددت كمية الحموضة السطحية الكلية للعينات المعالجة بالبيريدين بطريقة المجر الحراري المبرمج (TPD) Temperature Programmed Desorption وذلك بتحديد الفاقد الحراري الوزني للعينات من خلال منحنيات TG ضمن المجال الحراري 20–400°C وبمعدل تسخين 10°/min ومقارنة الفاقد مع العينات غير المعالجة بالبيريدين ثم طرح كمية الفاقد الوزني للعينات غير المعالجة بالبيريدين من كمية الفاقد الوزني للعينات المعالجة بالبيريدين وذلك لمعرفة الفاقد الوزني لكمية البيريدين فقط والذي يعبر عن كمية الحموضة السطحية الكلية.

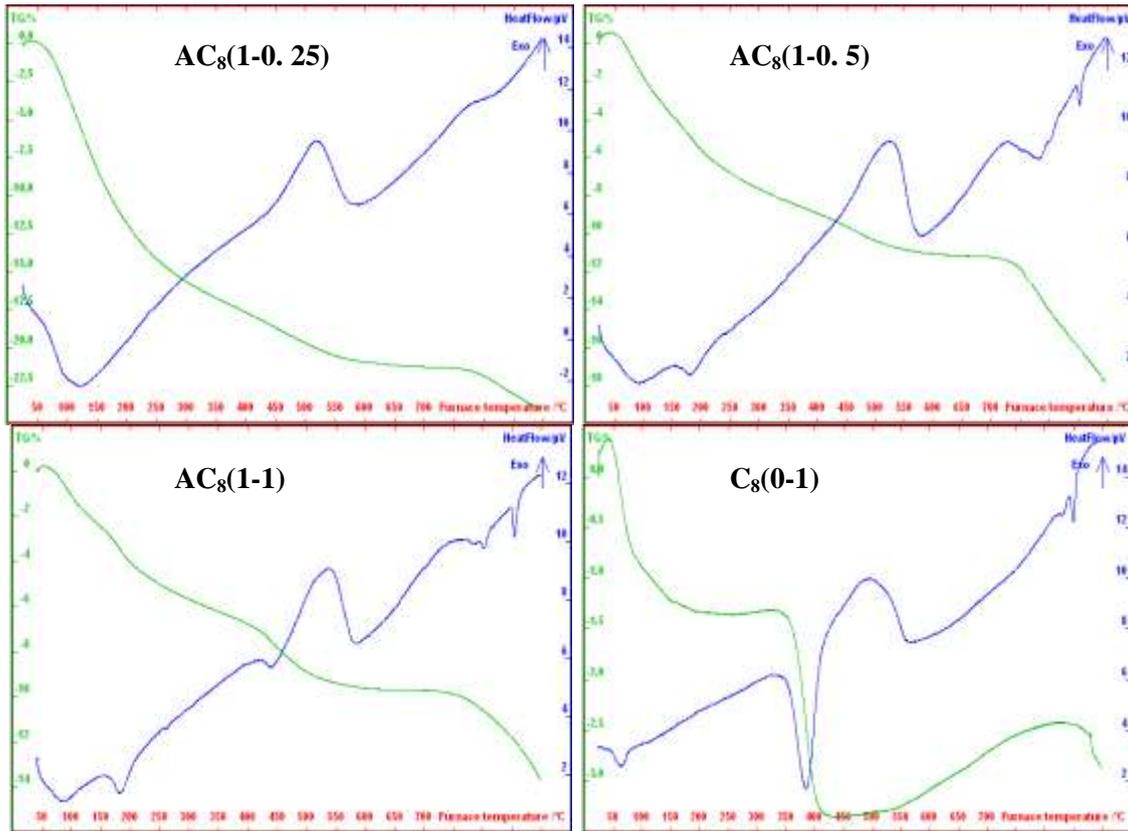
### النتائج والمناقشة

#### 1. التحليل الحراري التفاضلي والوزني الحراري TG-DTA:

#### Thermal Graphymetry and Differential Thermal Analysis:

يبين الشكل (1) منحنيات TG-DTA للعينات المكلسة بدون استخدام البيريدين:



