Effect of Different Preparation Methods (dry and wet at 100°C, Hydrothermal at Different Temperatures) on the Properties of the Textile Structure of the Mixed Oxide Al_2O_3 / CdO

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

(Received 20 / 8 / 2024. Accepted 20 / 10 /2024)

□ ABSTRACT □

Different Samples of mixed oxide Al_2O_3/CdO were prepared using molar ratio (*Al/Cd* 1-0.25 mol). Samples were prepared by different methods, (dry, wetting and hydrothermal). The value of the specific surface area for the samples were $S_{BET} = 118.43 m^2/g$, $S_{BET} = 127.04 m^2/g$ and $S_{BET} = 205.36 m^2/g$ using different methods, dry, wetting and hydrothermal respectively.

Four samples were prepared by hydrothermal method at different temperatures 70, 100, 130 and 150 °C. The effect of the temperature on the properties of the tissue structure was studied. It was found that the specific surface area increased from 90.29 m2/g for the sample treated at 70°C to 205.36 m^2/g and then decreased to 163.73 m^2/g for the sample treated at 150°C.

Keywords: $CdO–Al_2O_3$ system, BET, Adsorption**,** Hydrothermal deposition.

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Professor, Department of Chemistry, Faculty of science, Tishreen University, Latakia, Syria.**
** **Professor , Department of Chemistry, Faculty of science, Tishreen University, Latakia, Syria.**
*** **PhD student, Department of Chemistry, Faculty of science, Tishreen University, Latakia, Syria. Salmaal-qadi@gmail.com**

تأثير طرائق التحضير المختلفة (الجافة و الرطبة عند درجة الحرارة 100^oC، والهيدروحرارية عند درجات حرارة مختلفة) على خواص البنية النسيجية لجملة الأكسيد المشترك Al_2O_3/CdO

د. عقل رومية *

د. حسام الدين قواص **

سلمى القاضي ***

(تاريخ الإيداع 20 / 8 / 2024. قُبِل للنشر في 20 / 10 /2024)

□ ملخّص □

حُضِرت عينات مختلفة من الأكسيد المشترك Al_2O_3/CdO وبنسبة مولية ثابتة 1-0.25 mol *Al/Cd*. تم تحضير العينات بطرائق مختلفة، (الجافة، الرطبة و الهيدروحرارية). كانت قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات، وباستخدام طرائق مختلفة، الجافة، الرطبة و الهيدروحرارية على التوالي. $S_{BET} = 118.43 m^2/g$، $S_{BET} = 127.04 m^2/g$، أما العينة المُحضرة بالطريقة الهيدروحرارية بلغت القيمة $S_{BET} = 205.36 m^2/g$.

تم تحضير أربع عينات بالطريقة الهيدروحراريَة عند درجات مختلفة 70, 100, 130, 150 ^oC. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على خصائص بنية الأنسجة .وجد أن المساحة السطحية النوعية ازدادت من 90.29 m^2/g للعينة المعالجة عند الدرجة 70^oC تم انخفضت إلى 163.73m^2/g للعينة المعالجة عند الدرجة 150^oC.

الكلمات المفتاحية: الأكسيد المشترك $CdO–Al_2O_3$ ،امتزاز ،BET، الترسيب الهدروحراري.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

* **أستاذ – قسم الكيمياء–كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.**

** **أستاذ – قسم الكيمياء–كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.**

*** **طالبة دكتوراه–كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية. Salmaal-qadi@gmail.com**

مقدِمة:

اهتم الباحثون في العقود الأخيرة كثيراً بتشكيل جمل متعددة المكون، وتعتبر الأكاسيد المشتركة من أكثر هذه الجمل اهتماماً، حيث أظهرت حفازات الأكاسيد المشتركة فعالية وانتقائية عاليتين أكثر من الأكاسيد المكونة لها. تحضر الأكاسيد المشتركة بالمزج الميكانيكي لهلامات الهدروكسيدات أو الترسيب المشترك والمعالجة الهيدروحرارية [1]. وتتأثر خواص البنية النسيجية التي تشمل المساحة السطحية النوعية والمسامية وتوزع حجوم المسام كثيراً بتركيب الأكسيد المشترك، طريقة التحضير، pH الترسيب درجة المعالجة الحرارية، درجة حرارة التكليس التي يخضع لها الحفاز[2].

حضرت في العقود الأخيرة هلامات الألومينا بشكل واسع، لإنتاج أنواع مختلفة من الألومينا الفعالة (Al_2O_3) لاستخدامها كمواد مازة، وفي التطبيقات الكروماتوغرافية [3]، كما تستخدم الألومينا حالياً كحامل للحفازات الأكسيدية، مثل NiO، Fe_2O_3, CoO, Mo_2O_3 ...إلخ [4,5] والمعدنية مثل Ni و Pt و Sn و Pd و W ....إلخ[6-9].

