

II- تطوير حفاز يحتوي على الكروم والموليبدينوم من الفئة VIB على قاعدة مزيج من الزيوليت السوري من «موقع أم أذن» والبننتونيت السوري والألومينا لإزالة الفحوم الهيدروجينية (CH) غير المحترقة المنبعثة من عوادم السيارات ودراسة خواصه السطحية وفعاليته الحفزية

لبنى الحمود⁽¹⁾ و يحيى وليد البزرة⁽²⁾ و ملك الجبة⁽³⁾

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2011/10/16

قبل للنشر في 2012/02/06

الملخص

أول مرة حُضِرَ حفاز الكروم والموليبدينوم ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$) على قاعدة مزيج من الزيوليت السوري الطبيعي (Z) من موقع (أم أذن) في جنوب سورية والبننتونيت السوري الطبيعي (B) المحملين بأكسيد الكروم والموليبدينوم وألومينا - أكسيد الكروم. أجريت الدراسة الكيميائية والفيزيائية للبننتونيت والزيوليت إذ تبين أن فلزات الزيوليت من نوع "الفلبسيت ومارغريت". فضلاً عن ذلك أجريت الدراسة الحرارية التفاضلية لعينات البننتونيت والزيوليت إذ لوحظت أفعال ماصة وناشرة للحرارة. ومن خلال الدراسة الطيفية لوحظ وجود عصابات امتصاص ثابتة نوعاً ما لمزائج "البننتونيت والزيوليت" و"البننتونيت والزيوليت وحفاز الكروم والموليبدينوم قبل إجراء التجارب الحفزية على المزيج" وبعدها باستخدام FTIR وخاصة للعصابة C-O عند 1100 سم^{-1} تقريباً وتناقص في شدة عصابة الامتصاص O-H عند 3448 سم^{-1} تقريباً. وقد درس امتزاز النتروجين لكل من عينة البننتونيت والزيوليت ومزيج البننتونيت والزيوليت ومزيج البننتونيت والزيوليت وحفاز الكروم والموليبدينوم، إذ لوحظ تناقص المساحة السطحية بحسب BET ولاغميور لمزيج البننتونيت والزيوليت وحفاز الكروم والموليبدينوم عما كانت عليه في كل من البننتونيت والزيوليت ومزيج البننتونيت والزيوليت. وأول مرة أجريت الدراسة الحفزية لحفاز الكروم والموليبدينوم ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$) وذلك من خلال قياس الفعالية الحفزية بالطريقة التدفقية وبمعدل سرعات مختلفة وبدرجات حرارة مختلفة إذ لوحظت أعلى نسبة إزالة CH باستخدام الحفاز $ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$ عند مجال $355 - 400^\circ\text{C}$.

الكلمات المفتاحية: وسيط من مزيج من الزيوليت السوري الطبيعي والبننتونيت

السوري الطبيعي محملين بأكسيد الكروم والموليبدينوم وألومينا

أكسيد الكروم - Car Exhaust Catalyst - de-CH Catalyst -

- ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$).

(1) طالبة دكتوراه، (2) مشرف، (3) مشرف مشارك.

Developing A Cr, Molybdenum Of Group VIB Catalyst On A Matrix From Natural "Om Othen" Deposite¹ Zeolite, Syrian Bentonite, and Alumina For Uncombusted Hydrocarbons(CH) Removal From Car Exhaust Gases, And A Study On Its Surface Properties And Catalytic Activity

L. Al-Hamoud⁽¹⁾; Y. Walid Bizreh⁽²⁾
and M. Joubeh⁽³⁾

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

Received 16/10/2011
Accepted 06/02/2012

ABSTRACT

A new (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) catalyst for de-CH has been prepared from Cr₂O₃-MoO₃ and carried on a matrix of mixture from Syrian natural zeolite, Syrian bentonite and Al₂O₃. Mineralogical studies were made to identify the components of the catalyst, montmorillonite and the two zeolites: phylippsite, margerete, and others that were observed. The FTIR diagrams indicated the characteristics patterns at the wave numbers: 3448 cm⁻¹, 1045.23 cm⁻¹, for some samples before or after the catalytic experiments. The DTA diagrams indicated characteristic endothermic and exothermic effects. The adsorption – desorption of N₂ measurements were carried out at -196°C. A slight decrease of surface area after the catalyst being covered with Cr₂O₃-MoO₃. Catalytic experiments were conducted by means of a flow reactor using the gas emitted from car exhaust. A maximal de-CH rate on the (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) catalyst was observed in the range of 355° – 400°C.

Key Words: Matrix of mixture of Syrian natural zeolite and Syrian natural bentonite covered with Cr₂O₃-MoO₃ and alumina Cr₂O₃ oxide, de-CH Catalyst – Car Exhaust Catalyst - (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃).

1-The Om Othen Deposite is located in southern Syria

⁽¹⁾Student, ⁽²⁾ Supervisor, ⁽³⁾ Associated supervisor.

المقدمة

من أهم الملوثات الضارة المنبعثة من عوادم السيارات هي المركبات العضوية CH - أكاسيد النتروجين NOx - أحادي أكسيد الكربون CO وثنائي أكسيد الكربون CO₂. ومنذ سنوات عمل الباحثون على إجراء بحوث للتقليل من التلوث الناشئ من عوادم السيارات. وأهم الطرائق التي يجري التركيز عليها في السنوات الأخيرة هي الطرائق الحفزية غير المتجانسة (غاز - صلب). وقد استخدم في البداية حفازات من المعادن النادرة المحملة على الألومينا وغيرها مثل البلاتين والروديوم والبلاديوم إلا أن ارتفاع أسعارها جعل الباحثين يركزون على الأكاسيد الأقل ثمناً والمحفزات المستخدمة حالياً إما أن تكون: سيراميكية شبكية - سيراميكية حبيبية (Pt - Rh) - حفازات أخرى.

ونظراً إلى الانتشار الواسع لتلك الغازات السامة. أجريت عدة بحوث للتخلص من هذه الملوثات باستخدام محفزات مختلفة. فقد درس المرجع [1] فعالية حفاز أكسيد الكروم مع النحاس Cu-Cr محملين على الألومينا في العمل على السيارات التي تستخدم الميثانول كوقود ووجد أن فعالية هذا الحفاز تقترب من فعالية الحفاز البلاتين والبلاديوم. أما المرجع [2] فقد درس الحفاز Cu-Cr لأكسدة CO فحصلت أكسدة 100% CO عند الدرجة 400° دون وجود معادن ثمينة. أما المرجع [3] فقد استخدم الكروم على شكل كروميت اللانثانوم LaCrO₃ وحده وكان أقل فعالية وخفض درجة حرارة الاحتراق الكامل من 650° من دون وجود الوسيط إلى 495° بوجود الوسيط. في حين تنخفض درجة الاحتراق إلى 405° بوجود الليثيوم على شكل La_{0.8}Cr_{0.9}Li_{0.1}O₃. وقد وجد المرجع [4] أن المزيج كروميت لانثانوم وأكسيد الألمنيوم، سواء محملاً أو مبعثراً في Al₂O₃، ينتج تركيبة غير مستقرة ترموديناميكياً. وقد لاحظ المرجع [5] أن التوضعات النانوية ل Cu-Cr-O عززت سرعة الاحتراق. وقد بين المرجع [6] أن لدى امتزاز الكروم السداسي من المحاليل المائية على حامل من أكسيد الألمنيوم حصل تبادل بين زمر OH وبين أيونات الكروم المحلول. وقد تبين أن الفعالية الحفزية للحفاز كروم - ألمنيوم بالنسبة إلى الأكسدة الواسطة للهيدروكربونات تتعين بكاتيونات الكروم السداسي التي تعدُّ المكون الرئيس في الحفازات، وإن تشكيل كاتيونات الكروم السداسي في الحفاز تبدأ بمرحلة امتزاز وتتعلق بالصفات الأساسية للحامل وبنيتة.

الهدف من البحث

تركيب حفاز جديد محمل على مواد أولية محلية ومن مواد معقولة الكلفة واختبار فعاليته الحفزية في إزالة الفحوم الهيدروجينية من الغازات المنطلقة من عوادم السيارات واستخدام الزيوليت السوري الطبيعي في صناعة هذا الحفاز. ومن أهم المواد التي جرى عليها البحث، الزيوليت الطبيعي السوري (Z) والبنتونيت الطبيعي السوري "B" (تل حجار "حلب").