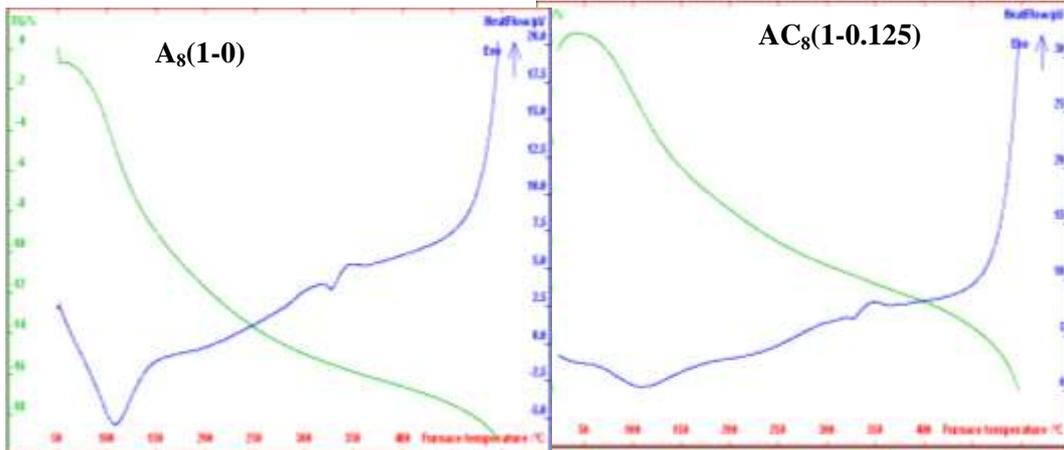


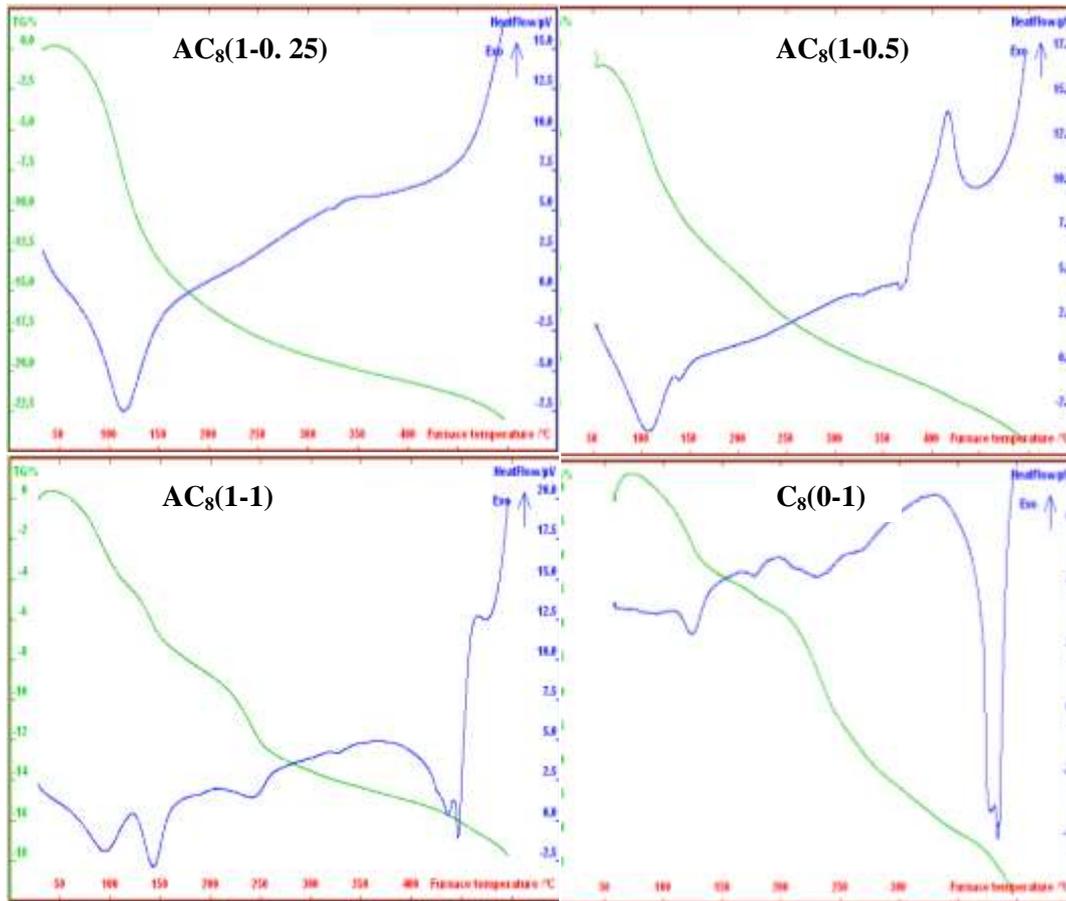
الشكل (1) يبين منحنيات TG-DTA للعينات المدروسة

