

اصطناع حفازات بتحميل أكاسيد معدنية على مواد أولية محلية  
لإزالة NOx من غازات احتراق الوقود المنبعثة  
من عوادم السيارات ودراسة خواصها الحفزية والسطحية  
«I- اصطناع حفاز على قاعدة مزيج من الزيوليت السوري من موقع  
السيس والبنتونيت السوري المحملين بأكسيد الفضة وألومينا - أكسيد  
الفضة ودراسة خواصها الحفزية والسطحية في تفاعل إزالة أكاسيد الآزوت  
من الغازات المنبعثة من عوادم السيارات»

لبنى الحمود و يحيى وليد البزرة و ملك الجبة

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2011/08/14

قبل للنشر في 2011/12/05

### الملخص

حُضِرَ حفاز فضة جديد ( $BZ Ag_2O - Al_2O_3 - Ag_2O$ ) على قاعدة مزيج من الزيوليت السوري الطبيعي (Z) من موقع السيس في جنوب سورية والبنتونيت السوري الطبيعي (B) المحملين بأكسيد الفضة وألومينا - أكسيد الفضة. أجريت الدراسة الكيميائية والفيزيائية للبنتونيت والزيوليت إذ تبين وجود الفلز الزيوليتي من نوع "الفلبسيت". فضلاً عن ذلك أجريت الدراسة الحرارية التفاضلية لعينات البنتونيت والزيوليت إذ لوحظت أفعال ماصة وناشرة للحرارة. ومن خلال الدراسة الطيفية لوحظ وجود عصابات امتصاص ثابتة نوعاً ما لمزائج "البنتونيت والزيوليت" و"البنتونيت والزيوليت وحفاز الفضة قبل إجراء التجارب الحفزية على المزيج وبعدها". ودرُس امتزاز النتروجين لكل من عينة البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت وحفاز الفضة، إذ لوحظ تناقص المساحة السطحية بحسب BET ولاغميور لمزيج البنتونيت والزيوليت وحفاز الفضة عما كانت عليه في كل من البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت. وأجريت أول مرة الدراسة الحفزية لحفاز الفضة ( $BZ Ag_2O - Al_2O_3 - Ag_2O$ ) وذلك من خلال قياس الفعالية الحفزية بالطريقة التدفقية وبسرعات مختلفة وبدرجات حرارة مختلفة إذ لوحظ ازدياد نسب إزالة NOx، NO، لتصل لنسبة 73 % في درجة حرارة 150° ونسبة 57% في درجة حرارة 175° ونسبة 81 % عند الدرجة 200° وتتناقص لتصل نسبة 48 % عند الدرجة 250°. وقد اقترحت آلية لتفاعل إزالة أكاسيد الآزوت من غازات عوادم السيارات بناءً على المعطيات التجريبية التي حصلنا عليها.

الكلمات المفتاحية: وسيط من مزيج من الزيوليت السوري الطبيعي والبنتونيت السوري الطبيعي محملين بأكسيد الفضة وألومينا أكسيد الفضة  
dNOx Catalyst-Car Exhaust Catalyst-(BZ Ag<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>O)

## Preparation of metal oxides catalysts supported on local origin materials for SCR of NO<sub>x</sub> from gases emitted from the combustion fuel and a study on the catalytic and surface properties

"I- Preparation of a new catalyst for dNO<sub>x</sub> Emitted along with car exhaust gases from silver oxide supported by a matrix from Syrian natural zeolite of the Sys deposit, Syrian bentonite and alumina supported silver oxide"

L. Al-Hamoud; Y. Walid Bizreh and M. Joubeh

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

Received 14/08/2011

Accepted 05/12/2011

### ABSTRACT

A new (BZ Ag<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>O) catalyst for dNO<sub>x</sub> has been prepared from silver oxide carried on a matrix of mixture from Syrian natural zeolite, Syrian bentonite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mineralogical studies were made to identify the components of the catalyst, montmorillonite and phyllophillipsite and others were observed. The FTIR diagrams indicated the characteristic patterns of the wave numbers: 3446 cm<sup>-1</sup>, 1045.23 cm<sup>-1</sup>, 1443 cm<sup>-1</sup> and 467.33 cm<sup>-1</sup> for all samples before or after the catalytic experiments. The DTA diagrams indicated characteristic endothermic and exothermic reactions. The adsorption – desorption of N<sub>2</sub> measurements were carried out at -196°C. A slight decrease of surface area after having the catalyst being covered with Ag<sub>2</sub>O. Catalytic experiments were conducted by means of a flow reactor using the gas emitted from car exhaust. A maximal dNO<sub>x</sub> rate on the (BZ Ag<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>O) catalyst was observed at the range of 150° – 200°C. The catalytic data makes it possible to suggest a mechanism for the current reaction.

**Key Words:** Matrix of mixture of Syrian natural zeolite and Syrian natural bentonite covered with silver oxide and alumina silver oxide, dNO<sub>x</sub> Catalyst – Car Exhaust Catalyst - (BZ Ag<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>O).

## I. مقدمة:

تعد المركبات العضوية CH - أكاسيد النتروجين NO<sub>x</sub> - أحادي أكسيد الكربون CO وثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> من أهم الملوثات الضارة المنبعثة من عوادم السيارات. ومنذ أكثر من خمس وعشرين سنة عمل الباحثون على إجراء بحوث للتقليل من التلوث الناشئ من عوادم السيارات. وأهم الطرائق التي يجري التركيز عليها في السنوات الأخيرة في مختلف أنحاء العالم هي الطرائق الحفزية غير المتجانسة (غاز - صلب). واستخدمت في البداية حفازات من المعادن النادرة المحملة على الألومينا وغيرها مثل البلاتين والروديوم والبلاديوم إلا أن ارتفاع أسعارها جعل الباحثين يركزون على الأكاسيد الأقل ثمنًا، والمحفزات المستخدمة حالياً إما أن تكون: سيراميكية شبكية - سيراميكية حبيبية (Pt - Rh) - حفازات أخرى.

وقد أدى الانتشار الواسع لتلك الغازات السامة إلى ازدياد عدد البحوث التي تعمل على الحد من تلك الغازات والتخلص منها باستخدام عدة طرائق. وقد أجريت عدة بحوث على التخلص من هذه الملوثات باستخدام محفزات مختلفة. ففي عام 1988 لاحظ (Vogt et al.) [1] ارتباط نشاط الإرجاع الانتقائي الواسطي لـ NO<sub>x</sub> بـ NH<sub>3</sub> بالمواقع الفعالة على الحفاز V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> على السيليكا. وقد درس (Andersson et al., 1989) [2] فعالية حفازات المورونيت ذات القيم المختلفة بنسب Si/Al حين تنقص حموضة المورونيت بزيادة نسبة محتوى الألمنيوم إذ تشير زيادة الألمنيوم إلى زيادة مراكز لويس. أما (Aoyama et al., 1997) [3] فقد أوضحوا أن نظام الحفاز Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> & Propene & Ethanol ذو فعالية عالية لإرجاع NO<sub>x</sub> بواسطة الأيتانول والبروبين. وقد بين (Takami et al., 1997) [4] ارتباط إرجاع NO<sub>x</sub> بعدد مواقع NO الممتزة على المعادن الثمينة وبعدها جزيئات C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> الممتزة على الزيوليت. وقد قام (Feeley et al., 1998) [5] بامتزاز NO<sub>x</sub> بالمصيدة الحفزية البلاتينية بين درجتي حرارة 150-500 درجة مئوية بشكل دوري باستخدام وسيط البلاتين لإرجاع NO<sub>x</sub> الممتز. وقد أشار (Maunula et al., 2000) [6] أن الحفاز Co/Al-sg & propene يتمتع بفعالية عالية لتحميل الكوبالت من أجل النسب الوزنية التي تراوح بين 0.8-1.8 wt.%. وقد درس (Li et al., 2005) [7] تبادل زيوليت Cu-ZSM-5 cordierite كحفاز انتقائي لإرجاع أكاسيد النتروجين فوجد أنه يبدي فعالية محفزة عالية عند درجة 673 كلفن حيث تتحول NO<sub>x</sub> إلى NO<sub>2</sub> تصل إلى 50%، ووجد أن هذا الحفاز Cu-ZSM-5 cordierite يبدي خصائص غير سامة خلال مدة جيدة. وقد شرح (Presti & Pace, 2005) [8] كيفية الحصول على المردود الأعظمي من استعمال الوسيط في تنقية الغازات المنطلقة من العادم. فمثلاً إذا كان المفاعل الحفزي قريباً من غرفة الاحتراق يجعل التفاعل الحفزي أسرع بتأثير درجة الحرارة. وقد بين (Krishna & Makkee, 2006) [9] أن حفاز

Fe-ZSM-5 المحضر باستخدام أبخرة FeCl<sub>3</sub> في درجة 700 درجة مئوية أكثر فعالية من حفاز Fe-ZSM-5 المحضر بأبخرة FeCl<sub>3</sub> عند درجة 320 درجة مئوية. أمّا (Zhang *et al.*, 2007) [10] فقد استخدموا الفضة أو النحاس المحمل كل منهما على Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بنسب 4% للأول و10% للثاني لإرجاع NO<sub>x</sub>. وقد بين She & Stephanopoulos, 2007 [11] أن وجود زمر Ag-O-Al على وسيط Ag-alumina ضروري لأكسدة الميثان بواسطة NO<sub>x</sub> وتشكيل N<sub>2</sub> وإن وجود SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O لا تعيق التفاعل فوق 625 درجة مئوية وأن أثر إضافتهما عكوس لأن SO<sub>2</sub> يمتز بشكل عكوس بسبب التفكك العكوس لكبريتات الفضة المتشكلة. أما (Li *et al.*, 2008) [12] فقد أوضحوا أن اصطناع زيوليت وتحميله على سطح cordierite ثم تشريبه بـ Ir قد أعطى نتائج جيدة لإزالة NO<sub>x</sub>. وقد وجد (Ramiro *et al.*, 2008) [13] إن زيادة تحويل NO<sub>x</sub> إلى N<sub>2</sub> من 25% إلى 55% عند درجة حرارة 500 درجة مئوية وسرعة 20.000 h<sup>-1</sup> باستخدام CH<sub>4</sub> وكذلك باستخدام C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ولكن عيب هذا الوسيط أنه يخضع لتثبيط ابتدائي حيث يثبط نسبة تحول NO<sub>x</sub> عند 25% وتبقى ثابتة مدة 125 ساعة. وقد أوضح (José *et al.*, 2008) [14] وجود علاقة وثيقة بين عدد ذرات الكربون في السلسلة الهيدروكربونية وإرجاع الـ NO وأشار إلى أن التفاعلات المجهرية هي طريقة مفيدة وسريعة وفعالة لدراسة الإرجاع الانتقائي لـ أملاح معدنية غير مرتفعة الثمن مع NO بالهيدروكربونات.