تحضر الأكاسيد المشتركة بالمزج الميكانيكي لهلامات الهيدروكسيدات أو الترسيب المشترك أو التغطية السطحية أو النقع [1,10,11,12]، ويمكن التحكم بسهولة بالتركيب الكيميائي لهذه الحفازات حيث أن أداء وفعالية الأكاسيد المشتركة كحفازات يعتمد على تركيب الحفاز وعلى بنيته النسيجية ومساميته [13]، وتتأثر خواص البنية النسيجية للأكاسيد المشتركة المساحة السطحية النوعية، المسامية، توزع حجم المسام، و وعلى طبيعة السطح الكيميائية حمض – أساس بتركيب الأكسيد المشترك والمعالجة الحرارية التي يخضع لها [14].

أثبتت الدراسة[15] أن مزج هلامي الألومينا مع الكادميا بالنسبة المولرية (1-0.25) الذي تم ترسيبه بعامل الترسيب NaOH سيؤدي إلى زيادة معتبرة في المساحة السطحية النوعية وحجم المسام الكلي، ارتفاع نسبة CdO أكثر من 20% فإنها تؤدي إلى تناقص خواص البنية النسيجية، وتكون قيم المساحة السطحية النوعية للأكسيد المشترك وحجم المسام الكلي أعظمية عند التكليس 400-500°C.

حضرت جملة الأكسيد المشترك Al_2O_3/CdO بطريقة الترسيب المشترك لتحديد الشروط المثلى من حيث السطح النوعي S_{BET}، وتبين أن الشروط المُثلى هي: المحاليل المشبعة لأملاح الكادميوم والألمنيوم، الأمونيا المركزة كعامل مُرسب، pH الترسيب يساوي 8، والتكليس بالصعق عند الدرجة 400°C لمدة ساعتين [16].

استخدمت الأكاسيد المعدنية حديثاً في تفاعلات الأكسدة الضوئية لبعض الأيونات فقد وجد أن المحفزات V_2O_5 و ZnO و Al_2O_3 تكون حفازات فعالة عند الأكسدة الضوئية لأيونات I^- في المحاليل المائية للإيتانول، بينما CdO لا يكون كذلك [17]، كما وجد أن CdO و Al_2O_3 تكبح الأكسدة الضوئية لأيونات Fe^{2+} [18]، وحيث أن Al_2O_3 CdO تكون حفازات فعالة لأكسدة الأنيلين إلى آزو بنزن [19].

تمتلك الأكاسيد المشتركة خواص حفزية أفضل من الخواص الحفزية لكل من الأكسيدين على حدى [20]، ويعزى ذلك إلى المفعول التآزري (التعاوني) يمكن أن ينسب إلى تشكله من ثنائي الوظيفة الحفزية، أو إلى تشكيل مركب نشط جديد ناتج من التفاعل بين الأكسيدين[21]. والأكاسيد المشتركة: هي الجمل المكونة من أكسيدين أو أكثر، والمحملة والمعززة ، ومن أكثر هذه الجمل اهتماماً واستخداماً نذكر منها SiO_2-MgO [22]، $Al2O_3/Fe_2O_3$ [4]، -V_2O_5 Al_2O_3 و V_2O_5-MgO [22,23] وغيرها. اهتم الباحثون في العقود الأخيرة كثيراً بتشكيل جمل متعددة المكون مثل الأكاسيد المشتركة والمحملة والمعززة، وذلك لزيادة فعالية وانتقائية الحفاز وثباته الحراري والميكانيكي ومقاومته للتلبد الحراري [20,23].

أهمية البحث وأهدافه:

أظهرت الأكاسيد المشتركة أنها تمتلك مقاومة للتلبد الحراري ، وفعالية وانتقائية حفزية عالية في تفاعلات التكسير والهدرجة والأكسدة وتفاعلات البلمرة ... وغيرها، حيث تؤثر هذه الحفازات تأثيراً كبيراً في سرعة التفاعلات الكيميائية وتغير من آليتها وتخفض من طاقتها التنشيطية، وهذا يخفف من تكاليف الإنتاج للصناعاتَ البتروليَة و الكيميائية بشكلٍ كبير.

يهدف البحث إلى تحضير جملة الأكسيد المشترك Al_2O_3/CdO بالطريقة الجافة، الطريقة الرطبة عند الدرجة 100^oC، والطريقة الهدرو حرارية عند درجات حرارة مختلفة ^oC 70, 100, 130, 150، ودراسة تأثير ذلك على خواص البنية النسيجيَة.