مواد البحث وطرائقه

1- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

- 1- نترات الكروم المائية (SIGMA – ALDRICH)
- 2- أكسيد الألمنيوم (Alumina Oxide 90)
- 3- مولبيدات الأمونيوم
- 4- الزيوليت السوري الطبيعي الخام
- 5- البنتونيت (البيلون) الحلبي

2- الأجهزة المستخدمة في التحليل (البحث):

- 1- جهاز تحليل بالأشعة السينية المتفلورة X.R.F. (Seouential ARL 8410)
- 2- جهاز تحليل بالأشعة السينية المنعرجة X.R.D. (P W 1830 PHILIS X. R. D)
- 3- جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTG-60H SHIMADZU) D.T.A.
- 4- جهاز BET (Micromeritics Gemini 3)
- 5- جهاز لقياس الغازات الملوثة (Kane)
- 6- ضاغط يحتوي على غازات عادم السيارات
- 7- فرن ترميد (Carbolite)
- 8- مفاعل تدفقي حفزي مخبري.

طريقة العمل: تقسم طريقة العمل إلى ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: تحضير الأكسيد:

- 1- يوزن 6.66 غ من مولبيدات الأمونيوم وتحل في 88.33 مل من الماء المقطر المغلي حتى تمام الانحلال.
- 2- يحل 110.4 غ من نترات الكروم المائية في المحلول السابق.
- 3- يسكب المحلول الناتج من الخطوة الثانية فوق 166.78 غ من أكسيد الألمنيوم ثم يحرك المزيج جيدا.
- 4- يترك المزيج في الظل حتى يجف.
- 5- يوضع المزيج في مجفف في درجة حرارة 110°C مدة 4 ساعات.
- 6- يحرق المزيج في فرن ترميد في درجة حرارة 550°C مدة 5 ساعات.

المرحلة الثانية: تشريب الزيوليت والبنتونيت بنترات الكروم المائية:

- 1- يوزن 400 غ من البنتونيت الطبيعي السوري ويضاف إليه 400 مل من محلول نترات الكروم المائية بتركيز 0.075 نظامي.

- 2- يوزن 393.3 غ من البنتونيت الطبيعي السوري ويضاف إليه 393.3 مل من محلول نترات الكروم المائية بتركيز 0.075 نظامي.
- 3- يوزن 333 غ من الزيوليت الطبيعي السوري من موقع أم أذن ويضاف إليه 111 مل من محلول نترات الكروم المائية بتركيز 0.6 نظامي.

المرحلة الثالثة:

- 1- يقسم الأكسيد الناتج من المرحلة الأولى إلى ثلاثة أقسام ويضاف كل قسم منه إلى الأوزان السابقة في المرحلة الثانية ثم يخلط جيداً.
- 2- تخلط الأوزان السابقة مع الأكسيد جيداً لنحصل بعدها على عجينة متجانسة.
- 3- توضع العجينة في قالب ليصنع منها أنابيب بشكل أصابع بطول 5 سم مفتوحة من الطرفين بقطر نحو 2 مم.
- 4- تجفف العينات في الظل مدة أسبوع.
- 5- تحرق العينات في فرن درجة حرارته 550°C مدة 5 ساعات.
- 6- يؤخذ الوسيط الناتج من الفرن في اليوم التالي.



الشكل (1) يوضح قطع من حفاز الكروم والموليبدينيوم

نتائج العمل المخبري

أولاً- التحليل الكيميائي

- 1- نتائج التحليل العنصري للزيوليت: يبين الجدول الآتي نتائج هذا التحليل بالأشعة السينية المتفلورة X. R. F.:

الجدول (1) التحليل العنصري لعينة الزيوليت السوري الطبيعي الخام

TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكوّن
1.77	0.84	0.36	5.90	14.50	9.64	10.67	35.37	النسبة الوزنية %

L.O.I	Cl ⁻	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Mn ₂ O ₃	المكوّن
18.86	0.09	0.016	1	0.12	0.120	النسبة الوزنية %

2- نتائج التحليل العنصري للبتونيت: يبيّن الجدول الآتي نتائج هذا التحليل بالأشعة السينية المنقولة X. R. F:

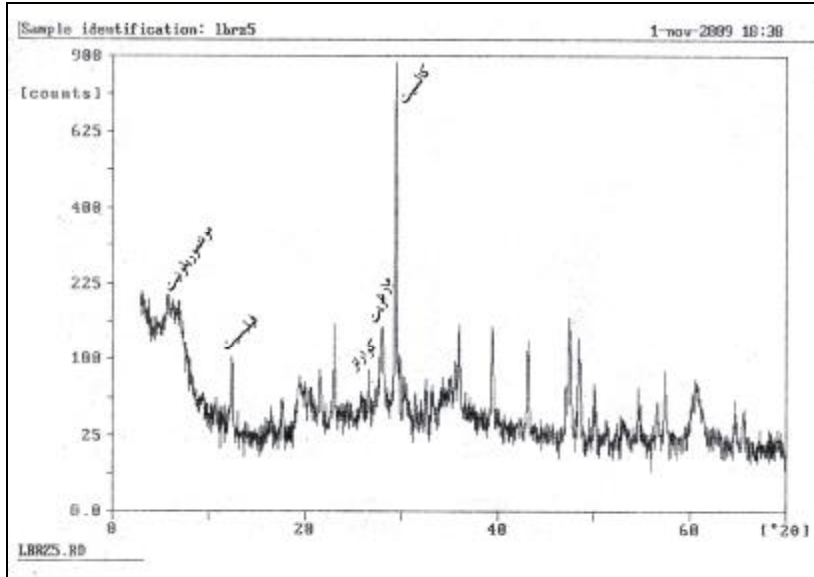
الجدول (2) التحليل العنصري لعينة البتونيت السوري الطبيعي الخام

TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكوّن
1.21	0.46	0.11	5.77	6.76	8.30	11.85	46.76	النسبة الوزنية %

L.O.I	Cl ⁻	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Mn ₂ O ₃	المكوّن
18.40	0.08	0.030	0.13	<0.02	0.107	النسبة الوزنية %

ثانياً - التحليل الفلزي

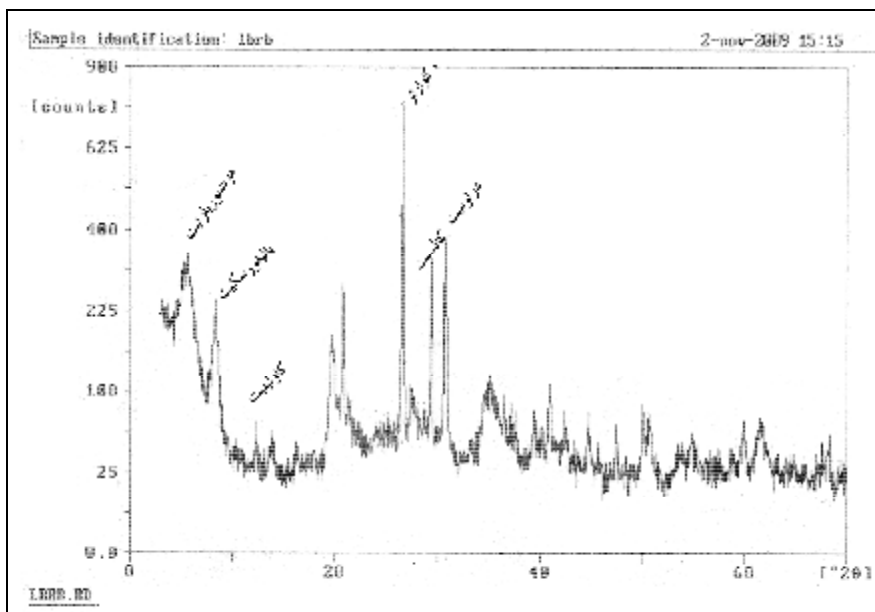
1- نتائج التحليل الفلزي للزيوليت بالأشعة السينية المنعرجة X Ray X. R. D Diffraction: يبين الشكل (2) نتائج تحليل عينة الزيوليت السوري الطبيعي الخام بالأشعة المنعرجة وقد تبين من خلال التحليل أنه يحوي الفلزات الآتية: كالسيت - فيلبسيت - مارغريت - مونتوريلونيت كوارتز.



الشكل (2) طيف الأشعة السينية X. R. D للزيوليت السوري الطبيعي الخام.

2- نتائج التحليل الفلزي للبتونيت بالأشعة السينية المنعرجة X. Ray X. R. D :Diffraction

يبين الشكل (3) نتائج تحليل عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام بالأشعة المنعرجة. وقد تبين من خلال التحليل أنه يحوي الفلزات الآتية: كوارتز - دولوميت - كالسيت - باليغورسكيت - كاولينيت - مونتوريلونيت.