## II. الهدف من البحث والمواد والأجهزة المستخدمة في البحث:

**1- الهدف من البحث:** تركيب حفاز جديد محمل على مواد أولية محلية ومن مواد غير ثمينة جداً، واختبار فعاليته الحفزية في إزالة أكاسيد الآزوت من الغازات المنطلقة من عوادم السيارات واستخدام الزيوليت السوري الطبيعي في صناعة هذا الحفاز. ومن أهم المواد التي سيجرى عليها البحث هو الزيوليت الطبيعي السوري (Z) والبتونيت الطبيعي السوري "B" (تل حجار "حلب").

### 2- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

- 1- نترات الفضة النقية (SIGMA – ALDRICH)
- 2- أكسيد الألمنيوم (Alumina Oxide 90)
- 3- الزيوليت السوري الطبيعي الخام
- 4- البنتونيت (البيلون) الحلي

### 3- الأجهزة المستخدمة في التحليل (البحث):

- 1- جهاز تحليل بالأشعة السينية المتفلورة X.R.F. (Seouential ARL 8410)

- 2- جهاز تحليل بالأشعة السينية المنعرجة (P W 1830 PHILIS X. R. D) 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 يحوي على غازات عادم السيارات
- 7- فرن ترميد (Carbolite)
- 8- مفاعل تدفقي حفزي مخبري.

### III. طريقة العمل: تقسم طريقة العمل إلى ثلاث مراحل

#### المرحلة الأولى:

- 1- وُزن 46.91 غ من نترات الفضة وحُلَّت في 88.33 مل ماءً مقطراً ساخناً حتى تمام الانحلال.
- 2- نضيف إلى المحلول 166.78 غ من أكسيد الألمنيوم ثم يحرك المزيج جيداً.
- 3- نضيف 50 مل ماءً مقطراً إلى المزيج ويحرك جيداً حتى يتجانس المزيج.
- 4- يترك المزيج في الظل حتى يجف.
- 5- يوضع المزيج في مجفف في درجة حرارة  $110\text{ C}^\circ$  مدة 4 ساعات.
- 6- يحرق المزيج في فرن ترميد في درجة حرارة  $550\text{ C}^\circ$  مدة 5 ساعات.

#### المرحلة الثانية:

- 1- نزن 800 غ من البنزنونيت ونضيف إليه 800 مل من نترات الفضة بتركيز 0.075 نظامي.
- 2- نزن 333 غ من الزيوليت ونضيف إليه 111 مل من نترات الفضة بتركيز 0.66 نظامي.

#### المرحلة الثالثة:

- 1- يمزج المزيج الناتج من المرحلة الأولى مع المزيجين الناتجين من المرحلة الثانية معاً بشكل جيد لنحصل بعدها على عجينة متجانسة.
- 2- توضع في قالب لتُصنع منها أنابيب بشكل أصابع بطول 5-7 سم مجوفة من الداخل بتقبة يبلغ قطره قرابة 2 مم (شكل 1).
- 3- تترك الأصابع الناتجة لتجف في الظل مدة 5-7 أيام.
- 4- تحرق في فرن ترميد في درجة حرارة  $550\text{ C}^\circ$  مدة 5 ساعات.



الشكل (1) يوضح قطع من حفاز الفضة

#### IV. 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

L.O.I	Cl <sup>-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	الأكاسيد النسبية الوزنية %
18.55	0.05	0.015	0.50	<0.02	0.111	1.81	0.60	0.28	4.50	15.33	9.29	11.37	37.08	

2- نتائج التحليل العنصري للبتونيت: يبين الجدول الآتي نتائج هذا التحليل بالأشعة

السينية المتفلورة X. R. F:

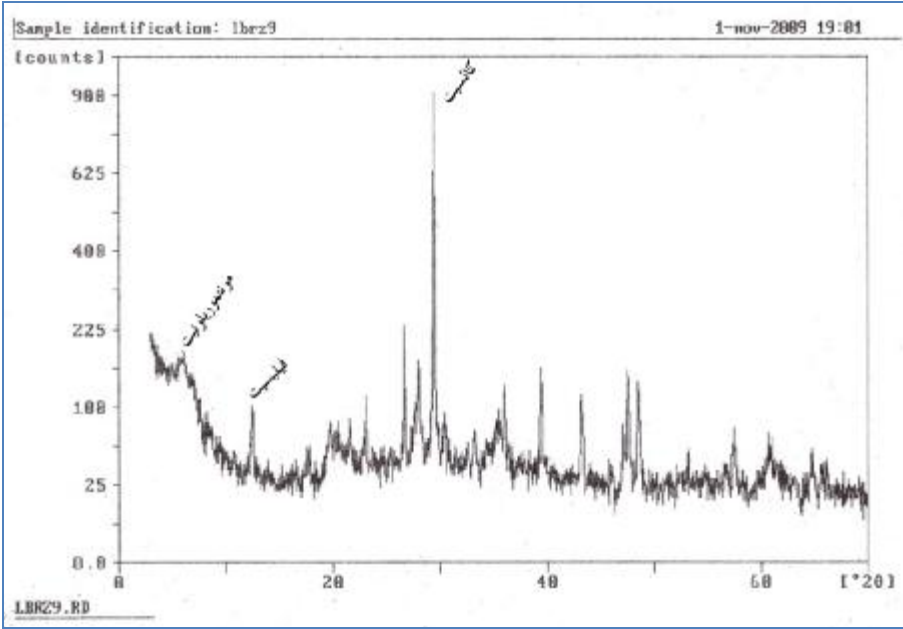
##### الجدول (2) التحليل العنصري لعينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام

L.O.I	Cl <sup>-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	الأكاسيد النسبية الوزنية %
18.40	0.08	0.030	0.13	<0.02	0.107	1.21	0.46	0.11	5.77	6.76	8.30	11.85	46.76	

## ثانياً - التحليل الفلزي

### 1- نتائج التحليل الفلزي للزيوليت بالأشعة السينية X. R. D

بيّن الشكل (2) نتائج تحليل عينة الزيوليت السوري الطبيعي الخام بالأشعة الرونجنينية، إذ تبين من خلال التحليل أنه يحوي الفلزات الآتية: كالسيت - فيلبسيت - مونتوريلونيت.

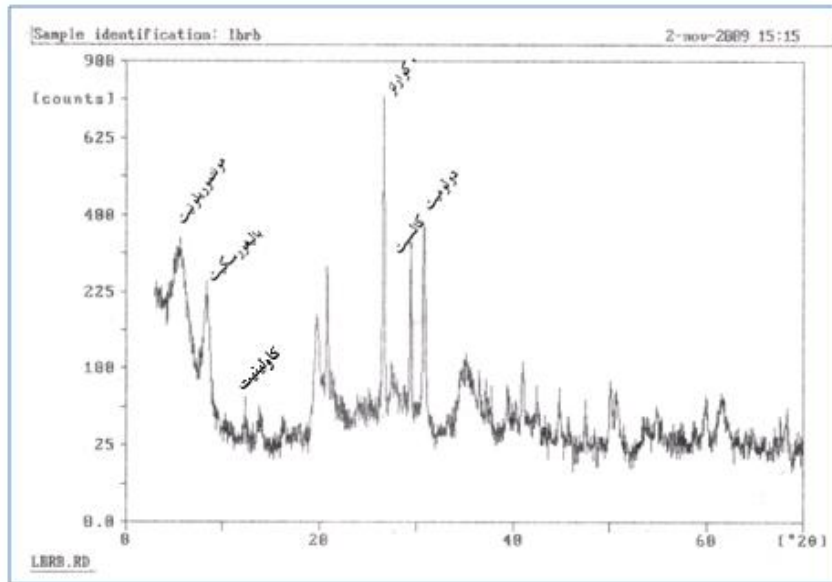


الشكل (2) طيف الأشعة السينية X. R. D للزيوليت السوري الطبيعي الخام.