طرائق البحث ومواده:

أ- **تحضير العينات:**

تم تحضير عينات من جملة الأكسيد المشترك بنسبة موليَة ثابتة $Al_2O_3/CdO(1-0.25)$ وإضافة بيكربونات الأمونيوم وفق النسبة الموليَة اللازمة حسب التفاعلات التالية:

$$Al_2(SO_4)_3.18H_2O + 6NH_4HCO_3 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6CO_2 + 18H_2O + 3(NH_4)_2SO_4$$

وذلك

$$3CdSO_4.8H_2O. + 6NH_4HCO_3 \rightarrow 3Cd(OH)_2 + 6CO_2 + 8H_2O + 3(NH_4)_2SO_4$$

بعدة طرائق:

1. **الطريقة الجافة:** العينة الأولى: حيث تم طحن الكمية المناسبة من كبريتات الألمنيوم، كبريتات الكادميوم بحيث تكون النسبة $Al_2O_3:CdO$ 1:0.25 وطحن نترات الأمونيوم اللازمة للترسيب ومزجهم، ثم وضعهم في أوتوكلاف مؤلف من وعاء من التفلون داخل وعاء من الكروم مغلق الإحكام ومن ثم وضعه في الفرن عند درجة الحرارة $100°C$ لمدة 7 ساعات، وأعطيت الرمز $D\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$.
2. **الطريقة الرطبة:** العينة الثانية: تم تحضيرها بنفس الخطوات السابقة ولكن بعد وضعها في الأوتوكلاف تم إضافة كمية من الماء المقطر ومن ثم وضعه في الفرن عند درجة الحرارة $100°C$ لمدة 7 ساعات، وأعطيت الرمز $W\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$.
3. **الطريقة الهيدروحرارية:** العينات 3، 4، 5، و 6، تم تحضير محاليل مشبعة من كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ وكبريتات الكادميوم $3CdSO_4.8H_2O$ (BDH) بكميات مناسبة بحيث تكون نسبة الأكسيدين $Al_2O_3/CdO\ 1-0.25$ ، وبعد ترشيح المحلولين و مزجهما، تم إضافة العامل المرسب بكمية مناسبة من محلول مشبع من بيكربونات الأمونيوم مع التحريك المستمر باستخدام قضيب زجاجي حتى المزج التام، وتشكل الهلام وتُرك الهلام لمدة 24h ومن ثم وضع العينات في أوتوكلاف مؤلف من وعاء من التفلون داخل وعاء من الكروم مغلق الإحكام ومن ثم وضعهم في الفرن عند درجات حرارة ^oC 70, 100, 130, 150 الحرارة $100°C$ لمدة 7 ساعات، ثم غُسل الراسب بكمية مناسبة من الماء المقطر حتى التخلص التام من شوارد SO_4^{-2} وأعطيت العينات الرموز التالية:

$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)70$ $H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$ $H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)130$

$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)150$ ، ثم كُلَست العينات عند الدرجة 400^oC لمدة ساعتين.

ب- طرائق الدراسة

تم تعيين البنية النسيجية للعينات المحضرة (المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام المتوسط، حجم المسام الدقيق...إلخ)، وذلك من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها بطريقة امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K وذلك باستخدام جهاز آلي مبرمج من نوع Gemini 2375 بعد تفريغ العينات في مفرغة ملحقة بالجهاز عند الضغط المنخفض عند الدرجة 250^oC لمدة ست ساعات.

النتائج والمناقشة:

تمت دراسة البنية النسيجية لجميع العينات المحضرة من تحليل البيانات الامتزازية الناتجة عن امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K، باستخدام جهاز Gemini.

عُينت المساحة السطحية النوعية بتطبيق علاقة BET الخطية التالية [26].

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m}X \qquad (1)$$

حيث $X = P/P_o$ قيمة الضغط النسبي، V- حجم الغاز الممتز في الشروط النظامية، V_m- سعة الطبقة الأحادية، C_{BET}- ثابت.

يبين الجدول (1) أن أعلى قيمة للمساحة السطحية هي للعينة $H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$ والتي بلغت 205.36 m^2/g حيث تبين أن الطريقة الرطبة بالترسيب الهدروحراري أعطت أفضل قيمة للمساحة السطحية النوعية، بينما كانت المساحة السطحية النوعية للعينتين: $D\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$ و $W\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$ متقاربة.

الجدول (1) تأثير طرائق التحضير على قيم S_{BET} المعينة من تحليل بيانات امتزاز النتروجين

العينة	درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية °C	الطريقة المحضرة	S_{BET} m^2/g
$D\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$	100	الجافة	118.43
$W\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$	100	الرطبة	127.04
$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$	100	الهيدروحرارية	205.36

تمت دراسة تأثير درجة حرارة المعالجة الهيدروحراريَة على قيمة المساحة السطحية النوعية S_{BET} فحصلنا على النتائج التالية.

الجدول (2) تأثير درجة حرارة المعالجة الهيدروحراريَة على قيم S_{BET} المعينة من تحليل بيانات امتزاز النتروجين

العينة	درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية °C	الطريقة المحضرة	S_{BET} m^2/g
$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)70$	70	هيدروحراريَة	90.29
$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$	100	هيدروحراريَة	205.36

$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)130$	130	هيدروحراريَة	178.73
$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)150$	150	هيدروحراريَة	163.73

مما سبق نلاحظ أن قيمة المساحة السطحية النوعية ترتفع من القيمة $90.29 m^2/g$ في العينة $H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)70$ لتصبح أعظميَة للعينة $H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$ ثم تعود هذه القيمة للتناقص بزيادة درجات حرارة المعالجة الهيدروحرارية.