2. الخواص حمض-أساس السطحية:

**Surface acid-basic properties:**

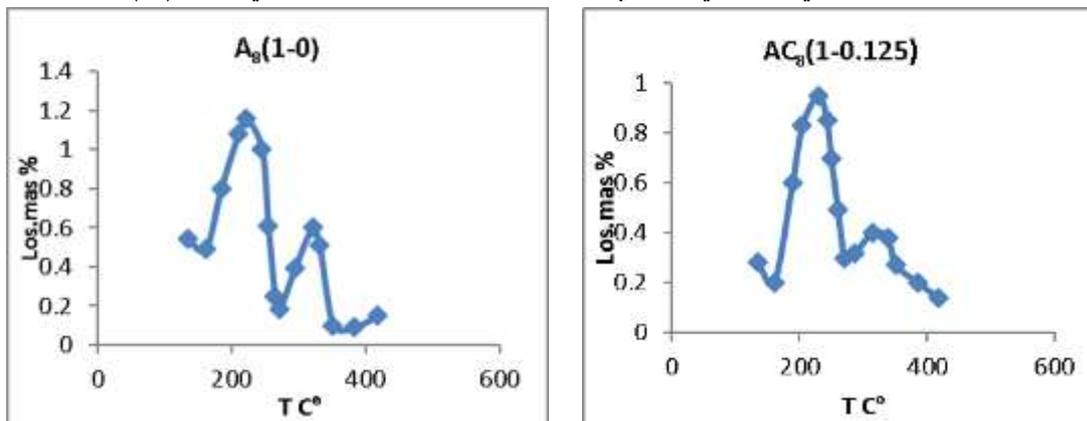
يبين الشكل (2) منحنيات TPD للعينات المدروسة باستخدام البيريدين كأساس:

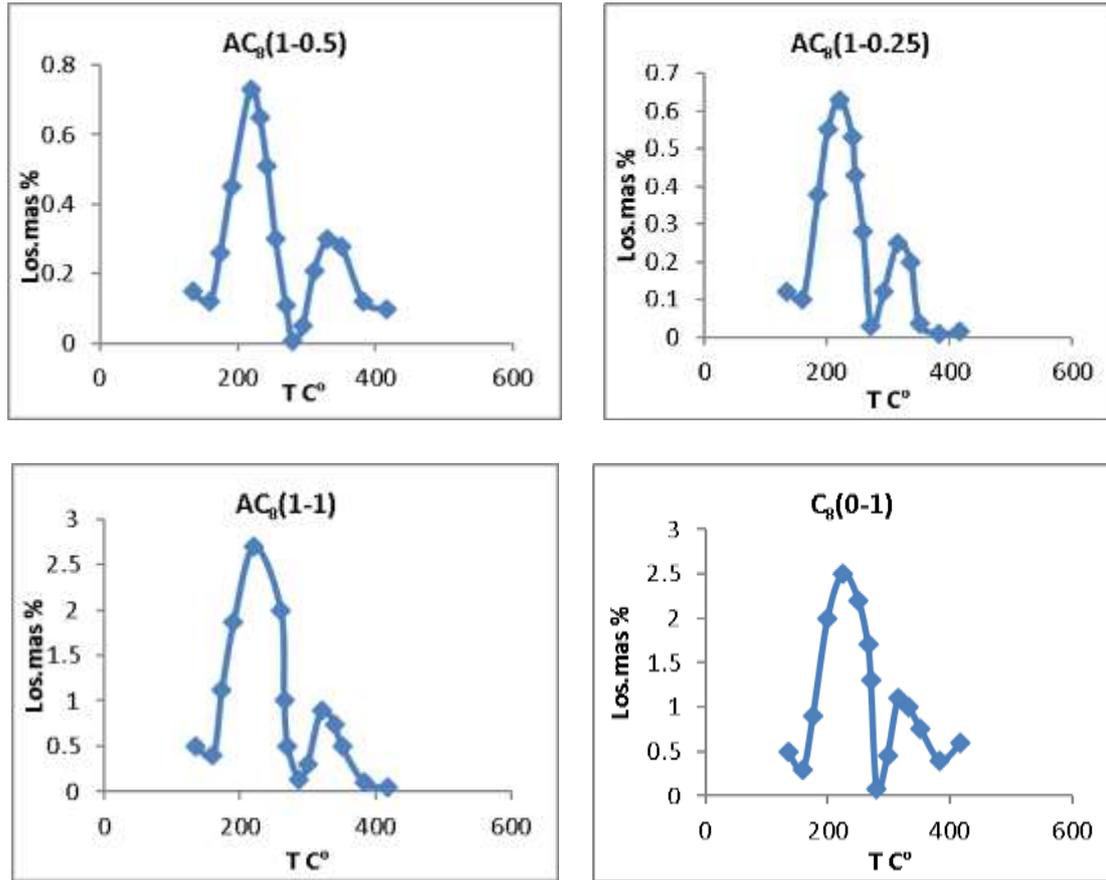




الشكل (2) يبين منحنيات TPD للعينات المدروسة باستخدام البيريدين كأساس

لوحظ من الشكل (2) في جميع المنحنيات ارتفاع في قيمة الفاقد الوزني في المجال  $160-350^{\circ}\text{C}$  بالمقارنة مع الفاقد الوزني الحراري للعينات المكلسة الموافقة بدون وجود البيريدين كأساس الشكل (1)، مما يؤكد على حصول امتزاز-مج للبيريدين على المواقع الحمضية السطحية [17] ولتحديد كمية البيريدين الممتز على المواقع الحمضية المتوسطة والقوية حدد الفاقد الوزني التفاضلي الحراري للعينات من خلال منحنيات TG في الشكل (3).





الشكل (3) يبين منحنيات الفاقد الوزني للعينات المدروسة

وبإهمال قوى امتزاز البيريدين الفيزيائية (امتزاز فيزيائي في المجال  $130-160^{\circ}C$ ) يلاحظ وجود قمتين الأولى في المجال الحراري  $160-270^{\circ}C$  وهي تمثل امتزاز البيريدين على المواقع الحمضية المتوسطة وقمة أخرى في المجال  $270-350^{\circ}C$  يمكن اعتبارها عائدة لامتزاز البيريدين على المواقع الحمضية القوية. ومن أجل تحديد مقدار الحموضة السطحية للعينات المدروسة قورنت نتائج تحليل الفاقد الوزني الحراري للعينات الشكل (2) مع نتائج تحليل الفاقد الوزني الحراري للعينات المكلسة الموافقة الشكل (1) وحسبت من أجل ذلك المقادير التالية:

W: وزن العينة المدروسة بالميلي غرام.