### 2- نتائج التحليل الفلزي للبنتونيت بالأشعة السينية X. R. D

#### :X. Ray Diffraction

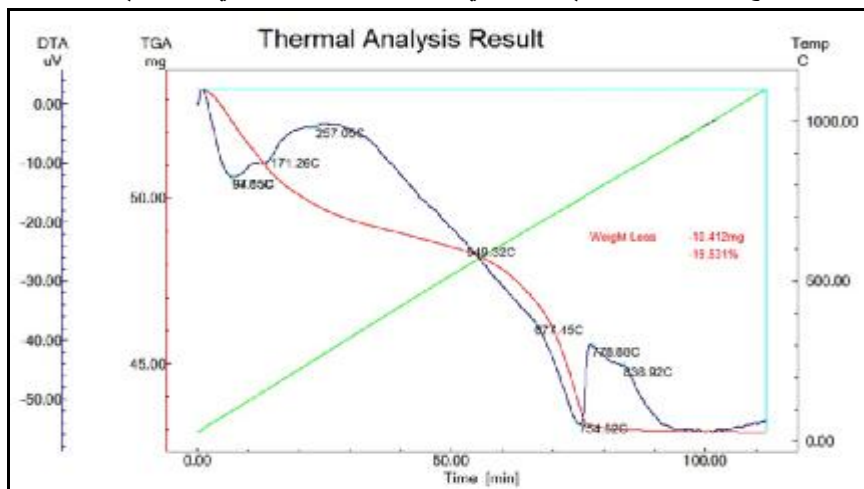
بيّن الشكل (3) نتائج تحليل عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام بالأشعة الرونجنينية. إذ تبين من خلال التحليل أنه يحوي الفلزات الآتية: كوارتز - دولوميت - كالسيت - باليغورسكيت - كاؤلينيت - مونتوريلونيت.



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

ثالثاً - الدراسة الحرارية

1- نتائج التحليل الحراري التفاضلي لعينة الزيوليت الطبيعي السوري

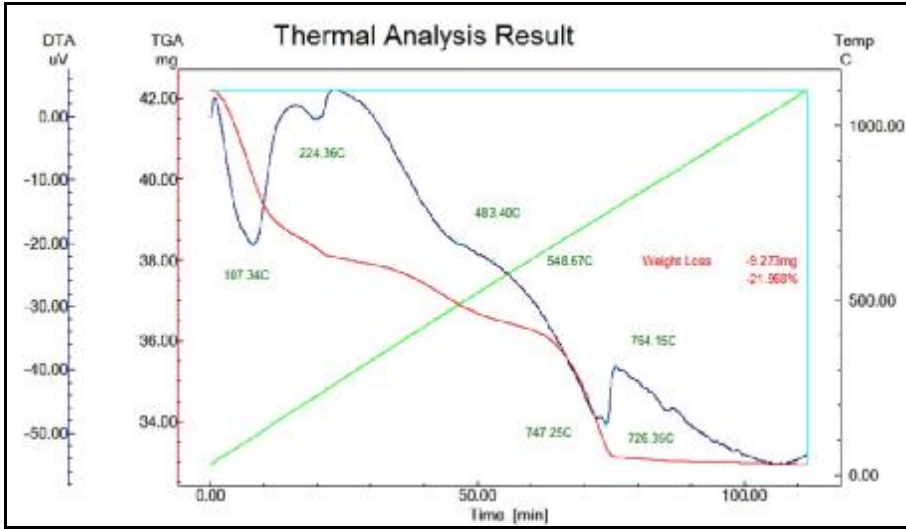


الشكل (4) التحليل الحراري التفاضلي للزيوليت السوري الطبيعي الخام.



يلاحظ من الشكل (4) أن هناك فعلاً ماصاً للحرارة في درجات الحرارة  $94.85^{\circ}\text{C}$  -  $171.26^{\circ}\text{C}$  -  $754.82^{\circ}\text{C}$ ، وهذا الفعل الماص يعود إلى تبخر الماء الفيزيائي في درجة الحرارة المنخفضة، أما في درجة الحرارة المرتفعة فيعود إلى تبخر الماء الكيميائي وتفاعلات بين مكونات الزيوليت. أما في درجات الحرارة  $778.88^{\circ}\text{C}$  -  $838.92^{\circ}\text{C}$  فنجد أفعالاً ناشرة للحرارة بسيطة نوعاً ما.

## 2- نتائج التحليل الحراري التفاضلي لعينة البنتونيت الطبيعي السوري

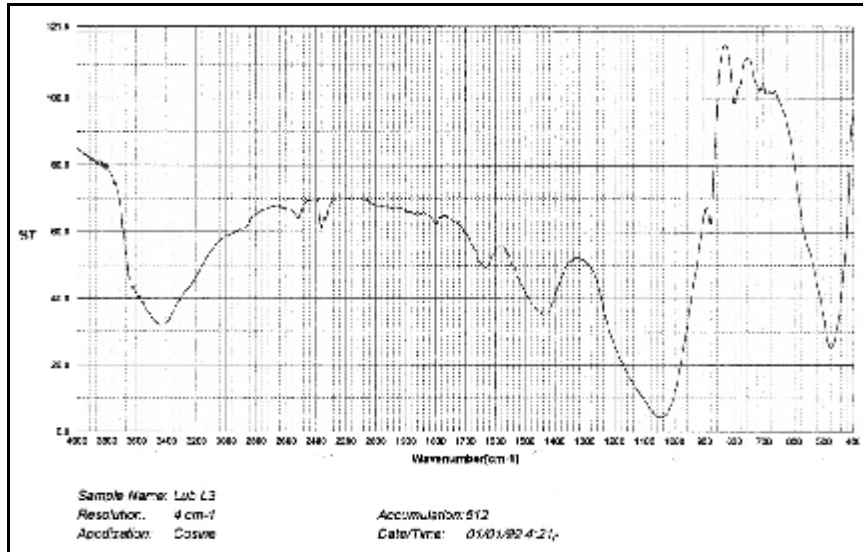


الشكل (5) التحليل الحراري التفاضلي للبنتونيت السوري الطبيعي الخام.

يلاحظ من الشكل (5) أنه هناك أفعالاً ماصة للحرارة عند درجات الحرارة  $107.34^{\circ}\text{C}$  -  $224.36^{\circ}\text{C}$  -  $747.25^{\circ}\text{C}$ ، وهذا الفعل الماص يعود إلى تبخر الماء الفيزيائي في درجة الحرارة المنخفضة، أما في درجة الحرارة المرتفعة فيعود إلى تبخر الماء الكيميائي وتفاعلات بين مكونات البنتونيت. أما في درجات الحرارة  $764.15^{\circ}\text{C}$  فنجد أفعالاً ناشرة للحرارة بسيطة نوعاً ما.

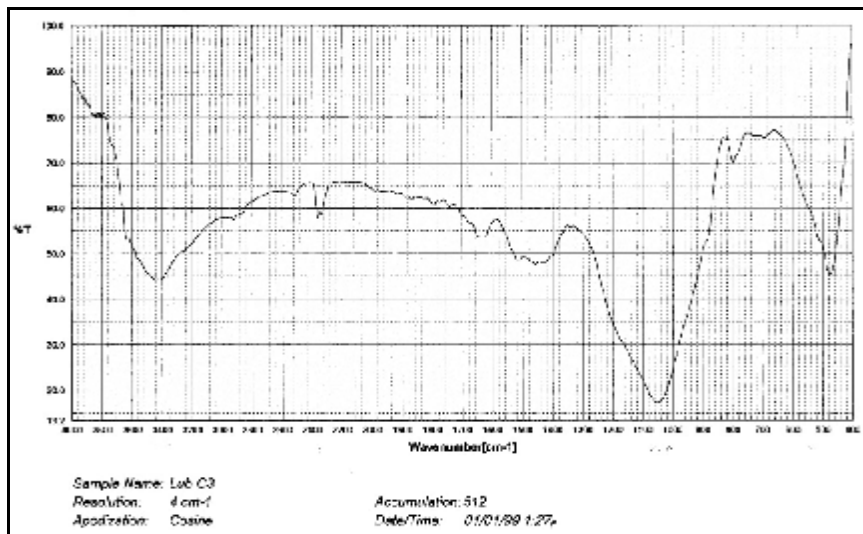
## رابعاً: تحليل IR

1- تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت: يلاحظ من الشكل (6) وجود روابط O-H عند عصابة  $3446\text{ cm}^{-1}$  وروابط C-O عند عصابة  $1000\text{ cm}^{-1}$  و  $1100\text{ cm}^{-1}$  و C=C عند العصابة  $1400\text{ cm}^{-1}$  وروابط تساندية عند العصابة  $500\text{ cm}^{-1}$ .



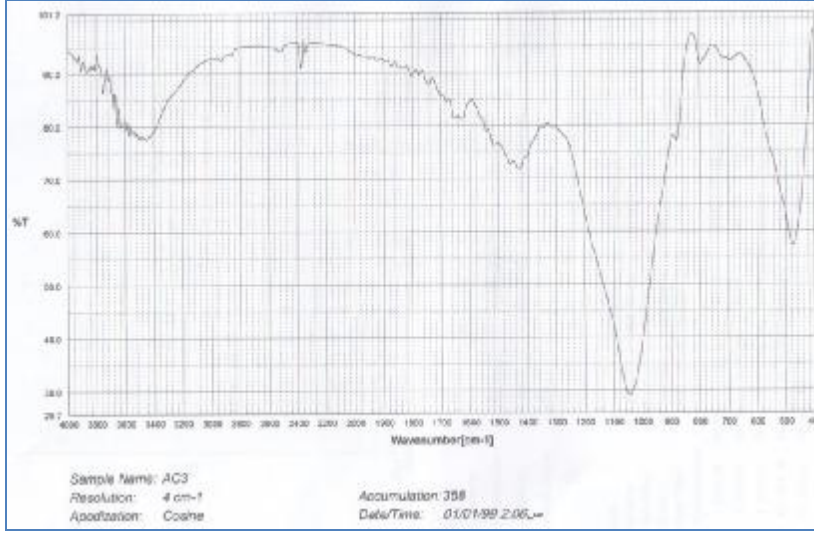
الشكل (6) تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت.