يبين الشكل (1) منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة ويظهر من الشكل أن جميع المنحنيات تنتمي إلى النوع IV حسب تصنيف سينغ ورفاقه [24]، وتظهر الأنشوطة التخلفية على جميع منحنيات الامتزاز التي تنغلق عند قيمة الضغط النسبي $0.45 \approx$ مما يدل على حدوث التكاثف الشعري في المسامات الانتقالية، تظهر أيضاً ركبة على منحنيات الامتزاز عند قيم الضغط المنخفض حتى 0.1 مما يدل على احتواء العينات على نسبة من المسامات الدقيقة. حسبنا المساحة السطحية S_{BET} من تحليل معطيات البيانات الامتزازية وفق العلاقة (1).

يبين الشكل (2) رسومات BET الخطية، لحساب قيمة الثابت C_{BET}، وسعة الطبقة الأحادية V_m من قيم الميل والتقاطع وفق العلاقة (1)، والتي تستخدم لحساب المساحة السطحية النوعية، وذلك من خلال قيمتي الميل والتقاطع بتطبيق العلاقتين $C=(m/i)+1 \quad V_m=1/(m+i)$، ومن ثم حساب S_{BET} من العلاقة (2):

$$S_{BET}=4.37\times V_m \qquad (2)$$

تبين رسومات BET خطية واضحة في مجال الضغط النسبي (0.05-0.2)، وتم حساب قيمة حجم المسام الكلي V_p بواحدة ml/g وذلك عن طريق تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $P/P_o=0.95$ إلى الحالة السائلة وعلى اعتبار أن كثافة النتروجين عند الدرجة 77K تساوي $0.808\ g/cm^3$ وذلك بعد ضربه بالثابت 15.47 $.10^{-4}$ وبعد ذلك حسبنا نصف قطر المسام الوسطي $\bar{r}$ باستخدام العلاقة:

$$\bar{r}=\left(\frac{2V_p}{S_{BET}}\right)\times 10^3\ nm \qquad (3)$$

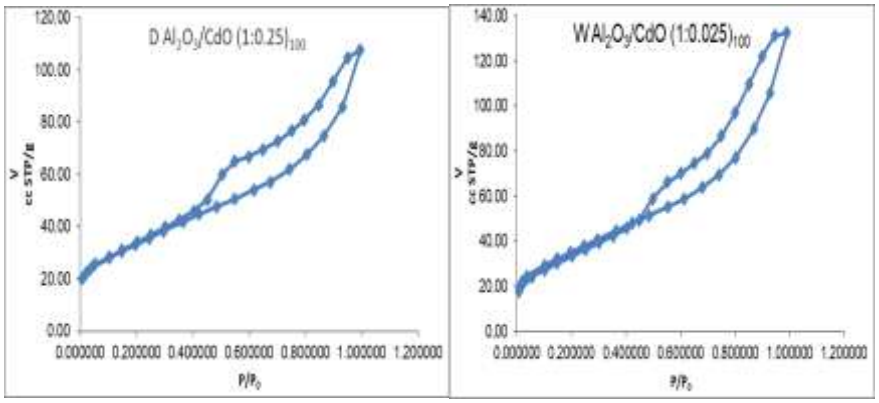
حددنا حجوم المسام الدقيق باستخدام طريقة دوبينين– رادوشكيفتش DR [25] ، وذلك بتطبيق العلاقة التالية:

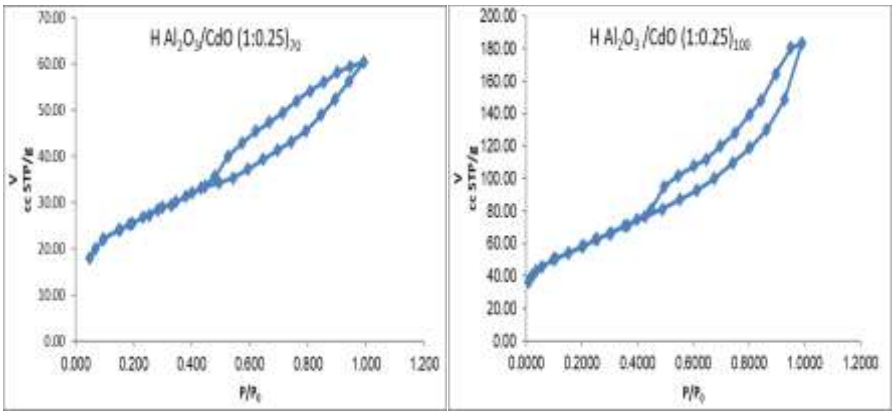
$$\log V=\log V_o-D\left(\log {}^{P}/_{P_o}\right)^2 \qquad (4)$$