X: وزن البيريدين الممتز على المراكز الحمضية المتوسطة بالميلي غرام.

Y: وزن البيريدين الممتز على المراكز الحمضية القوية بالميلي غرام.

W': وزن الأكسيد الحقيقي بطرح كمية البيريدين الممتزة عليه ( $W'=W-X-Y$ ).

X': وزن البيريدين الممتز على المراكز الحمضية المتوسطة بالميلي غرام نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

Y': وزن البيريدين الممتز على المراكز الحمضية القوية بالميلي غرام نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

n<sub>1</sub>: عدد ميلي مولات البيريدين الممتزة على المراكز الحمضية المتوسطة نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

n<sub>2</sub>: عدد ميلي مولات البيريدين الممتزة على المراكز الحمضية القوية نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

Z<sub>1</sub>%: النسبة المئوية للحموضة السطحية المتوسطة نسبةً للحموضة الكلية.

Z<sub>2</sub>%: النسبة المئوية للحموضة السطحية القوية نسبةً للحموضة الكلية.

الجدول (2) يبين تحليل بيانات TPD لتحديد الحموضة السطحية المتوسطة والقوية:

العينة	W m.g	X m.g	Y m.g	W' m.g	X' m.g	Y' m.g	$n_1$ m.mol/g	$n_2$ m.mol/g	الحموضة الكليّة m.mol/g	Z <sub>1</sub> %	Z <sub>2</sub> %
A <sub>8</sub> (1-0)	45.63	0.52	0.26	44.85	11.59	5.79	0.15	0.07	0.22	66.69	33.31
AC <sub>8</sub> (1-0.125)	55.61	0.52	0.20	54.89	9.47	3.64	0.12	0.05	0.17	72.23	27.77
AC <sub>8</sub> (1-0.25)	44.74	0.28	0.11	44.35	6.31	2.48	0.08	0.03	0.11	71.79	28.21
AC <sub>8</sub> (1-0.5)	41.88	0.33	0.12	41.43	7.97	2.89	0.10	0.04	0.14	73.39	26.61
AC <sub>8</sub> (1-1)	44.68	1.18	0.40	43.11	27.38	9.28	0.35	0.12	0.47	74.69	25.31
C <sub>8</sub> (0-1)	44.26	1.09	0.48	42.69	25.53	11.24	0.32	0.14	0.46	69.43	30.57

يبين الجدول (2) تحليل بيانات TPD لتحديد الحموضة السطحية المتوسطة والحموضة السطحية القوية ويلاحظ من الجدول مايلي:

سجلت العينة AC<sub>8</sub>(1-1) أعلى قيمة للحموضة السطحية الكلية التي بلغت 0.47m.mol/g والتي توزعت على المراكز الحمضية متوسطة القوة بمقدار 0.35m.mol/g وعلى المراكز الحمضية القوية بمقدار 0.12m.mol/g، بينما سجلت العينة AC<sub>8</sub>(1-0.25) أقل درجة حموضة سطحية كلية التي بلغت 0.11m.mol/g والتي توزعت على المراكز الحمضية متوسطة القوة بمقدار 0.08m.mol/g وعلى المراكز الحمضية القوية بمقدار 0.03m.mol/g، نلاحظ من الجدول (2) أنه لا توجد علاقة واضحة بين ازدياد نسبة الكاديوم وتغير الحموضة السطحية الكلية للعينات، كما يبين الشكل (3) أن كمية المراكز الحمضية متوسطة القوة تكون أكبر من كمية المراكز الحمضية القوية وذلك لجميع العينات المدروسة.