2- تحليل IR لمزيج الزيوليت مع البنتونيت والحفاز: يلاحظ من الشكل (7) وجود روابط O-H عند عصابة  $3446\text{cm}^{-1}$  وروابط C-O عند عصابة  $1000\text{cm}^{-1}$  و  $1100\text{cm}^{-1}$  و C=C عند العصابة  $1400\text{cm}^{-1}$  وروابط تساندية عند العصابة  $500\text{cm}^{-1}$ .



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 الآتي البيانات الامتزازية لهذه العينة:

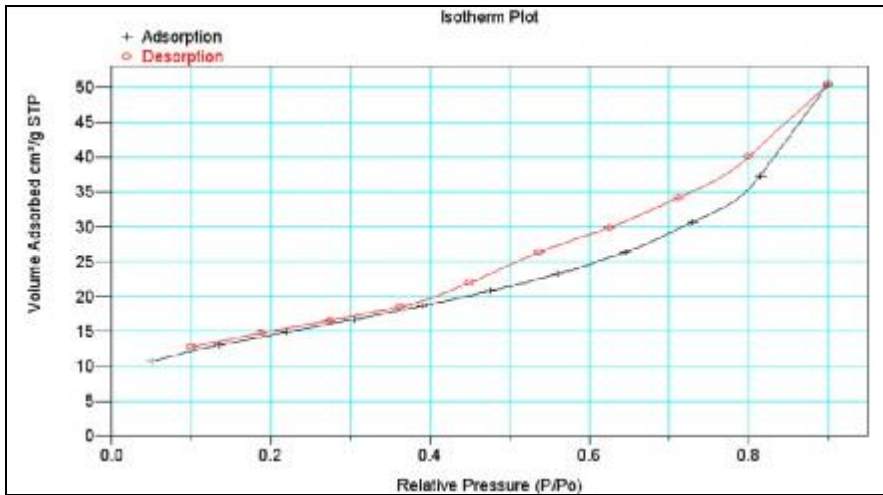
الجدول (3) نتائج قياس السطح النوعي باستخدام جهاز BET وذلك للبنتونيت B والزيوليت Z ومزيج الزيوليت والبنتونيت BZ وحفاز  $BZ Ag_2O - Al_2O_3 - Ag_2O$

$BZ Ag_2O - Al_2O_3 - Ag_2O$	BZ	Z زيوليت	B بنتونيت	عينة حفاز الفضة
27.1070	52.6014	49.3041	51.7946	المساحة السطحية بحسب BET م <sup>2</sup> /غ السطح النوعي
42.5744	81.9353	76.2058	82.1938	المساحة السطحية بحسب لانغميور م <sup>2</sup> /غ السطح النوعي
2.8837	9.5036	13.3858	0.4878	مساحة المسامات المجهرية م <sup>2</sup> /غ
24.2233	43.0978	35.9183	51.3067	المساحة السطحية الخارجية م <sup>2</sup> /غ
0.0013	0.0047	0.0069	0.000017	حجم المسام المجهرية سم <sup>3</sup> /غ
0.0425	0.0631	0.0515	0.0620	حجم المسامات الكلي عند قيمة محددة لـ P/P <sub>0</sub> سم <sup>3</sup> /غ
62.6644	48.0197	41.7892	47.8927	معدل قطر المسام A <sup>0</sup>

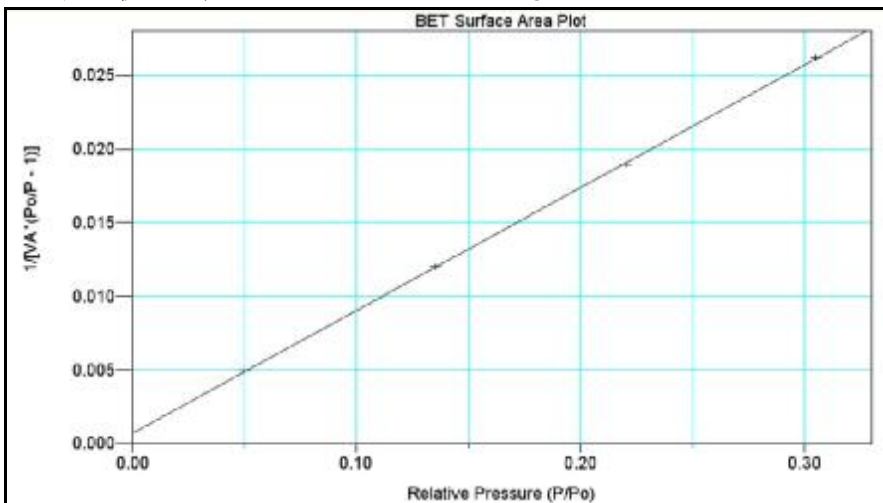
من خلال الجدول السابق نجد أن المساحة السطحية بحسب BET ولانغميور للحفاز قد تناقصت عند إضافة الفضة. في حين ازداد معدل قطر المسام A<sup>0</sup> من مزيج الزيوليت والبنتونيت وأصبح أكبر في الحفاز بعد إضافة الفضة.

وفي ما يأتي نعرض المخططات الناتجة عن امتزاز النتروجين

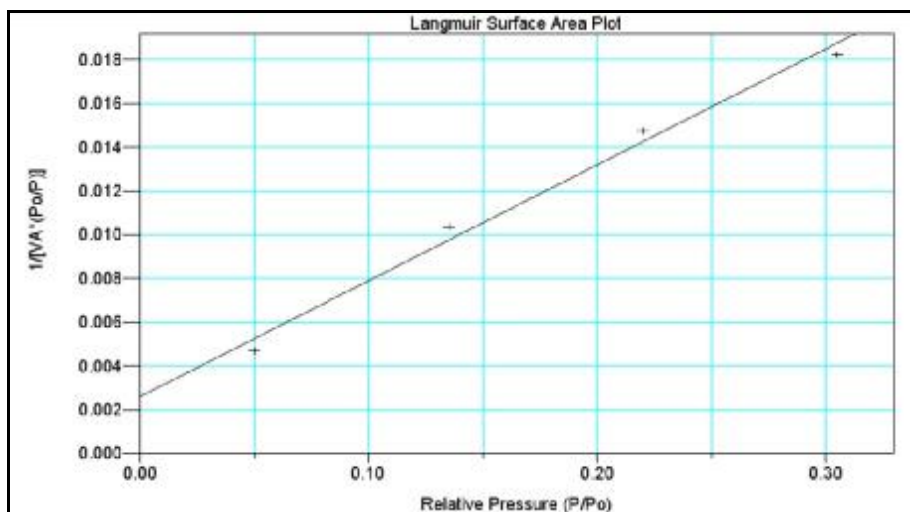
**1- البنتونيت السوري الطبيعي الخام:** جرى امتزاز غاز النتروجين على عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام فحصلنا على البيانات الامتزازية الآتية: نلاحظ من الشكل (9) أنه يشبه النموذج II العكوس في نماذج منحنيات الامتزاز الفيزيائي الذي يكون نتيجة الامتزاز الأحادي ومتعدد الطبقة غير المقيد على المواد غير المتجانسة.



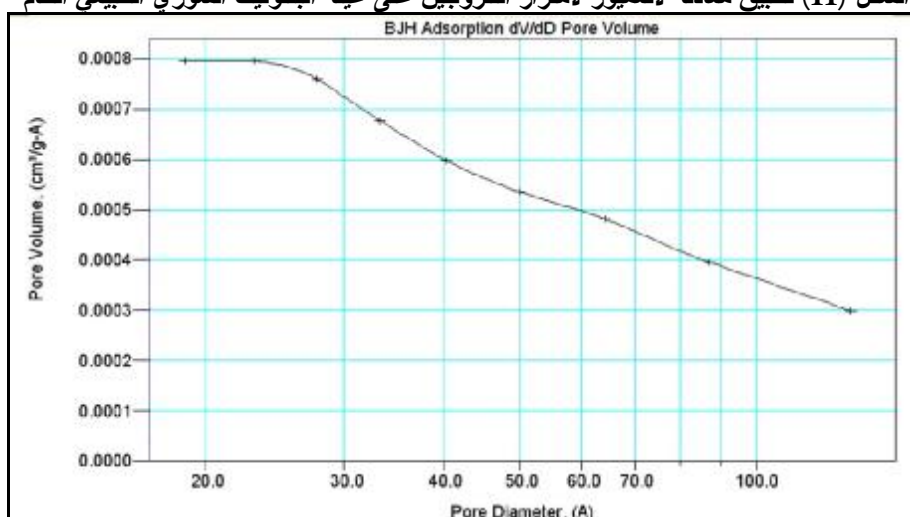
الشكل (9) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين للبنتونيت السوري الطبيعي الخام