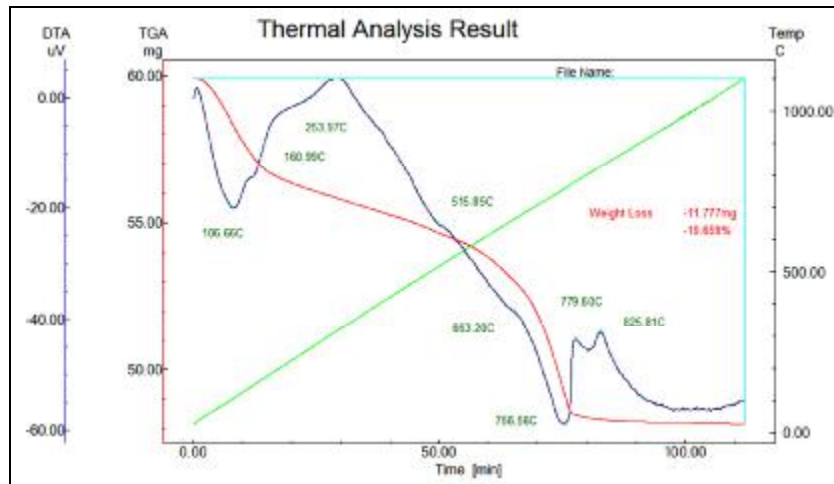


الشكل (3) طيف الأشعة السينية X. R. D للبتونيت السوري الطبيعي الخام.

ثالثاً - الدراسة الحرارية

1- نتائج التحليل الحراري التفاضلي لعينة الزيوليت الطبيعي السوري

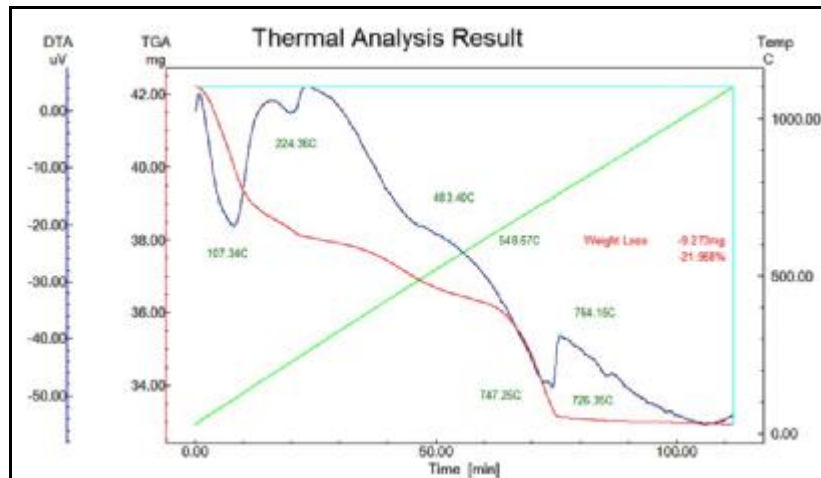
يلاحظ من الشكل (4) أنّ هناك فعلاً ماصاً للحرارة عند درجتي الحرارة 106.66°C - 756.56°C ، وهذا الفعل الماص يعود إلى تبخر الماء الفيزيائي في درجة الحرارة المنخفضة، أمّا في درجة الحرارة المرتفعة فيعود إلى تبخر الماء الكيميائي وتفاعلات بين مكونات الزيوليت. أمّا عند درجات الحرارة 253.97°C - 779.60°C - 825.81°C فنجد أفعالاً ناشرة للحرارة بسيطة نوعاً ما.



الشكل (4) التحليل الحراري التفاضلي للزيوليت السوري الطبيعي الخام.

2- نتائج التحليل الحراري التفاضلي لعينة البنتونيت الطبيعي السوري

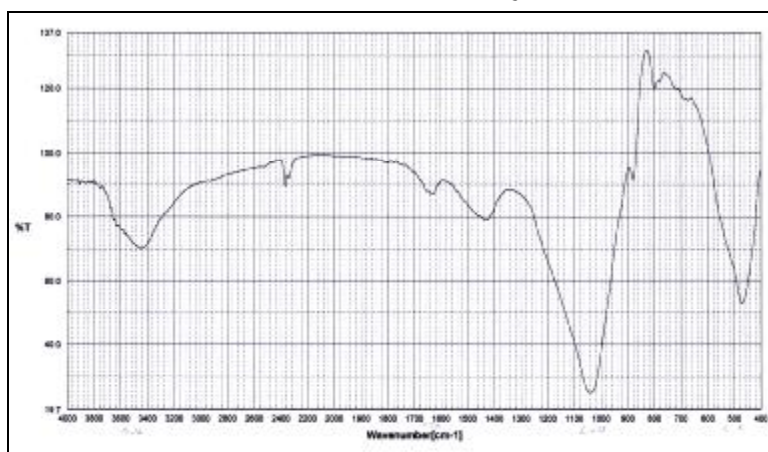
يلاحظ من الشكل (5) وجود أفعال ماصة للحرارة عند درجات الحرارة 107.34°C - 224.36°C - 747.25°C ، ويعود الأول منها إلى الماء الفيزيائي والثاني إلى الماء الفيزيائي المرتبط بقوى أكبر مع السطح ونسبته قليلة كما نرى من الشكل أما الفعل المتعلق بدرجة الحرارة 747.25°C فيعود إلى الماء المرتبط كيميائياً.



الشكل (5) التحليل الحراري التفاضلي للبنتونيت السوري الطبيعي الخام.

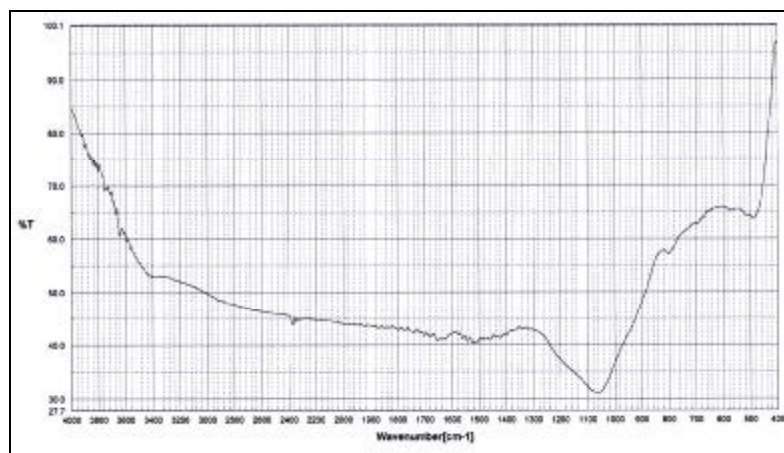
رابعاً: تحليل IR

1- تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت: يلاحظ من الشكل (6) وجود روابط O-H عند عصابة 3448.10 cm^{-1} وروابط C-O عند عصابة 1039.44 cm^{-1} وروابط C=C عند العصابة 1428.03 cm^{-1} وروابط تساندية عند العصابة 471.51 cm^{-1} .



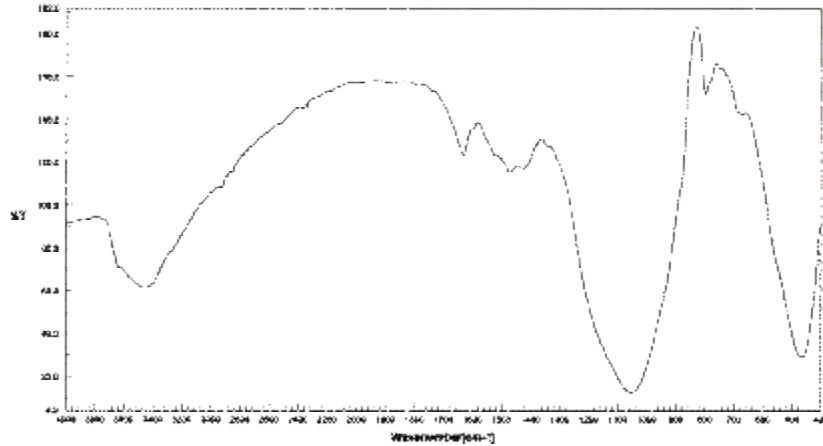
الشكل (6) تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت.

2- تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت والحفاز: يلاحظ من الشكل (7) وجود روابط O-H عند عصابة 2371.05 cm^{-1} وروابط C-O عند عصابة 1060.66 cm^{-1} وروابط تساندية عند العصابة 487.90 cm^{-1} .



الشكل (7) تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت والحفاز.

3- تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت والحفاز بعد إجراء التجارب عليه: يلاحظ من الشكل (8) عدم وجود فروق في عصابات الامتصاص بعد إجراء التجارب الحفزية عليه.



الشكل (8) تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت والحفاز بعد إجراء التجارب عليه.

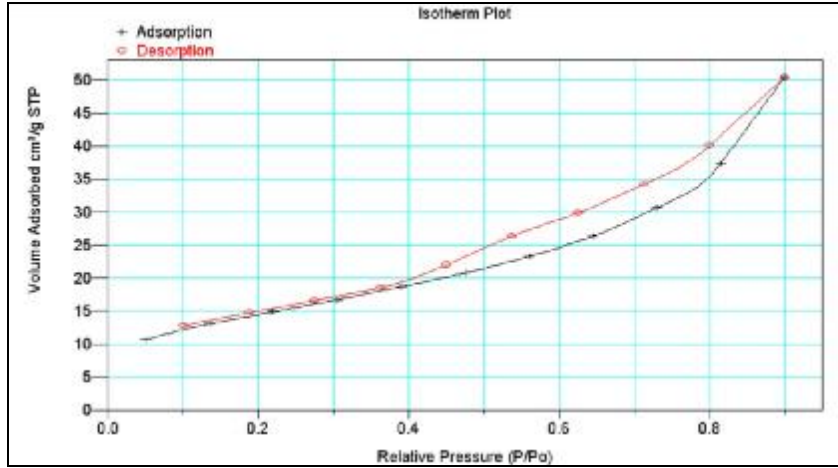
خامساً: امتزاز النتروجين Adsorption of Nitrogen: قياس السطح النوعي باستخدام جهاز BET ويوضح الجدول الاتي البيانات الامتزازية لمكونات الحفاز: الجدول (3) نتائج قياس السطح النوعي باستخدام جهاز BET وذلك للبنتونيت B والزيوليت Z ومزيج الزيوليت والبنتونيت ZB وحفاز الكروم والموليبدينوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃)

ZB-Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MoO ₃	مزيج الزيوليت والبنتونيت ZB	زيوليت Z	بنتونيت B	عينة حفاز الكروم والموليبدينوم
33.6362	52.7564	50.3678	51.7946	المساحة السطحية بحسب BET م ² /غ
52.9426	82.1931	77.6223	82.1938	المساحة السطحية بحسب لانغميور م ² /غ
3.1309	9.3874	14.2969	0.4878	مساحة المسامات المجهرية م ² /غ
30.5053	43.3690	36.0710	51.3067	المساحة السطحية الخارجية م ² /غ
0.001368	0.004654	0.007487	0.000017	حجم المسام المجهرى سم ³ /غ
0.047712	0.063976	0.047057	0.0620	حجم المسامات الكلي عند قيمة محددة لـ P/P ₀ سم ³ /غ
56.7393	48.5065	37.3709	47.8927	معدل قطر المسام A ⁰

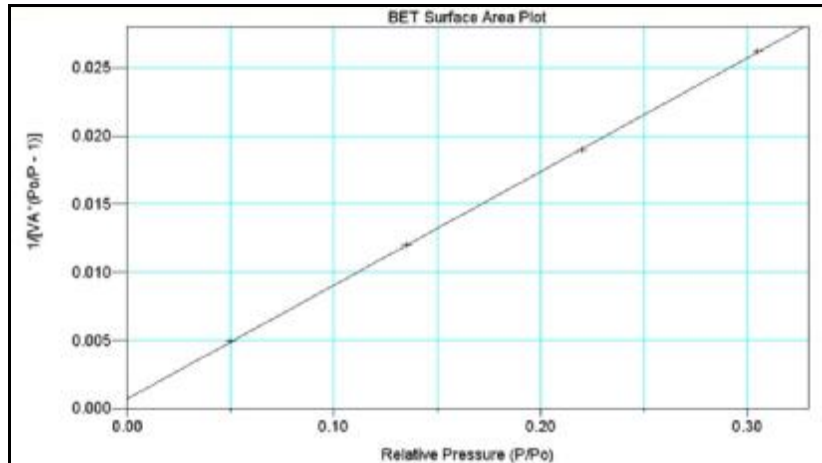
من خلال الجدول السابق نجد أن المساحة السطحية بحسب BET ولانغميور للحفاز قد تناقصت عند إضافة الكروم والموليبدينوم. في حين ازداد معدل قطر المسام A⁰ في

الحفاظ بعد إضافة الكروم والموليبيدينوم. وفيما يأتي نعرض المخططات الناتجة عن امتزاز النتروجين

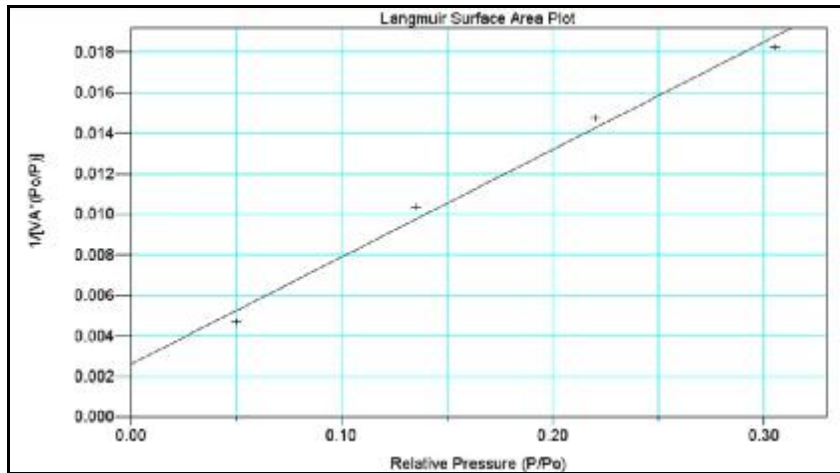
1- البنتونيت السوري الطبيعي الخام: جرى امتزاز غاز النتروجين على عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام فحصلنا على البيانات الامتزازية الآتية: نلاحظ من الشكل (9) أنه يشبه النموذج II العكوس في نماذج منحنيات الامتزاز الفيزيائي الذي يكون نتيجة الامتزاز الأحادي ومتعدد الطبقة غير المقيد على المواد غير المتجانسة.



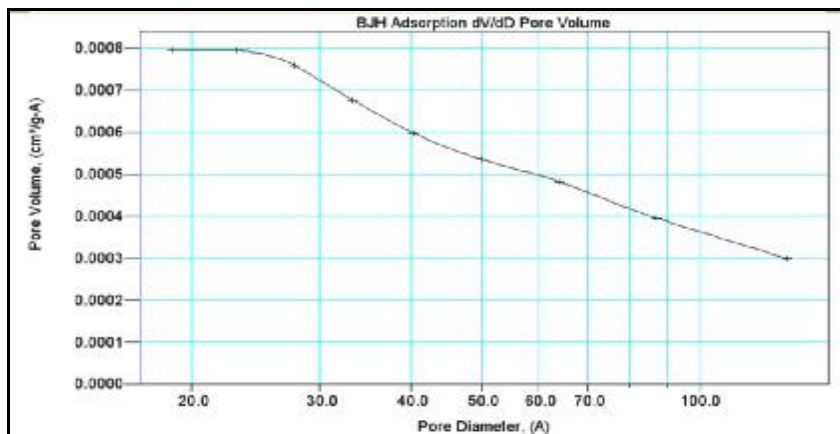
الشكل (9) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين للبنتونيت السوري الطبيعي الخام



الشكل (10) تطبيق معادلة BET لامتزاز النتروجين على عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام

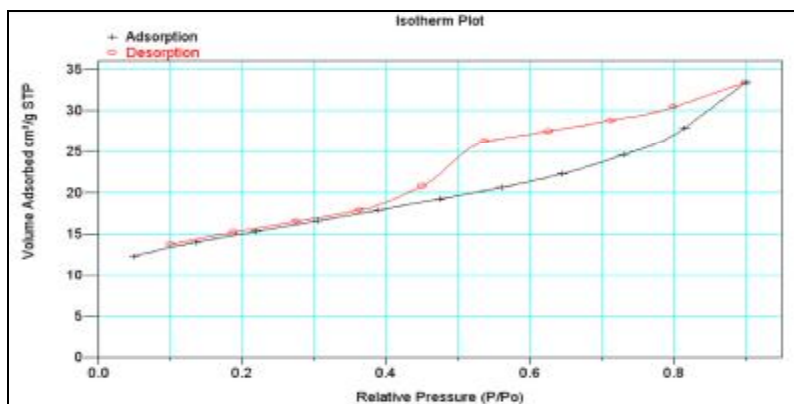


الشكل (11) تطبيق معادلة لانغميور لامتماز النتروجين على عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام

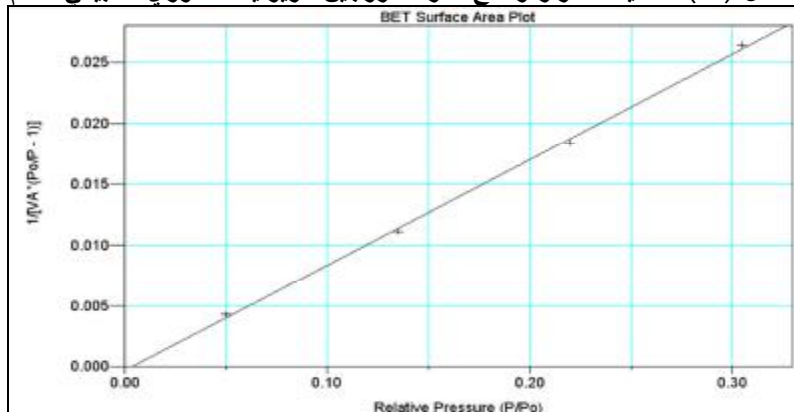


الشكل (12) توزيع حجم المسام بحسب الأقطار في حال الامتماز على عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام

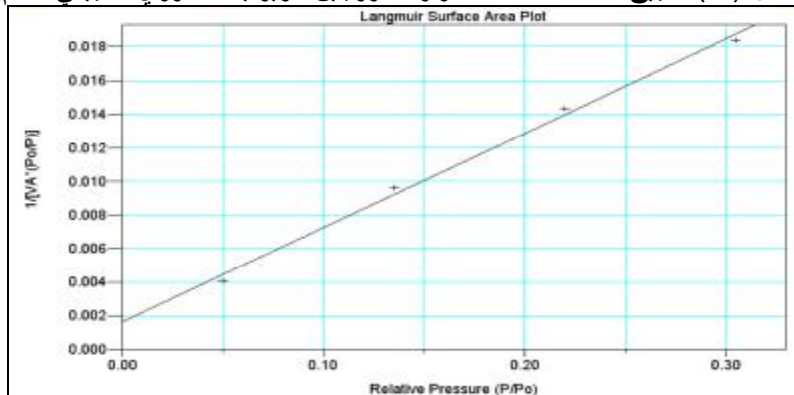
2- الزيوليت السوري الطبيعي الخام: جرى امتزاز غاز النتروجين على عينة الزيوليت السوري الطبيعي الخام فحصلنا على البيانات الامتمازية الآتية: نلاحظ من الشكل (13) أنه يشبه النموذج II العكوس في نماذج مناحي الامتماز الفيزيائي الذي يكون نتيجة الامتماز أحادياً ومتعدد الطبقة غير المقيد على المواد غير المتجانسة.



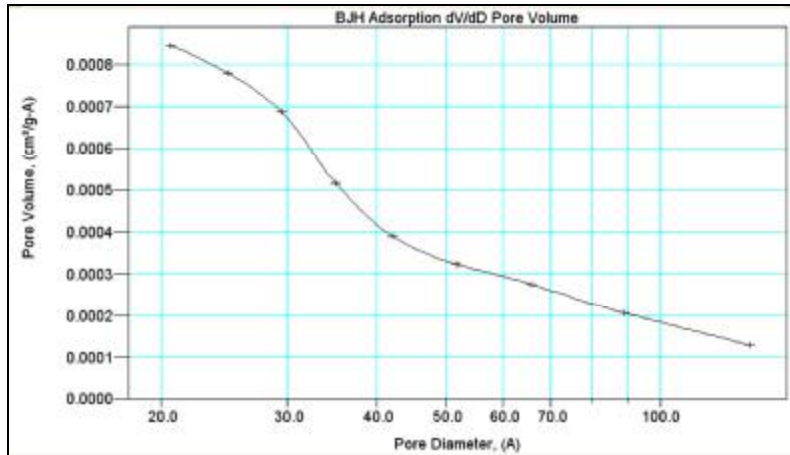
الشكل (13) منحني الامتزاز والمج غاز النتروجين للزيوليت السوري الطبيعي الخام



الشكل (14) تطبيق معادلة BET لامتماز النتروجين للزيوليت السوري الطبيعي الخام

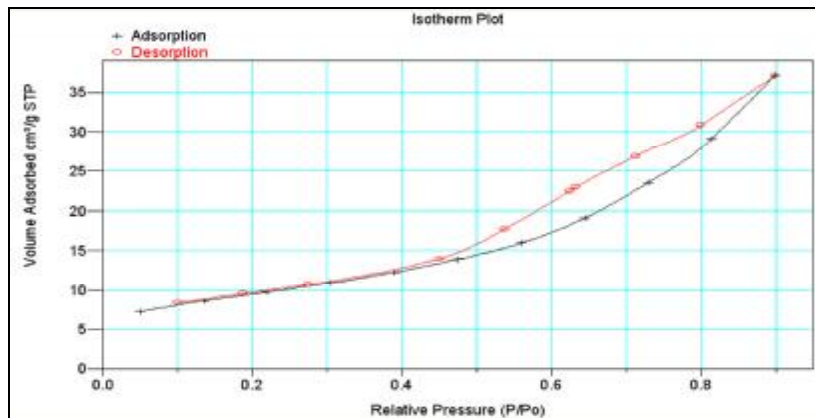


الشكل (15) تطبيق معادلة لانغميور لامتماز النتروجين للزيوليت السوري الطبيعي الخام

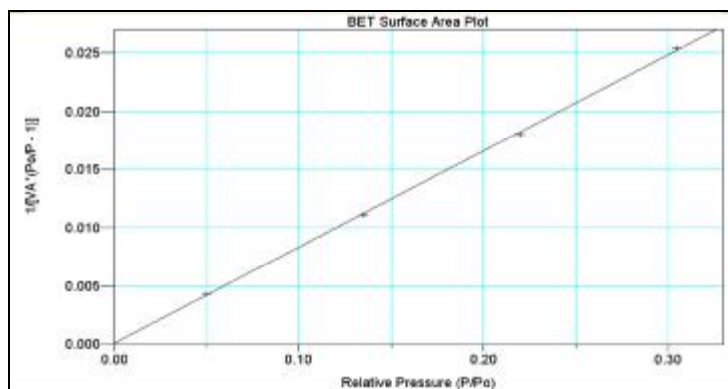


الشكل (16) توزيع حجم المسام بحسب الأقطار في حال الامتزاز للزيوليت السوري الطبيعي الخام

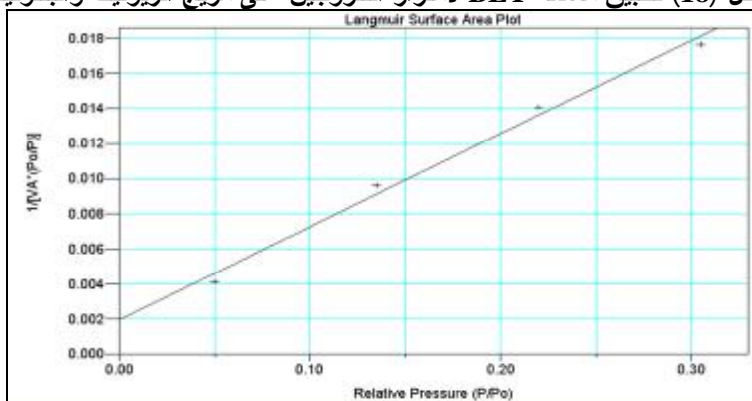
3- مزيج الزيوليت والبنطونيت: جرى امتزاز غاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنطونيت فحصلنا على البيانات الامتزازية الآتية: نلاحظ من الشكل (17) أنه يشبه النموذج II العكوس في نماذج منحنيات الامتزاز الفيزيائي الذي يكون نتيجة الامتزاز الأحادي ومتعدد الطبقة غير المقيد على المواد غير المتجانسة.