يلاحظ أيضاً من الجدول (2) أن الحموضة السطحية الكلية لأكسيد الألمنيوم الصرف العينة A<sub>8</sub>(1-0) أقل بشكل واضح من الحموضة السطحية الكلية لأكسيد الكاديوم الصرف العينة C<sub>8</sub>(0-1)، وتتغير الحموضة السطحية الكلية لعينات الأكسيد المشترك ضمن هذا المجال، ولاتبدلي العينات تغيراً دورياً في قيمة الحموضة السطحية ويمكن أن يعزى ذلك لاختلاف تركيب العينات وتشكل مركبات سطحية غير فعالة.

مع هذا يمكن القول بشكل عام أنه بإضافة عنصر الكاديوم يرافقه في البدء انخفاض في الحموضة السطحية ثم تبدأ بالازدياد بارتفاع هذه النسبة، ويمكن إرجاع هذا الأمر إلى عوامل عدة مجتمعة أو منفردة، فبالنظر إلى تدرج نصف القطر الوسطي نجد أن تلك العينات التي لها نصف قطر صغير تكون الحموضة المقاسة لها منخفضة، وهذا يمكن إرجاعه إلى أن بعض المسامات لا تستطيع جزيئات البيريدين الوصول إليها. من جهة ثانية فإن العينات ذات النسبة العالية من CdO لاسيما AC<sub>8</sub>(1-1) تكون حموضتها عالية نظراً للحموضة العالية لأكسيد الكاديوم مقارنة مع Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## الاستنتاجات والتوصيات:

### الاستنتاجات

• بينت التغيرات الوزنية لمنحنيات TPD فقد وزني أعلى في المجال  $160-350^{\circ}C$  مقارنة مع الفاقد الوزني لنفس العينة في منحنيات TG-DTA مما يدل على حصول امتزاز-مج للبيريدين على المواقع الحمضية المتوسطة والقوية.

• أظهرت دراسة منحنيات التحليل الوزني التفاضلي حصول مج للبيريدين عن المواقع الحمضية المتوسطة في المجال الحراري من  $160-270^{\circ}C$  وحصول مج للبيريدين عن المواقع الحمضية القوية في المجال الحراري  $270-350^{\circ}C$ .

• لم يكن هناك علاقة واضحة بين الحموضة السطحية النوعية وتغير التركيب.

• سجلت العينة  $AC_8(1-1)$  أعلى درجة حموضة سطحية كلية بواقع  $0.47m.mol$  لكل جرام أكسيد موزعة على المراكز الحمضية المتوسطة بواقع  $0.35m.mol$  لكل جرام أكسيد وعلى المراكز الحمضية القوية بواقع  $0.12m.mol$  لكل جرام أكسيد.

• سجلت العينة  $AC_8(1-0.25)$  أقل درجة حموضة سطحية كلية بواقع  $0.11m.mol$  لكل جرام أكسيد موزعة على المراكز الحمضية المتوسطة بواقع  $0.08m.mol$  لكل جرام أكسيد وعلى المراكز الحمضية القوية بواقع  $0.03m.mol$  لكل جرام أكسيد.

### التوصيات:

• استكمال توصيف الأكاسيد المشتركة المحضرة بتراكيب مختلفة وذلك بتعيين الصيغة الإجمالية للأكسيد المشترك باستخدام دراسة وتحليل X-Ray.

• تعيين نوع المراكز الحمضية (مراكز برونشتد - لويس) بإجراء تحليل IR لعينات الأكسيد المشترك.

• اختبار الفعالية الحفزية للعينات مختلفة التركيب باختبارها على تفاعلات حفزية مرجعية من أجل ضبط شدة وفعالية التفاعل الحفزي.

• إجراء دراسة أكثر تفصيلاً لشروط تحضير جملة الأكسيد المشترك وذلك باختبار عدة شروط أخرى بحثاً عن الشروط التي قد تؤدي إلى تحسين كل من المساحة السطحية النوعية والحموضة السطحية والفعالية الحفزية.

### المراجع:

[1]. LIPPENS, B.C.; STEGGERDA, J.J. *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*. Ed., B.G. Linsen, Acad. Press, London and New York, 1970, Ch. 4, 171-211.