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

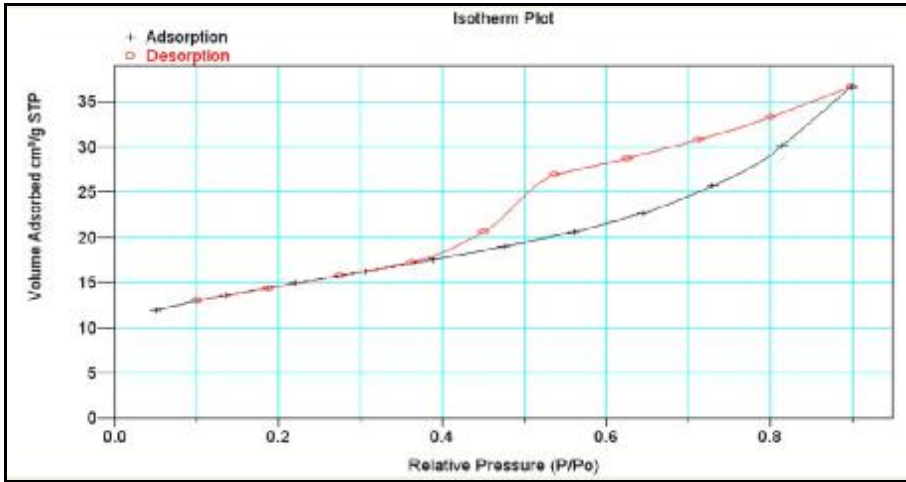


الشكل (11) تطبيق معادلة لانغميور لامتماز النتروجين على عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام

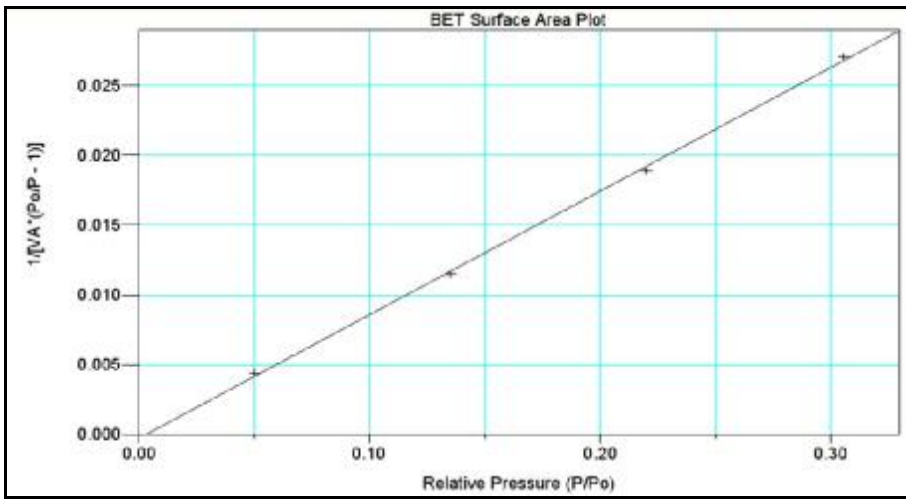


الشكل (12) توزيع حجم المسام حسب الأقطار في حال الامتماز على عينة البنتونيت السوري الطبيعي الخام.

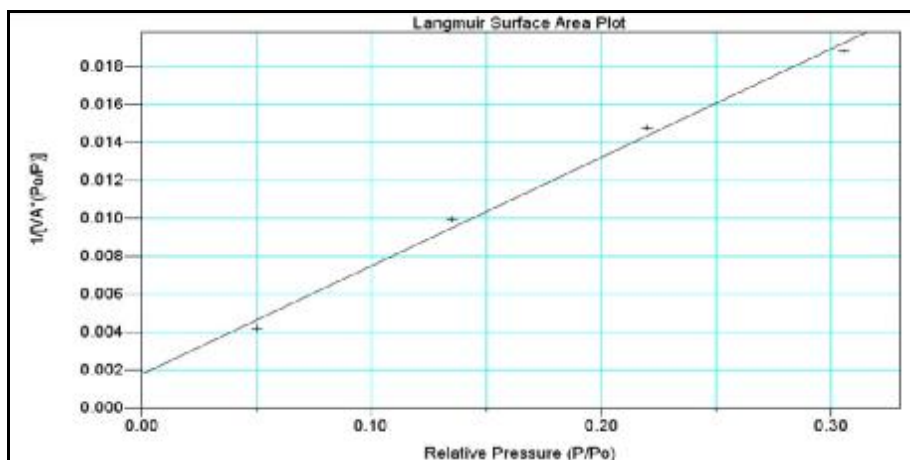
2- الزيوليت السوري الطبيعي الخام: جرى امتزاز غاز النتروجين على عينة الزيوليت السوري الطبيعي الخام فحصلنا على البيانات الامتمازية الآتية: نلاحظ من الشكل (13) أنه يشبه النموذج II العكوس في نماذج منحنيات الامتماز الفيزيائي الذي يكون نتيجة الامتماز الأحادي ومتعدد الطبقة غير المقيد على المواد غير المتجانسة.



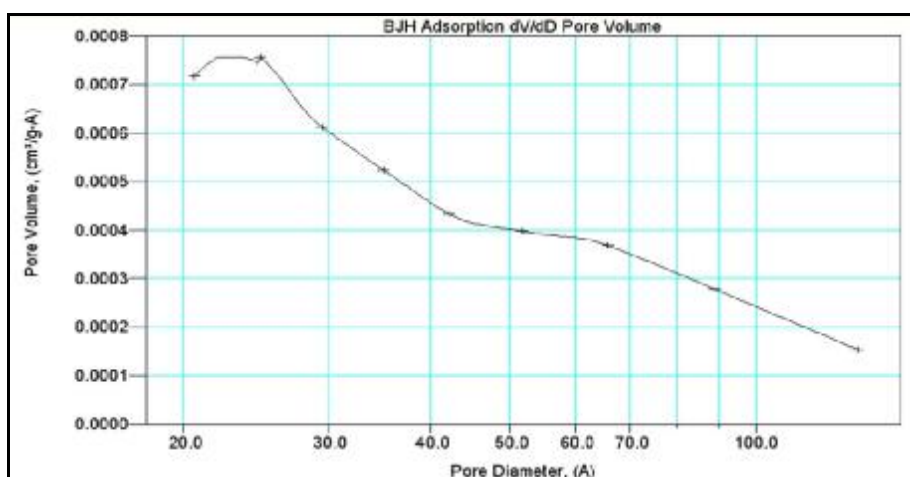
الشكل (13) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين للزيوليت السوري الطبيعي الخام



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

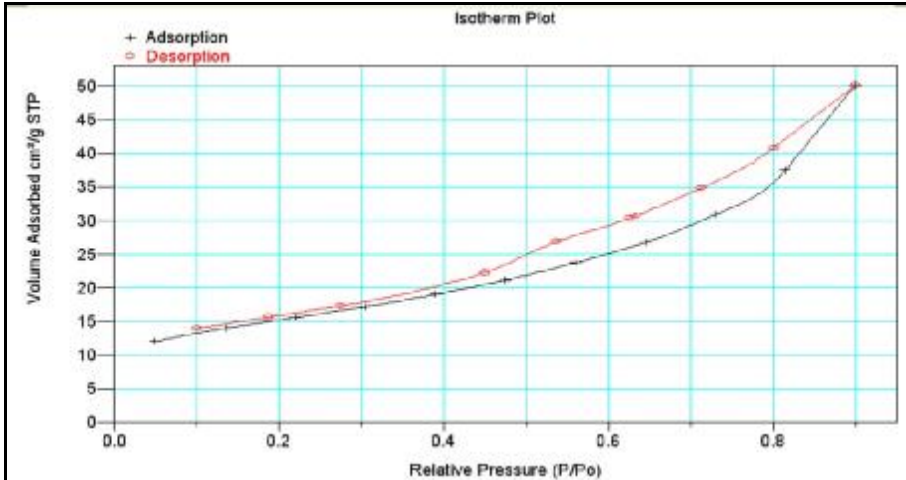


الشكل (15) تطبيق معادلة لانغميور لامتزاز النتروجين للزيوليت السوري الطبيعي الخام

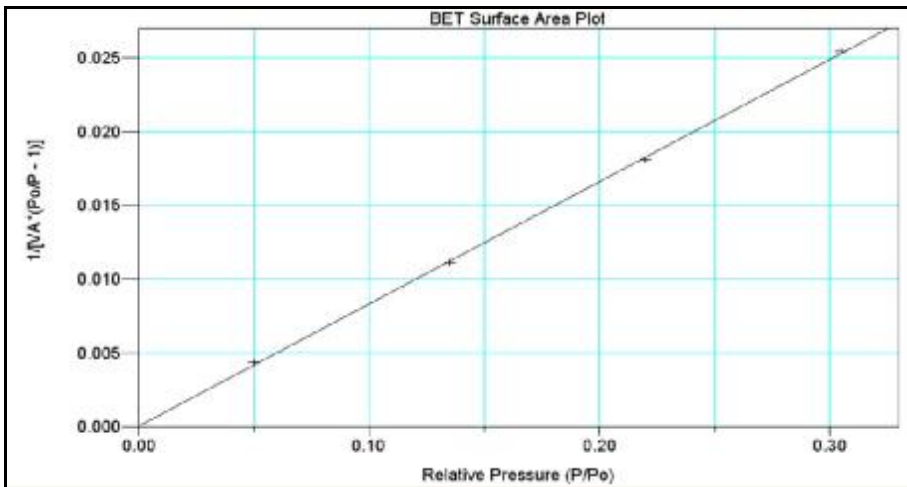


الشكل (16) توزيع حجم المسام بحسب الأقطار في حال الامتزاز للزيوليت السوري الطبيعي الخام

3- مزيج الزيوليت والبنتونيت السوري الطبيعي الخام: جرى امتزاز غاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت السوري الطبيعي الخام 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.