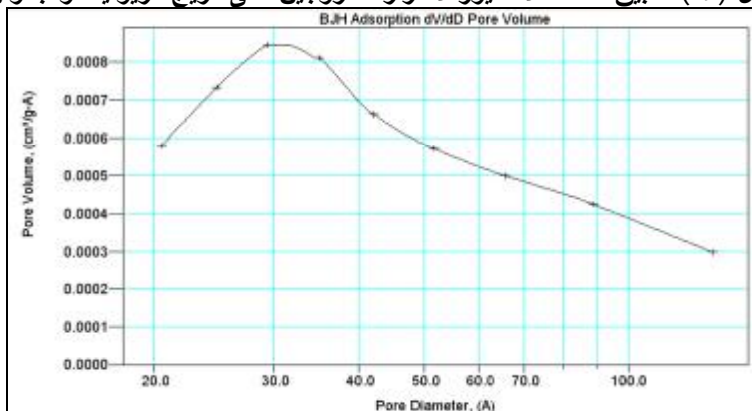
الشكل (17) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنطونيت



الشكل (18) تطبيق معادلة BET لامتنز النتروجين على مزيج الزيوليت والبتونيت

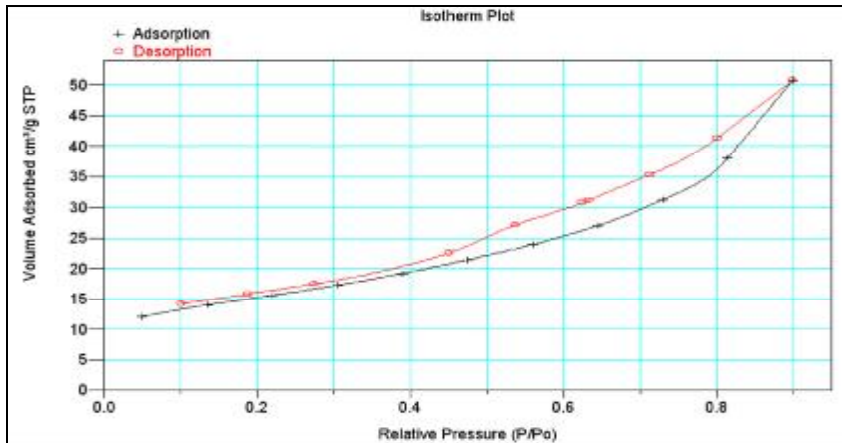


الشكل (19) تطبيق معادلة لانغميور لامتنز النتروجين على مزيج الزيوليت والبتونيت

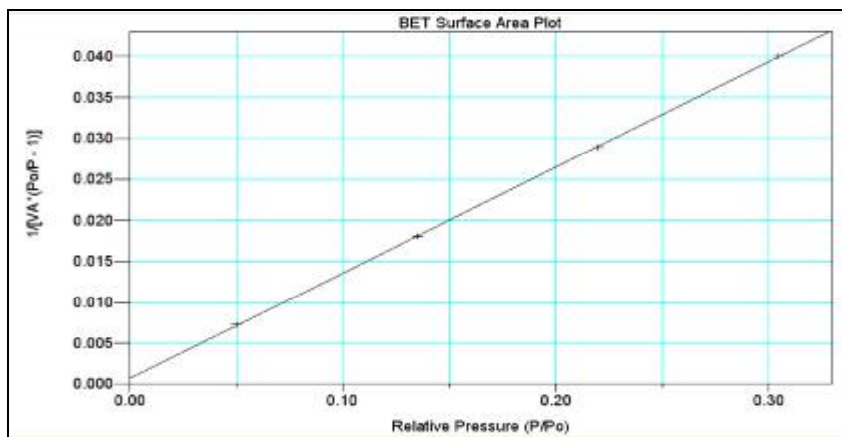


الشكل (20) توزيع حجم المسام بحسب الأقطار في حال الامتنز لمزيج الزيوليت والبتونيت

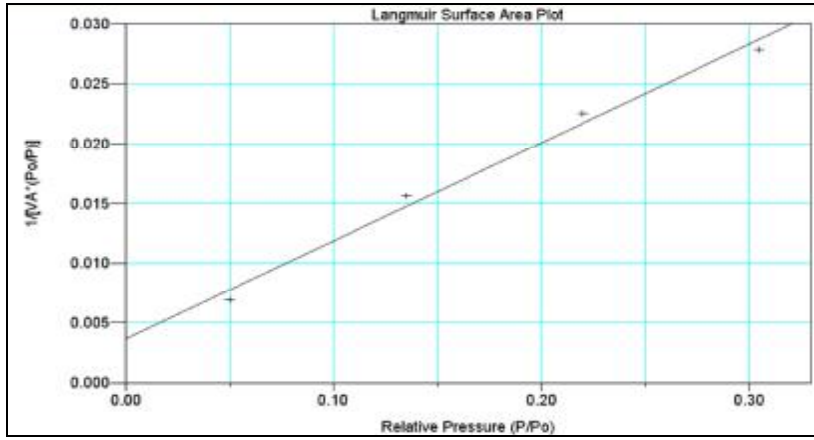
4- مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز: جرى امتزاز غاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز فحصلنا على البيانات الامتزازية الآتية: نلاحظ من الشكل (21) أنه يشبه النموذج II العكوس في نماذج منحنيات الامتزاز الفيزيائي الذي يكون نتيجة الامتزاز الأحادي ومتعدد الطبقة غير المقيد على المواد غير المتجانسة.



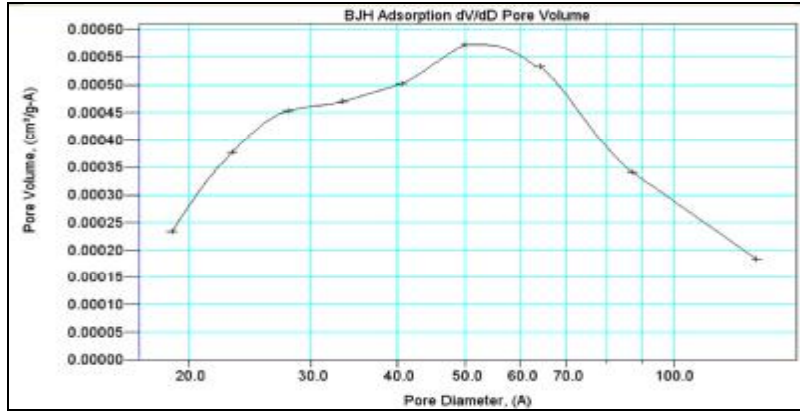
الشكل (21) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز



الشكل (22) تطبيق معادلة BET لامتزاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز



الشكل (23) تطبيق معادلة لانغميور لامتماز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز



الشكل (24) توزيع حجم المسام بحسب الأقطار في حال الامتماز لمزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز

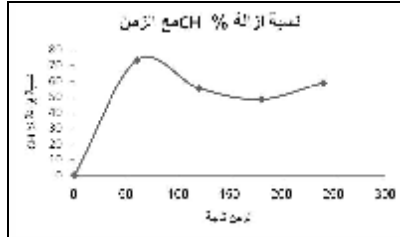
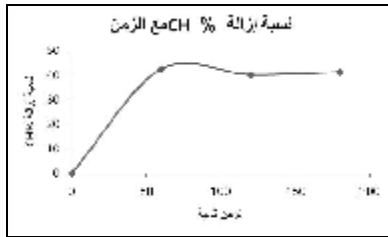
سادساً: نتائج الدراسة الحفزية: جرى قياس الفعالية الحفزية بالطريقة التدفقية إذ أرسل الغاز عبر الحفاز بسرعات مختلفة.

دراسة علاقة نسب التحول مع الزمن:

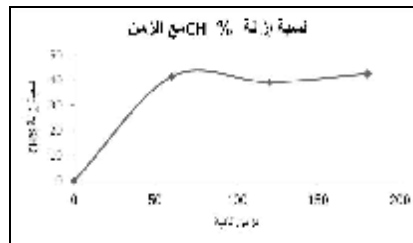
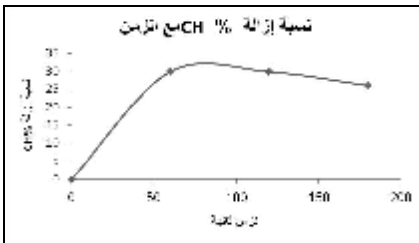
1- درجة الحرارة 260°: نبين فيما يأتي علاقة نسب إزالة غازات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والمولبيدينيوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) في درجة الحرارة 260° وبحسب عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة CH ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

الجدول (4) يبين نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والموليبدينوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) في درجة حرارة 260 °C وسرعات حجمية 347.1557 - 280.4684 - 248.7588 - 209.1289 h⁻¹ 471.9631.