[2]. DDEWAELE, O; FROMENT, G.F. TAP Study of mechanism and kinetics of the adsorption and composition of methane on  $Ni/Al_2O_3$  and  $NiO/Al_2O_3$ . J, Catalysis Vol. 184, 1999, 499-513.

[3].ZHANG,X; LIU,J;JING, Y;XIE,Y. Support effects on the catalytic behavior of  $NiO/Al_2O_3$  for oxidative dehydrogenation of ethan to ethylene Appl Catalysis A , general 240. 2003, 143-150.

[4].SONG,CJ; KWAK,C; MOON,S.H. Effect of fluorine addition on the formation of active species and hydro treating activity of  $NiWS/Al_2O_3$  catalysts. Catalysis Today, 2002, 74, 193-200.

- [5]. WEST, J.; WILLIAMS, B. P.; YOUNG, N.; RHODES, C.; HUTCHINGS, G. J. *Ni- and Zn-promotion of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the hydrolysis of COS under mild conditions*, Catalysis Comm., 2001, 2, 135-138.
- [6]. ALAYA, M. N.; KARMAN, M.; SAHEN, H. *Study of some surface and catalytic properties of the mixed oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. R. J., Aleppo Univ., 2001, 35, 311-324.
- [7]. CORMA, A.; LOPEZ NIETO, J. M.; PARADES, N. *Preparation of V-MgO catalysts nature of active species precursors*. Appl Catalysis A, 1993, 104(2), 161-174.
- [8]. GIRGIS, B. S.; YOUSSEF, A. M.; ALAYA, M. N. *Studies on the mixed oxide catalyst MgO-SiO<sub>2</sub>*. Surface Technol., 1980, 9, 271-277.
- [9]. GUERRERO-PEREZ, M. O.; JANAS, J.; HABER, J.; MACHEIT, T.; MATACHOWSKI, L.; FIERRO, G. L. G.; BANARES, M. A. *Selective destruction of nitrogen-containing organic volatile compounds over Sb-V-O catalysts*. Appl. Catal. B: Environmental, 2007, 71(1-2), 85-93.
- [10]. KNOZINGER H., *In elementary reaction steps in heterogeneous catalysis*, ed. R. W. Joyner and R. V. Van Santner, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- [11]. GATES, B. C. *Catalytic Chemistry*. ed., John Willey & Sons, Inc New York & London, 1992, 458p.
- [12]. SHIMAZU K.; HATTORI H.; TANABE K., *Isomerization of 3-carene over MgO and CaO*, J. Catal., 1977, 48(1-3), 302 – 311 .
- [13]. PIZZIO L. R.; VAZQUEZ P. G.; CACERES C. V.; BLANCO M. N., *Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions*, Appl. Catal. A: General, 2003, 256, 125 – 139 .
- [14]. ABU I. I.; DAS D. D.; MISHAR H. K.; DALAI A. K., *Studies on platinum – promoted sulfated zirconia alumina: effects of pretreatment environment and carrier gas on n-butane isomerization and benzene alkylation activities*, J. Colloid Interface Sci., 2003, 276, 382 – 390
- [15]. MANRIQUEZ M. E.; LOPEZ T.; GOMEZ R.; GOMEZ R.; NAVARRETE J., *Preparation of TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid- base properties*, J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004, 220, 229 – 237 .
- [16]- رومية عقل، قواص حسام الدين، القاضي سلمى،. *تعيين الشروط المثلى لتحضير الجملّة Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdO ودراسة خواص البنية النسيجية،، سلسلة العلوم الأساسية، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، سوريا، اللاذقية، مجلد(38)، عدد(1)، 2016.*
- [17]. PIZZIO L. R.; VAZQUEZ P. G.; CACERES C. V.; BLANCO M. N., 2003 – *Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions*, Appl. Catal. A: General, 256, 125 – 139 .