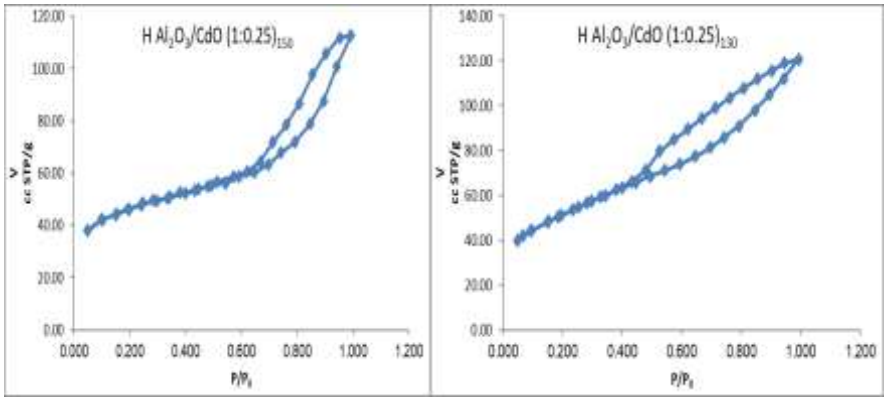
حيث تمثل V_o – حجم المسام الدقيقة، -D ثابت دوبينين ويلاحظ كما هو واضح في الشكل (3) ، من خلال المنحنيات أن المجال الخطي يقع في مجال الضغوط النسبية المنخفضة حتى 0.04 ثم يبدأ بالانحراف نحو الأعلى ونلاحظ أن المجال الخطي للعينات يتطابق تقريباً مما يدل على تشابه هذه العينات من حيث احتوائها على المسامية الدقيقة.

حُسبت قيمة كل من V_o , D باستخدام العلاقة (4) للجزء الخطي من المنحنيات في الشكل (3)، وذلك من التقاطع والميل ثم حسبنا نسبة المسام الدقيقة في جميع العينات وكذلك قيمة الطاقة المميزة للامتزاز E_o بالعلاقة:

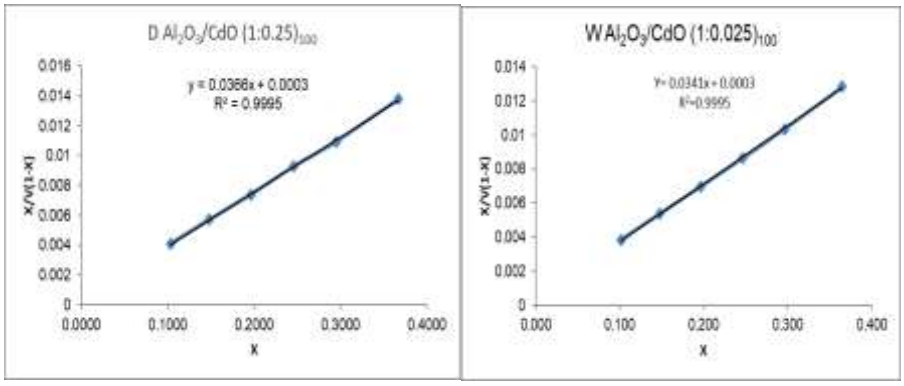
$$E_o = 2.8574/(D)^{1/2} \qquad (5)$$

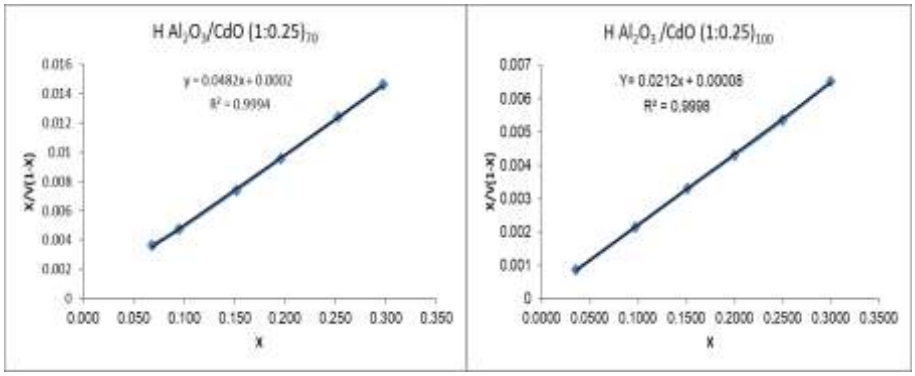


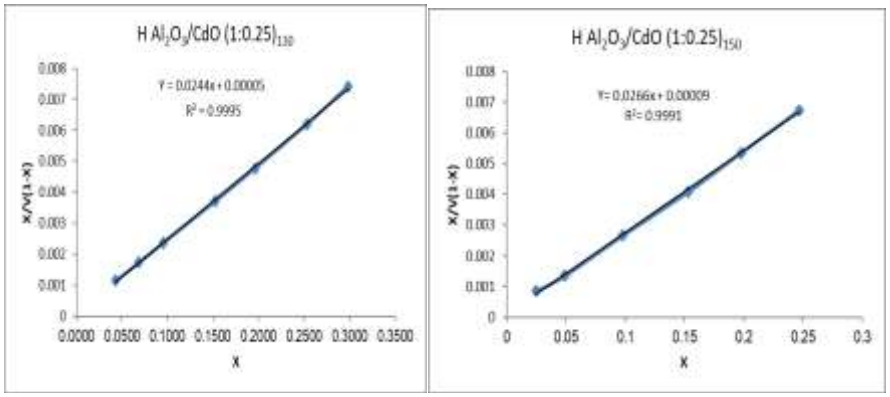




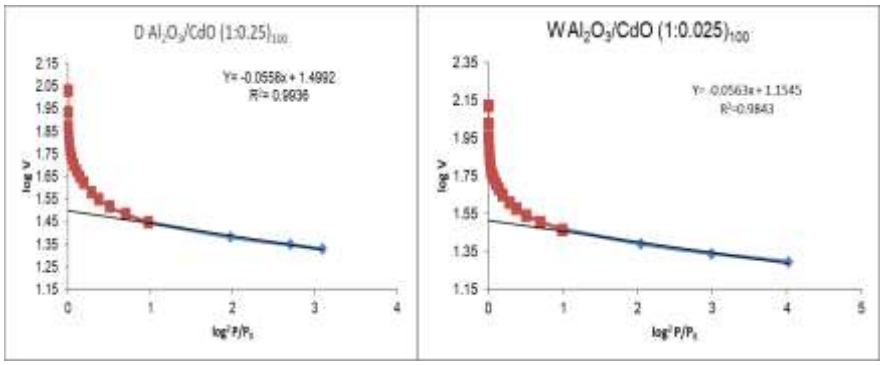
الشكل (1) يبين منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة