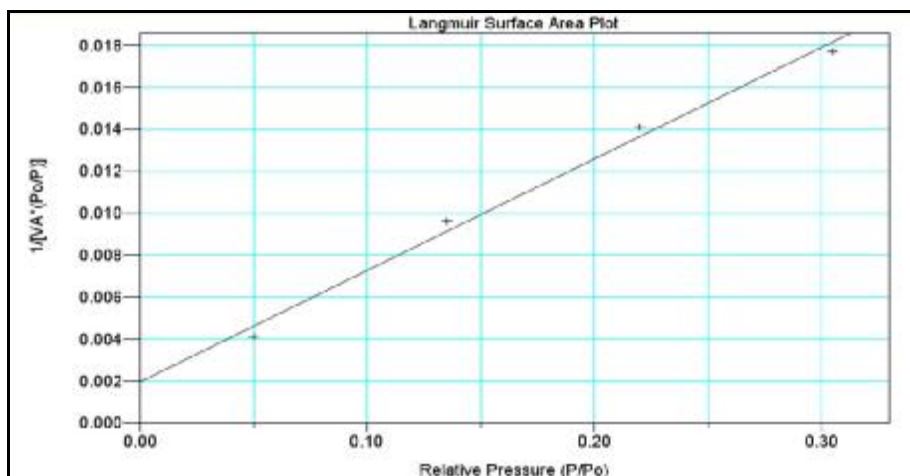


الشكل (17) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت السوري الطبيعي الخام

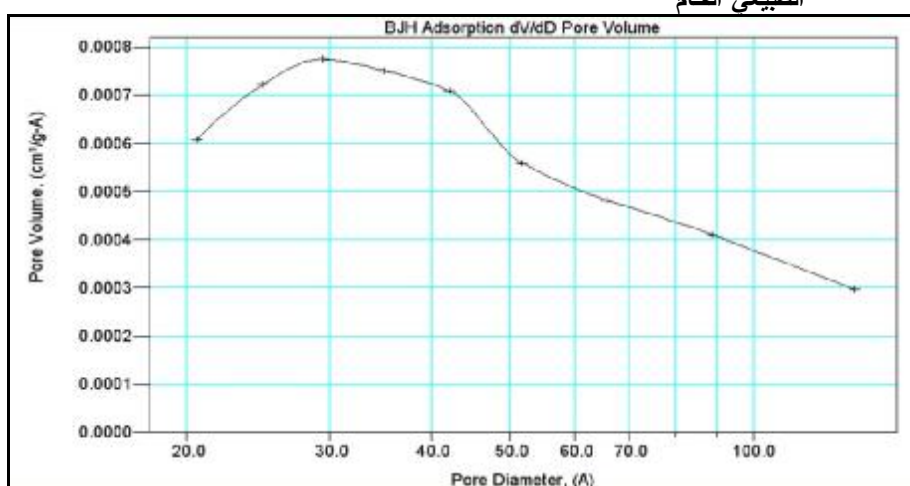


الشكل (18) تطبيق معادلة BET لامتزاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت السوري الطبيعي الخام



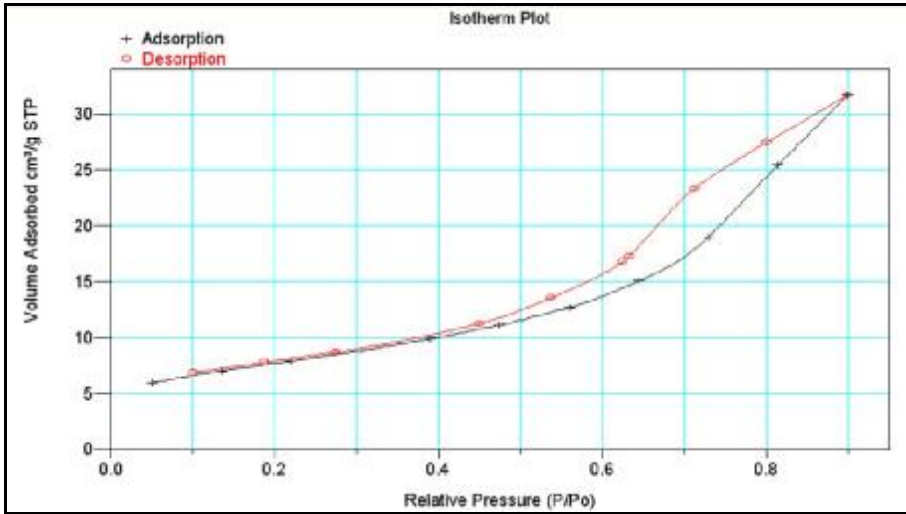


الشكل (19) تطبيق معادلة لانغميور لامتماز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت السوري الطبيعي الخام

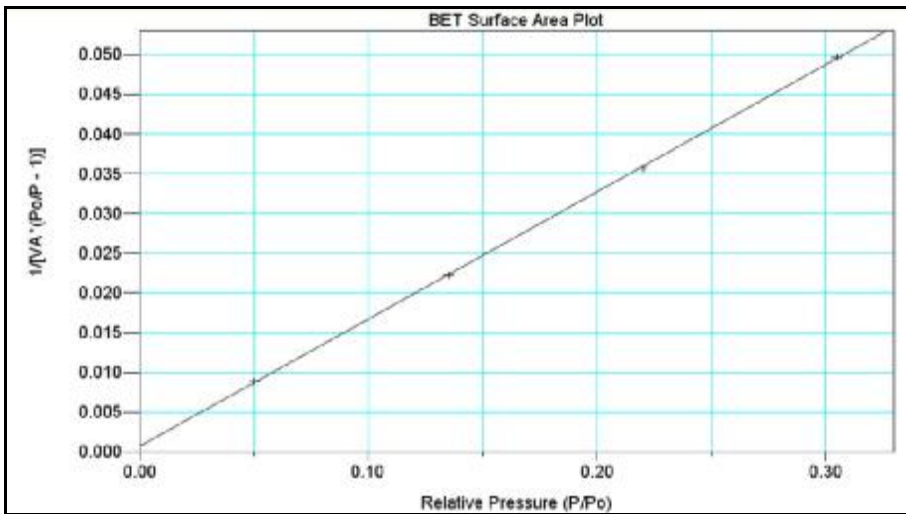


الشكل (20) توزيع حجم المسام بحسب الأقطار في حال الامتماز لمزيج الزيوليت والبنتونيت السوري الطبيعي الخام

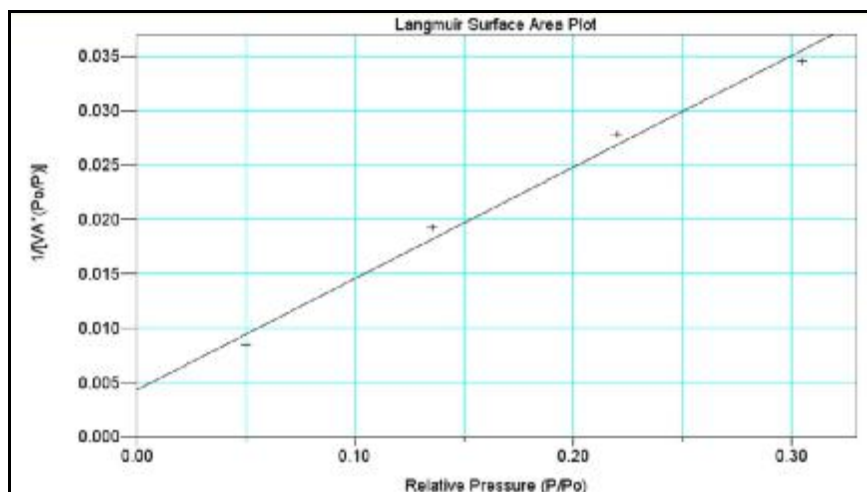
4- مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز: جرى امتزاز غاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز فحصلنا على البيانات الامتزازية الآتية: نلاحظ من الشكل (21) أنه يشبه النموذج II العكوس في نماذج منحنيات الامتماز الفيزيائي الذي يكون نتيجة الامتماز الأحادي ومتعدد الطبقة غير المقيد على المواد غير المتجانسة.



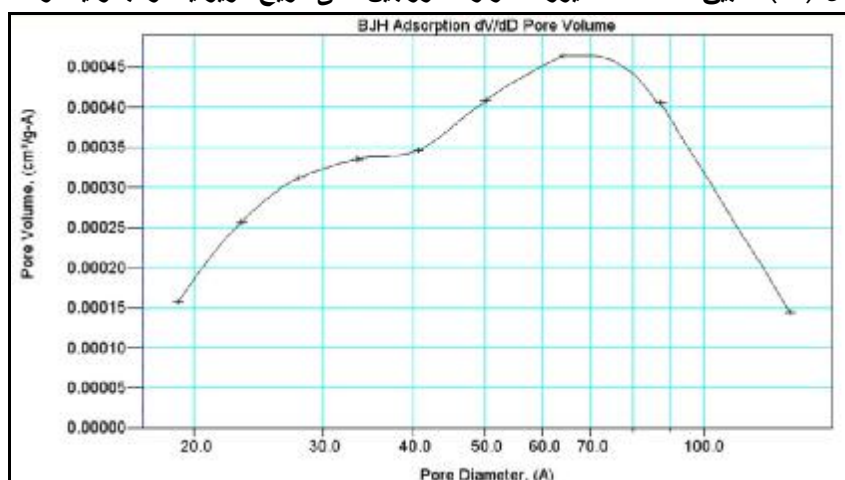
الشكل (21) منحني الامتزاز والمج لغاز النتروجين على مزيج الزيوليت والبنتونيت والحفاز



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



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



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

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

دراسة علاقة نسب التحول مع الزمن:

1- درجة الحرارة 150°: نبين فيما يلي علاقة نسب إزالة غازات NO, NO<sub>x</sub> مع الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>O) في درجة الحرارة 150° وبحسب

عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة NO<sub>x</sub> ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

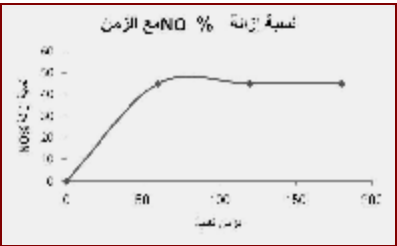
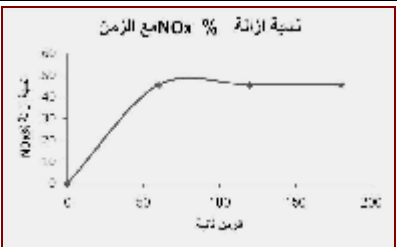
الجدول (4) يبين نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات NO<sub>x</sub>, NO في الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) في درجة حرارة 150 ° وسرعات حجمية 203.1487 - 256.5136 h<sup>-1</sup>

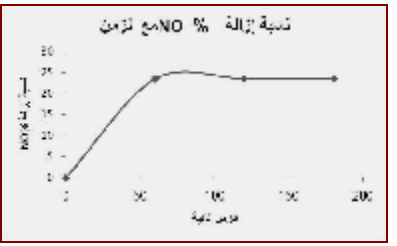
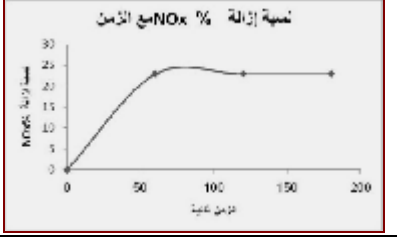
حفاز الفضة	السرعة الحجمية	الزمن ثانية
	درجة الحرارة	
	203.1487 h <sup>-1</sup>	0
	150 °	60
	نسبة إزالة NO <sub>x</sub> %	نسبة إزالة NO %
	73.6842	120
	73.6842	240

حفاز الفضة	السرعة الحجمية	الزمن ثانية
	درجة الحرارة	
	256.5136 h <sup>-1</sup>	0
	150 °	66
	نسبة إزالة NO <sub>x</sub> %	نسبة إزالة NO %
	38.0000	126
	38.0000	246

	حفاظ	السرعة الحجمية
	الفضة	درجة الحرارة
	الزمن	نسبة إزالة NO
	ثانية	%
	0	0
	66.6667	65.6250
	69.6970	68.7500
	69.6970	68.7500

	حفاظ	السرعة الحجمية
	الفضة	درجة الحرارة
	الزمن	نسبة إزالة NO
	ثانية	%
	0	0
	61.5385	60.5263
	61.5385	60.5263
	61.5385	60.5263

	<b>h<sup>-1</sup> 462.1899</b> <b>°150</b>	السرعة الحجمية درجة الحرارة	حفاز الفضة
	نسبة إزالة NOx %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثاتية
	0	0	<b>0</b>
	45.4545	45.2381	<b>60</b>
	45.4545	45.2381	<b>120</b>
	45.4545	45.2381	<b>180</b>

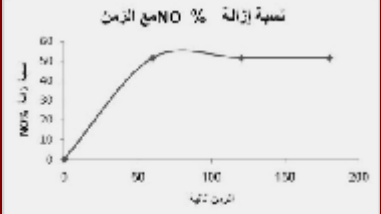
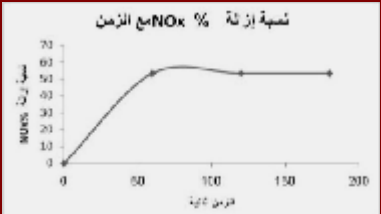
	<b>h<sup>-1</sup> 1157.1855</b> <b>°150</b>	السرعة الحجمية درجة الحرارة	حفاز الفضة
	نسبة إزالة NOx %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثاتية
	0	0	<b>0</b>
	22.8571	23.5294	<b>60</b>
	22.8571	23.5294	<b>120</b>
	22.8571	23.5294	<b>180</b>

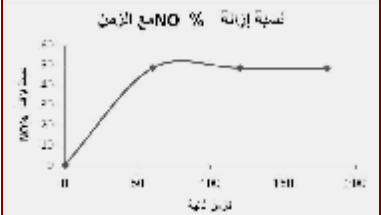
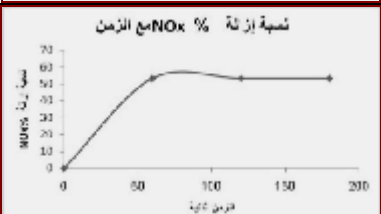
2- درجة الحرارة  $175^{\circ}$ : نبيّن فيما يلي علاقة نسب إزالة غازات NO, NO<sub>x</sub> مع الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) في درجة الحرارة  $175^{\circ}$ ، وبحسب عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة NO, NO<sub>x</sub> ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

الجدول (5) يبيّن نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات NO, NO<sub>x</sub> مع الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) في درجة حرارة  $175^{\circ}$  وسرعات حجمية  $h^{-1} 238.5045$  -  $h^{-1} 298.1306$  -  $h^{-1} 370.1888$  -  $h^{-1} 469.1293$  -  $h^{-1} 730.0014$  -  $h^{-1} 792.9956$

حفاز الفضة	السرعة الحجمية	الزمن ثانية
	$h^{-1} 238.5045$	
	$175^{\circ}$	0
	نسبة إزالة NO <sub>x</sub> %	نسبة إزالة NO %
		0
		52.6316
		57.8947
		57.8947
		57.8947

حفاز الفضة	السرعة الحجمية	الزمن ثانية
	$h^{-1} 298.1306$	
	$175^{\circ}$	0
	نسبة إزالة NO <sub>x</sub> %	نسبة إزالة NO %
		0
		57.1429
		55.5556
		57.1429
		57.1429

	حفاز	السرعة الحجمية
	الفضة	درجة الحرارة
	الزمن ثانية	نسبة إزالة NO %
	0	0
	53.3333	51.7241
	53.3333	51.7241
	53.3333	51.7241

	حفاز	السرعة الحجمية
	الفضة	درجة الحرارة
	الزمن ثانية	نسبة إزالة NO %
	0	0
	50.0000	48.3871
	50.0000	48.3871
	50.0000	48.3871



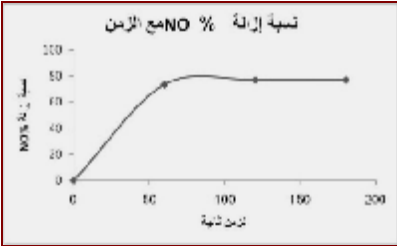
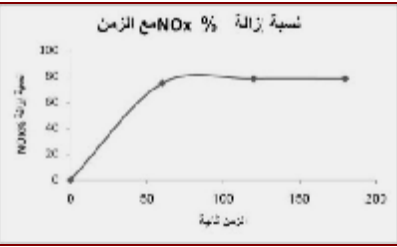
	حفاظ	السرعة الحجمية
	الفضة	درجة الحرارة
	الزمن	نسبة إزالة NO
	ثانية	%
	0	0
	44.1176	42.4242
	44.1176	42.4242
38.2353	39.3939	
38.2353	39.3939	

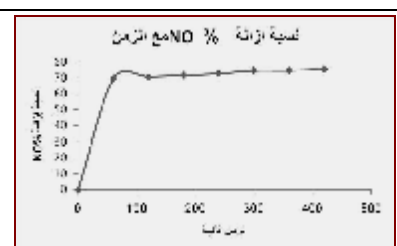
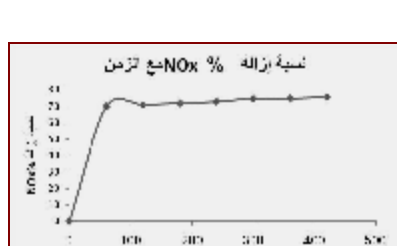
	حفاظ	السرعة الحجمية
	الفضة	درجة الحرارة
	الزمن	نسبة إزالة NO
	ثانية	%
	0	0
	47.2222	45.7143
	50.0000	48.5714
50.0000	48.5714	

3- درجة الحرارة 200°: نبين فيما يلي علاقة نسب إزالة غازات NO, NOx مع الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) في درجة الحرارة 200° وبحسب عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة NO, NOx ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

الجدول (6) يبيّن نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات NO, NO<sub>x</sub> مع الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) في درجة حرارة 200° وسرعات حجمية h<sup>-1</sup> 589.5094 - 519.0041 - 367.5768 - 283.0085 - 211.1097

حفاز الفضة	السرعة الحجمية درجة الحرارة	نسبة إزالة NO <sub>x</sub> %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثانية	h <sup>-1</sup> 211.1097	
					200°	
					0	0
					78.3784	77.1429
					78.3784	77.1429
					81.0811	80.0000
					0	0
					83.0508	84.2105
					84.7458	84.2105
					84.7458	84.2105
					86.4407	85.9649
					86.4407	85.9649

	حفاظ	السرعة الحجمية	
	الفضة	درجة الحرارة	
		$h^{-1} 367.5768$	
		$200^{\circ}$	
	الزمن ثانية	نسبة إزالة NO %	نسبة إزالة NOx %
	0	0	0
	60	73.6842	74.5763
	120	77.1930	77.9661
	180	77.1930	77.9661