السرعة الحجمية h ⁻¹ 248.7588	حفاز الكروم والموليبدينوم	السرعة الحجمية h ⁻¹ 209.1289	حفاز الكروم والموليبدينوم
درجة الحرارة 260 °C	الزمن ثاتية	درجة الحرارة 260 °C	الزمن ثاتية
نسبة إزالة CH %		نسبة إزالة CH %	
0	0	0	0
42.5287	60	72.9412	60
40.2299	120	55.2941	120
41.3793	180	48.2353	180
		58.8235	240



السرعة الحجمية h ⁻¹ 347.1557	حفاز الكروم والموليبدينوم	السرعة الحجمية h ⁻¹ 280.4684	حفاز الكروم والموليبدينوم
درجة الحرارة 260 °C	الزمن ثاتية	درجة الحرارة 260 °C	الزمن ثاتية
نسبة إزالة CH %		نسبة إزالة CH %	
0	0	0	0
29.8701	60	41.5730	60
29.8701	120	39.3258	120
25.9740	180	42.6966	180

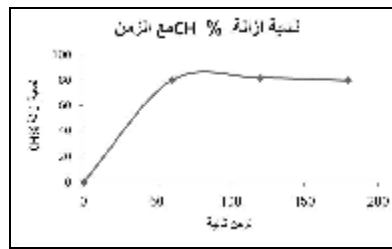
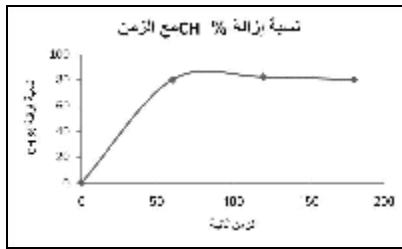


السرعة الحجمية h ⁻¹ 471.9631	حفاز الكروم والموليبدينوم
درجة الحرارة 260 °C	الزمن ثاتية
نسبة إزالة CH %	
0	0
11.1111	60
8.9947	120
8.9947	180

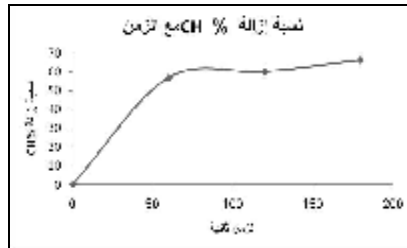
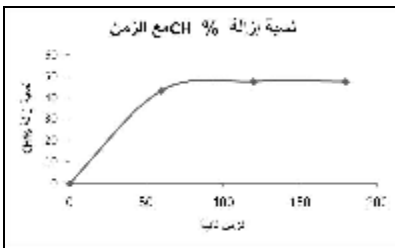
2- درجة الحرارة 310°: نبين فيما يأتي علاقة نسب إزالة غازات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والموليبدينيوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) عند درجة الحرارة 310° وبحسب عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة CH ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

الجدول (5) يبين نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والموليبدينيوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) في درجة حرارة 310° وسرعات حجمية 278.9655 - 233.8616 - 188.4453 - 188.4453 h⁻¹

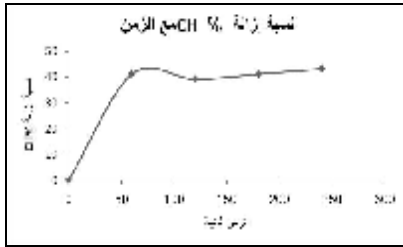
حزاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثنائية	السرعة الحجمية 208.2946 h ⁻¹ درجة الحرارة 310° نسبة إزالة CH %	حزاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثنائية	السرعة الحجمية 188.4453 h ⁻¹ درجة الحرارة 310° نسبة إزالة CH %
0	0	0	0
60	79.7872	60	80.1105
120	81.9149	120	82.3204
180	79.7872	180	80.1105



حزاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثنائية	السرعة الحجمية 278.9655 h ⁻¹ درجة الحرارة 310° نسبة إزالة CH %	حزاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثنائية	السرعة الحجمية 233.8616 h ⁻¹ درجة الحرارة 310° نسبة إزالة CH %
0	0	0	0
60	43.2990	60	57.0681
120	47.4227	120	60.2094
180	47.4227	180	66.4921



تتمة الجدول (5)...

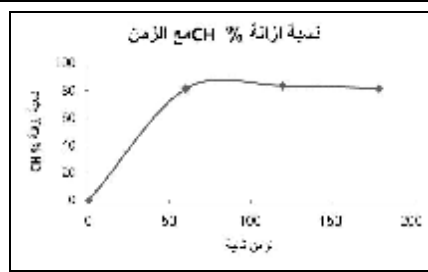
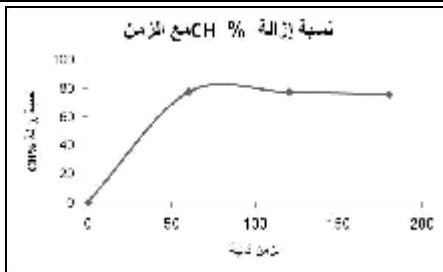


حزاز الكروم والموليبدنيوم	السرعة الحجمية h^{-1} 347.1557
الزمن ثانية	درجة الحرارة $^{\circ}310$
0	نسبة إزالة % CH
60	41.2371
120	39.1753
180	41.2371
240	43.2990

3- درجة الحرارة $^{\circ}355$: نبين فيما يأتي علاقة نسب إزالة غازات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والموليبدنيوم ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$) في درجة الحرارة $^{\circ}355$ وبحسب عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة CH ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

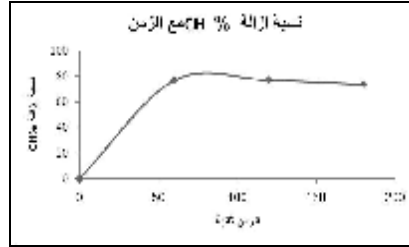
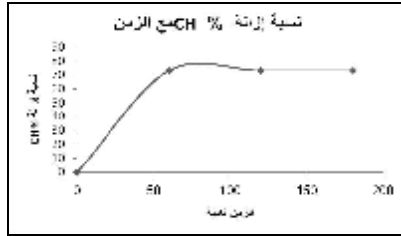
الجدول (6) يبين نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والموليبدنيوم ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$) في درجة حرارة $^{\circ}355$ وسرعات حجمية h^{-1} 352.6421 – 287.1702 – 240.3385 – 209.4101

حزاز الكروم والموليبدنيوم	السرعة الحجمية h^{-1} 209.4101	حزاز الكروم والموليبدنيوم	السرعة الحجمية h^{-1} 240.3385
الزمن ثانية	درجة الحرارة $^{\circ}355$	الزمن ثانية	درجة الحرارة $^{\circ}355$
0	نسبة إزالة % CH	0	نسبة إزالة % CH
60	81.4433	60	77.2358
120	83.5052	120	77.2358
180	81.4433	180	75.6098



حزاز الكروم والموليبدنيوم	السرعة الحجمية h^{-1} 287.1702	حزاز الكروم والموليبدنيوم	السرعة الحجمية h^{-1} 352.6421
الزمن ثانية	درجة الحرارة $^{\circ}355$	الزمن ثانية	درجة الحرارة $^{\circ}355$
0	نسبة إزالة % CH	0	نسبة إزالة % CH
60	77.0492	60	73.2143
120	77.0492	120	73.2143
180	73.7705	180	73.2143

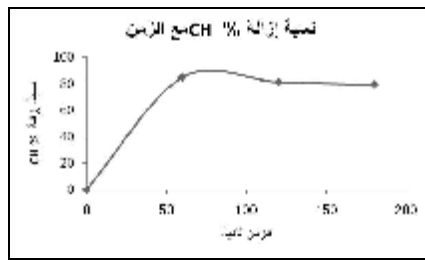
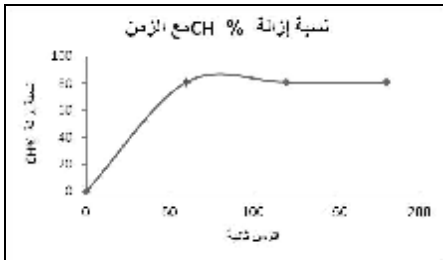
تتمة الجدول (6) ...