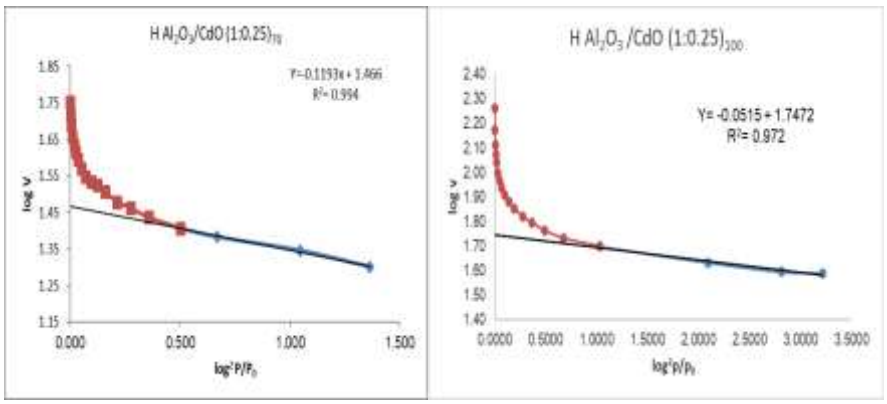


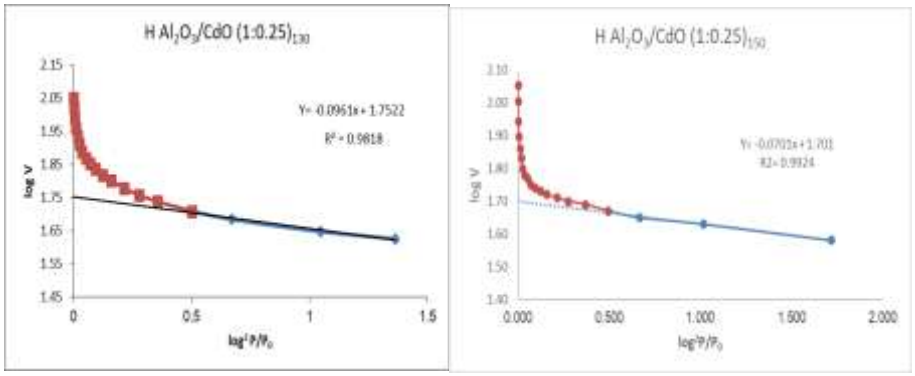




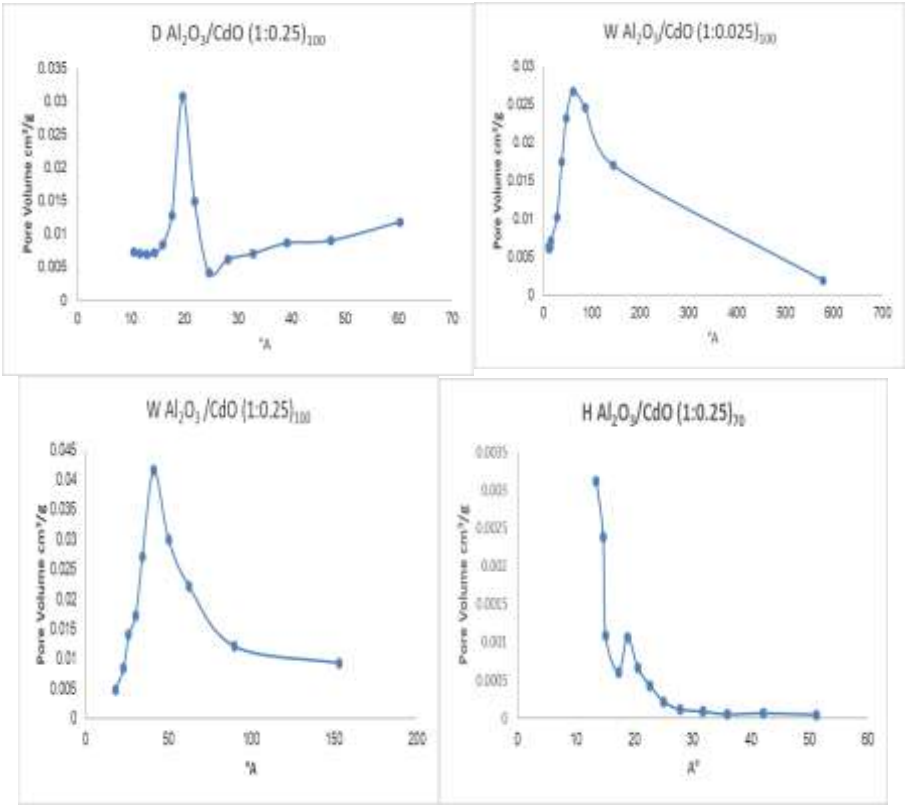
الشكل (2) يبين رسومات BET الخطية







الشكل (3) يبين علاقة دوبينين رادكوشكيفتش (DR)



الشكل (4) يبين توزع حجم المسام

يبين الجدول(3) عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة.

يلاحظ من الجدول (3) أن قيمة المساحة السطحية النوعية S_{BET} تكون أفضل ما يمكن للعينة 4 المحضرة بالطريقة الهيدروحرارية من تلك العينتين 1 و 2 المحضرتين بالطريقة الجافة و الرطبة على التوالي، كما تلاحظ أن تأثير درجة حرارة على المعالجة الهيدروحرارية تكون أفضل ما يُمكن للعينة (4) عند الدرجة 100^o، وهذا يتوافق مع تغيَرات كل من V_p, V_o, V_m, V_o/V_p، كما يبين الجدول (3) أن قيم C_{BET} تدل على الألفة الضعيفة بين الماز و الممتز بينما تدل قيم E_o المنخفضة على أن الامتزاز من النوع الفيزيائي.

الجدول (3) يبين عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

العينة		S_{BET}	V_p ml/g	V_o ml/g	Vm ml/g	V_{meso} ml/g	v_o/v_p x 100	$\bar{r}$ (nm)	E_o kj/mol	D	C_{BET}
1	$D\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$	118	0.17	0.05	0.043	0.119	29.6	2.85	12.96	0.056	123
2	$W\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$	127	0.21	0.05	0.046	0.156	25.0	3.28	12.04	0.056	115
3	$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)70$	90	0.10	0.05	0.033	0.049	48.4	2.10	08.27	0.119	242
4	$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$	205	0.29	0.09	0.074	0.198	31.3	2.80	12.59	0.052	266
5	$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)130$	179	0.19	0.09	0.064	0.101	46.8	2.13	09.22	0.096	489
6	$H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)150$	164	0.18	0.08	0.059	0.098	44.6	2.16	10.79	0.070	297

يبين الشكل (4) توزع حجم المسام لجميع عينات الأكسيد المشترك المدروسة. يظهر من الشكل (4) أن غالبيَة المنحنيات متشابهة تقريباً ذات توزع منتظم وتوجد قمة عند نصف القطر r_p=20A° أي في مجال المسام الانتقالي (ميزو). أما العينة (4) $H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)100$ تبدي قمة عريضة نسبياً في المجال r_p=75A°، بينما العينة (3) $H\ Al_2O_3/CdO\ (1:0.25)70$ قمة ضعيفة عند نصف القطر r_p=20A° وتوزع غي منتظم.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات

- الطريقة الهيدروحرارية أفضل من الطريقة الجافة والرطبة من حيث S_{BET} بلغت قيمة المساحة السطحيَة النوعية $S_{BET} = 205.36 m^2/g$.
- تأثير درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية تُبين أن الدرجة 100^oC تُعطي أكبر سطح نوعي.
- تناقص V_o والنسبة المئوية للمسامية الدقيقة بشكل مشابه لتغير S_{BET}.

التوصيات

- متابعة الدراسة لتعيين الخواص حمض – أساس للعينات المحضرة.
- دراسة تأثير الثبات الحراري بطريقة TG-DTA للعينات المحضرة.
- دراسة تأثير العامل الموجَه على خواص البنية النسيجيَة.
- اختبار الفعالية الحفزية لبعض من هذه العينات في تفاعل معين.