4- درجة الحرارة 400°: نبيّن فيما يأتي علاقة نسب إزالة غازات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والموليبدينيوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) في درجة الحرارة 400° وبحسب عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة CH ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

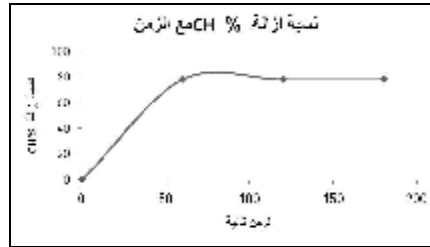
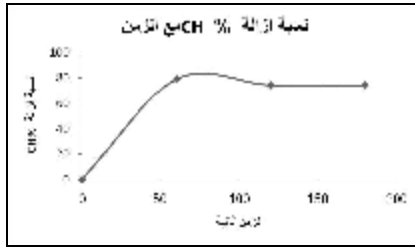
الجدول (7) يبين نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات CH مع الزمن باستخدام حفاز الكروم والموليبدينيوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) في درجة حرارة 400° وسرعات حجمية 204.7453 - 237.9579 - 273.1135 - 344.8561 h⁻¹

حفاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثانية	السرعة الحجمية h ⁻¹ 204.7453 درجة الحرارة 400° نسبة إزالة CH %	حفاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثانية	السرعة الحجمية h ⁻¹ 237.9579 درجة الحرارة 400° نسبة إزالة CH %
0	0	0	0
60	85.1852	60	80.8696
120	81.4815	120	80.8696
180	79.6296	180	80.8696



حفاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثانية	السرعة الحجمية h ⁻¹ 273.1135 درجة الحرارة 400° نسبة إزالة CH %	حفاز الكروم والموليبدينيوم الزمن ثانية	السرعة الحجمية h ⁻¹ 344.8561 درجة الحرارة 400° نسبة إزالة CH %
0	0	0	0
60	78.5124	60	79.3651
120	78.5124	120	74.6032
180	78.5124	180	74.6032

تتمة الجدول (7)...

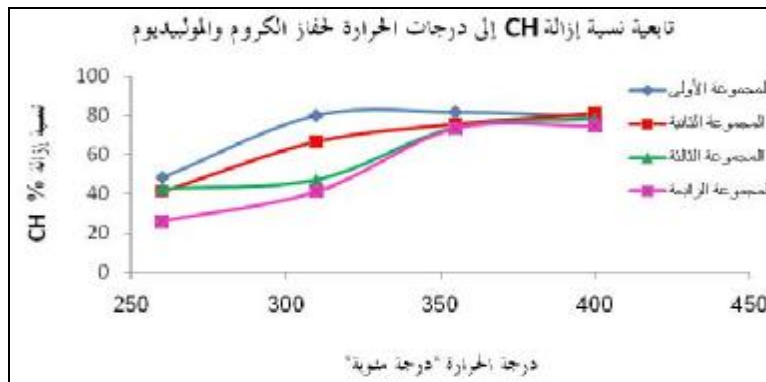


مناقشة النتائج

ندرج في الجدول (8) دراسة تابعة نسب إزالة CH بدرجات حرارة مختلفة عند سرعات تدفق متقاربة وعند زمن ثابت لحفاز الكروم والموليبدينيوم ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$).

الجدول (8) معاملات تابعة نسب الإزالة بدرجات حرارة مختلفة عند سرعات حجمية متقاربة وعند زمن ثابت لحفاز الكروم والموليبدينيوم ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$).

درجة الحرارة C°	المجموعة الأولى	المجموعة الثانية	المجموعة الثالثة	المجموعة الرابعة
	نسبة إزالة %CH	نسبة إزالة %CH	نسبة إزالة %CH	نسبة إزالة %CH
	السرعة الحجمية h^{-1}	السرعة الحجمية h^{-1}	السرعة الحجمية h^{-1}	السرعة الحجمية h^{-1}
260	209.1289	248.7588	280.4684	347.1557
310	208.2946	233.8616	278.9655	347.1557
355	209.4101	240.3385	287.1702	352.6421
400	204.7453	237.0579	273.1135	344.8561



الشكل (25) مخطط تابعة نسب إزالة CH لدرجة حرارة مختلفة عند سرعات حجمية متقاربة وزمن ثابت لحفاز الكروم والموليبدينيوم ($ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$).

من خلال الشكل (25) نلاحظ أن نسبة الإزالة كانت أكبر ما يمكن عند درجة حرارة 355° و 400° بالترتيب، أما عند درجتي حرارة 310° و 260° بالترتيب فتكون أقل. آلية التفاعل: يمكن تصور آلية هذا التفاعل ببساطتها على الشكل الآتي لأننا لا نعرف بالضبط صيغة الفحم الهيدروجينية الموجودة:



ويعزز هذا الافتراض عدم تحول CH في غياب الوسيط وعند درجات الحرارة نفسها. ملاحظة: نورد في الجدول (9) مقارنة نسب إزالة CH بالنتائج العائدة لحفاز تجاري مستخدم في السيارات مع تلك العائدة للحفاز المدروس بواسطة جهازنا المطور وبالشروط المتقاربة، وتبين النتائج المتعلقة بإزالة CH لدى استخدام حفازنا أنها متوافقة بصورة جيدة مع تلك التي حصلنا عليها عند استخدام الحفاز التجاري.

الجدول (9) مقارنة نسب إزالة CH بين الحفاز التجاري والحفاز ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃

الحفاز التجاري الأجنبي			ZB-Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MoO ₃		
نسبة إزالة CH %	السرعة الحجمية سم ³ /ثا	درجة الحرارة درجة مئوية	نسبة إزالة CH %	السرعة الحجمية سم ³ /ثا	درجة الحرارة درجة مئوية
-	347.1557	250°	25.9740%	347.1557	260°
43.8914%	301.002	350°	73.7705%	287.1702	355°
46.9320%	339.6102	400°	74.6032%	344.8561	400°

الاستنتاجات

- 1- حضر أول مرة حفاز الكروم والموليبدينيوم (ZB-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-MoO₃) على قاعدة مزيج من الزيوليت السوري الطبيعي (Z) من موقع أم أذن والبننتونيت السوري الطبيعي (B) المحملين بأكسيد الكروم والموليبدينيوم وألومينا - أكسيد الكروم.
- 2- تبين من الدراسة الكيميائية والفيزيائية لعينات الزيوليت وجود فلزات الفلبيسيت والمارغريت.
- 3- تبين من الدراسة الحرارية التفاضلية لعينات البننتونيت والزيوليت وجود أفعال ماصة وناشرة للحرارة.
- 4- بينت الدراسة الطيفية باستخدام FTIR وجود عصابات امتصاص ثابتة نوعاً ما لمزائج "البننتونيت والزيوليت" و"البننتونيت والزيوليت وحفاز الكروم والموليبدينيوم قبل إجراء التجارب الحفزية على المزيج وبعدها، وخاصة للعصابة C-O عند 1100 سم⁻¹ تقريباً وتناقصاً في شدة عصابة الامتصاص O-H عند 3448 سم⁻¹ تقريباً.

5- من دراسة امتزاز النتروجين لكل من عينة البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت وحفاز الكروم والموليبدنيوم، لوحظ تناقص المساحة السطحية بحسب BET ولانغميور لمزيج البنتونيت والزيوليت وحفاز الكروم والموليبدنيوم عما كانت عليه في كل من البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت.

من خلال قياس الفعالية الحفزية لحفاز $ZB-Cr_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3-MoO_3$ وذلك بالطريقة التدفقية وبسرعات مختلفة وبدرجات حرارة مختلفة لوحظ ازدياد نسب إزالة CH_4 لتصل ما بين 58% و 80% و 81% وتقريبا 80% بارتفاع درجة الحرارة من 250-°310-°355-°400.

المراجع REFERENCES

- 1- McCabe, R. W. and Mitchell, P. J. 1986. Exhaust-catalyst development for methanol-fueled vehicles:: 1. A comparative study of methanol oxidation over alumina-supported catalysts containing group 9, 10, and 11 metals. *Applied Catalysis B:Environmental* V. 27, NO.1, pp. 83-98..
- 2- Xanthopoulou, G. and Vekinis, G. 1998. Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu–Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis. *Applied Catalysis B:Environmental* V. 19, NO.1, pp. 37-44.
- 3- Mescia, D. Cauda, E. Russo, N. Fino, D. Saracco, G. and Specchia, V. 2006. Towards practical application of lanthanum chromite catalysts for diesel particulate combustion. *Catalysis Today*, V. 117, NO. 1-3, PP. 369-375.
- 4- Delmastro, A. Geobaldo, F. Vallino, M. and Abbattista, F., 1998, Solid state equilibria in the system Al_2O_3 , La_2O_3 , Cr_2O_3 : Reactivity catalyst support. *Journal of the European Ceramic Society*, V. 18, NO. 6, pp. 607-611.
- 5- Lia, W. and Cheng, H. 2007. Cu–Cr–O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants. *Solid State Sciences* V. 9, NO.8, pp. 750-755
- 6- Kuznetsova, L. L. Paukshtis, E. A. Shkurina, G. P. Shkrabina, R. A. Koryabkina, N. A. Arendarskii, D. A. Barannik, G. B. and Ismagilov, Z. R. 1993. Preparation and characterization of catalysts, mechanisms and kinetics Chromium catalysts for hydrocarbons destruction. *Catalysis Today* V.17, NO. 1-2, PP.209-216.