References:

[1]. ALAYA, M,N; YOUSSEF, A,M; ROUMIE, A;GRGE, R; 2010, Physico-chemical properties of CdO-Al2O3 catalysts. I-structural characteristics. J, Arabian Journal of Chemistry, 7, 722-731.
[2]. TWIGG M. V.; RICHARDSON J.T., 2000, Effect of alumina incorporation in co precipitated NiO-Al2O3 catalysts. Appl. Catalysis A, 190(1-2), 61-72.
[3]. 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.
[4]. KAWASS, H; Suliman,S; Shahin, D. Preparation and study of the common oxide system Al2O3/Fe2O3 and the effect of the directing agent (polyethylene glycol) on the properties of the tissue. Tishreen university research journal, Basic sciences series, 2024, 46(1).
4 [5]. ZHANG,X; LIU,J;JING, Y;XIE,Y. Support effects on the catalytic behavior of NiO/AL2O3 for oxidative dehydrogenation of ethan to ethylene Appl Catalysis A ,2003, general 240. 143-150.
[6]. SONG,CJ; KWAK,C; MOON,S.H. Effect of fluorine addition on the formation of active species and hydro treating activity of NiWS/Al2O3 catalysts. Catalysis Today, 2002, 74, 193-200.
[7]. SZYJA,B; SZCZYGIEL,J. Energetically preferred locations of hydrocarbons in the structure of a Pt-Sn/γAl2O3 catalysts. J, Molecular catalysis A, 2004, Chemical, 219. 343-350.
[8]. YU,H;KENNDY,E,M; UDDIN,M,Z;DLUGOGORSKI,B,Z. Catalytic hydrodehalogenatoin of halon 1211(CBrClF2) over γ- alumina – supported Ni,Pd and Pt catalysis. Ctalysis Today, 2004, 88, 183-194.
[9]. WEST,J;WILLIAMS,B,P;YOUNG,N;RHODES,C;HUTCHINGS,G,J. Ni- and Zn-promotion of γ-Al2O3 for the hydrolysis of COS under mild conditions, Catalysis Comm., 2001, 2, 135-138.
[10]. GIRGIS,B,S; YOUSSEF,A,M; ALAYA,M,N. Studies on the mixed oxide catalyst MgO-SiO2. Sueface Technol.,1980, 9, 271-277.
[11]. ALAYA, M, N; KARMAN, M; SAHEN, H. Study of some surface and catalyticproperties of the mixed oxide Al2O3-V2O5. R,J, Aleppo Univ., 2001,35, 311-324.
[12]. GHOZZA,A,M; EL-SHOBAKY,H,G. Effect of Li2O-doping of CdO/Fe2O3 system on the formation of Nano crystalline CdFe2O4. Material Sci Eng B, 2006, 127, 233-238.
[13]. KIRUMAKKI,S,R; SHPEIZER,B,G; SAGAR,G,V; CHARY,K,V,R; CLEARFIELD,A. Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO2-Al2O3
[14]. TWHGG,M,V; RICHARDSON,J,T. Effect of alumina incorporation in Coprecipitated NiO/Al2O3 catalysts. Appl. Catalysis A, 2000, 19 , 61-72.
[15]. ALAYA, M; ROUMIE, A; GRGE, R. Some physico-chemical properties of the mixed oxide Al2O3/CdO. 3- The structure prepared by mechanical mixing. Aleppo university research journal, Basic sciences series, 2006, 51, 51-68.
[16]. ROUMIE, M; KAWASS, H; ALQADI, S. Determination of ideal conditions to preparation of system Al2O3/CdO and study the texture properties. Tishreen university research journal, Basic sciences series, 2016, 38(1).
[17]. KARUNAKARAN,C; SENTHELVELAN,S; KARUTHAPANDIAN,K. Photooxidation of iodine ion on some semiconductor and non-semiconductor surfaces. Catalysis Com., 2004, 5, 283-290.
[18]. KARUNAKARAN,C; DLANALEKSHMI, R; KARUTHAPANDIAN,S. Inhibition of photo oxidation of iron II by some semiconductors. J, Photochim &photobiology a, 2005, 170, 233-238.

[19]. KARUNAKARAN,C; SENTHELVELAN,S. Photo catalysis with ZrO2 oxidation of aniline. J, Molecular Catalysis A, 2005, 233, 1-8.
[20]. GIRGIS,B,S; YOUSSEF,A,M; ALAYA,M,N. Studies on the mixed oxide catalyst MgO-SiO2. Sueface Technol.,1980, 9, 271-277.
[21]. GUERRERO-PEREZ, M, O; JANAS, J; HABER, J; MACHEI,T; MATACHOWSKI,L; FIERRO,G,L,G; BANARES,M,A. Selective destructionOf nitrogen-containing organic volatile compounds over Sb–V–O. catalysts. Appl. Catal. B: Environmental, 2007, 71(1-2), 85-93.
[22]. ALAYA, M, N; KARMAN, M; SAHEN, H. Study of some surface and catalyticproperties of the mixed oxide Al2O3-V2O5. R,J, Aleppo Univ., 2001,35, 311-324.
[23]. 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.
[24]. GREGG, S, S, J; SING, K, S, W. Adsorption, surface area and porosity, Academic press, London, New York, 1984.15p.
[25]. Dubinin.M. M; 1975, progress in surface and membrane science, Ed. Cadenhead. D. A, Danielle. J.F and Rosen bur. G.M, Acad. Press, New York, p.1-70.