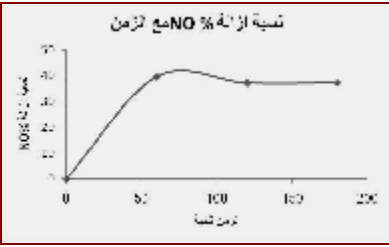
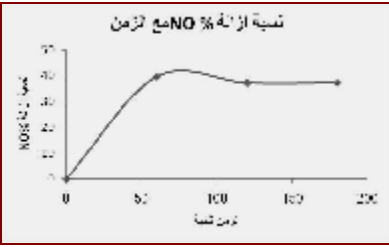
	حفاظ	السرعة الحجمية	
	الفضة	درجة الحرارة	
		$h^{-1} 519.0041$	
		$200^{\circ}$	
	الزمن ثانية	نسبة إزالة NO %	نسبة إزالة NOx %
	0	0	0
	60	69.6078	70.0935
	120	70.5882	71.0280
	180	71.5686	71.9626
	240	72.5490	72.8972
	300	74.5098	74.7664
	360	74.5098	74.7664
	420	75.4902	75.7009

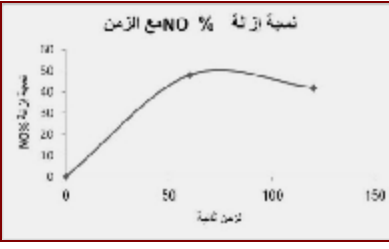
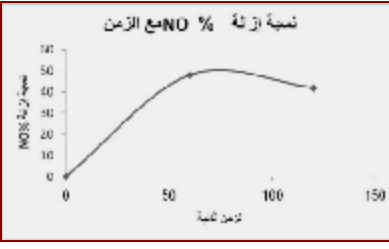
حفاز الفضة	السرعة الحجمية	نسبة إزالة NO <sub>x</sub> %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثانية
	h <sup>-1</sup> 589.5094			
	°200			0
				60
				120
				180

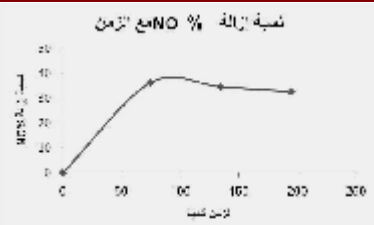
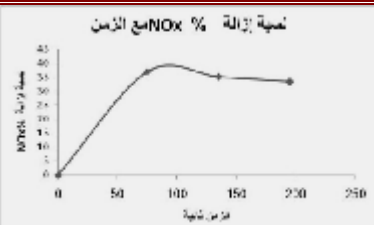
4- درجة الحرارة °250: نبين فيما يلي علاقة نسب إزالة غازات NO<sub>x</sub>, NO مع الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) في درجة الحرارة °250 وبحسب عدة سرعات حجمية. إذ يلاحظ من خلال النتائج والمخططات ارتفاع نسب إزالة NO<sub>x</sub>, NO، ومن ثم ثباتها مع مرور الزمن.

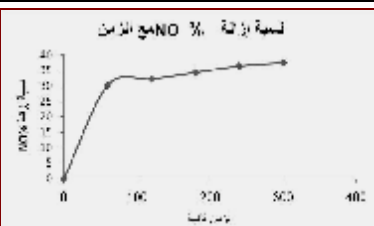

الجدول (7) يبين نتائج ومخططات نسب إزالة المكونات NO<sub>x</sub>, NO مع الزمن باستخدام حفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) في درجة حرارة °250 وسرعات حجمية 196.3688 - 272.1668 - 318.5017 - 532.2735 - 632.4731 - 979.4382 h<sup>-1</sup>

حفاز الفضة	السرعة الحجمية	نسبة إزالة NO <sub>x</sub> %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثانية
	h <sup>-1</sup> 196.3688			
	°250			0
				60
				100
				160
				220

	$h^{-1}$ 272.1668	السرعة الحجمية	حفاز
	°250	درجة الحرارة	الفضة
	نسبة إزالة NOx %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثنائية
	0	0	<b>0</b>
	40.0000	39.5349	<b>60</b>
	37.7778	37.2093	<b>120</b>
	37.7778	37.2093	<b>180</b>

	$h^{-1}$ 318.5017	السرعة الحجمية	حفاز
	°250	درجة الحرارة	الفضة
	نسبة إزالة NOx %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثنائية
	0	0	<b>0</b>
	48.0769	48.0000	<b>60</b>
	42.3077	42.0000	<b>120</b>

	h <sup>-1</sup> 532.2735	السرعة الحجمية	حفاز الفضة
	°250	درجة الحرارة	
	نسبة إزالة NOx %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثباتية
	0	0	<b>0</b>
	36.8421	36.3636	<b>75</b>
	35.0877	34.5455	<b>135</b>
	33.3333	32.7273	<b>195</b>

	h <sup>-1</sup> 632.4731	السرعة الحجمية	حفاز الفضة
	°250	درجة الحرارة	
	نسبة إزالة NOx %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثباتية
	0	0	<b>0</b>
	30.0000	30.2083	<b>60</b>
	32.0000	32.2917	<b>120</b>
	34.0000	34.3750	<b>180</b>
	36.0000	36.4583	<b>240</b>
	37.0000	37.5000	<b>300</b>

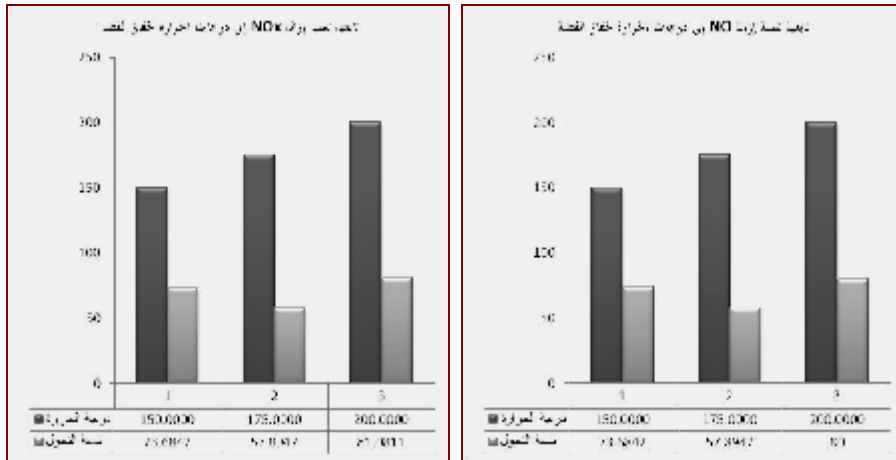
	$h^{-1}$ 979.4382	السرعة الحجمية	حفاز
	°250	درجة الحرارة	الفضة
	نسبة إزالة NOx %	نسبة إزالة NO %	الزمن ثانية
	0	0	0
	35.2941	34.6939	60
	35.2941	34.6939	120
35.2941	34.6939	180	

V - مناقشة النتائج: ندرج في الجدولين (8) و (9) دراسة تابعة نسب إزالة NO, NOx بدرجات حرارة مختلفة عند سرعات تدفق متقاربة لحفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O):

1 - عند السرعات الحجمية 196.3688-211.1097-238.5045-203.1487  $h^{-1}$  في درجات حرارة مختلفة:

الجدول (8) معاملات تابعة نسب الإزالة بدرجات حرارة مختلفة عند سرعات حجمية متقاربة لحفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O)

السرعة الحجمية $h^{-1}$	نسبة إزالة NOx	نسبة إزالة NO	درجة الحرارة	الزمن ثانية
203.1487	73.6842	73.6842	°150	180
238.5045	57.8947	57.8947	°175	180
211.1097	81.0811	80	°200	180



الشكل (25) مخططات تابعة نسب الإزالة بدرجات حرارة مختلفة عند سرعات حجمية متقاربة لحفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O) بالنسبة إلى NO, NO<sub>x</sub>

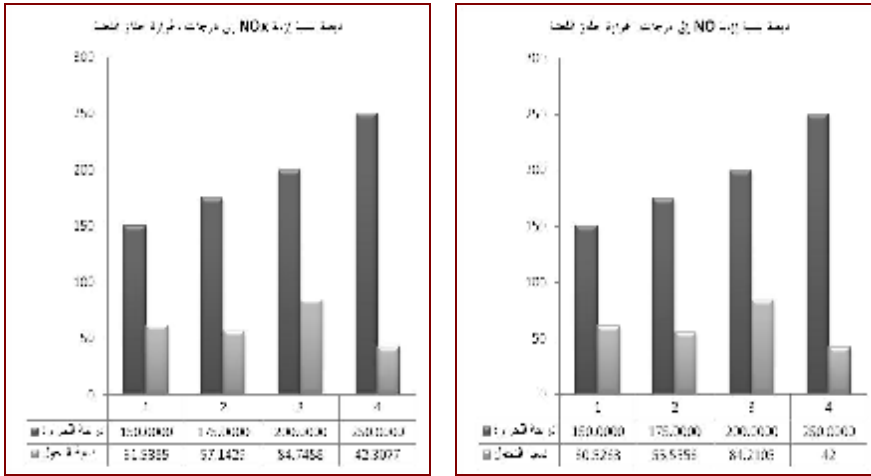
من خلال الشكل (25) نلاحظ أن نسبة الإزالة كانت أكبر ما يمكن عند درجة حرارة 150 و 200° بالترتيب، ويلاحظ تناقص الإزالة فوق 200° وحتى 250°.

2- عند السرعات الحجمية 283.0085 - 298.1306 - 336.6827 - 318.5017 h<sup>-1</sup> في درجات حرارة مختلفة:

الجدول (9) معاملات تابعة نسب الإزالة بدرجات حرارة مختلفة عند سرعات حجمية متقاربة لحفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub>O)

السرعة الحجمية h <sup>-1</sup>	نسبة إزالة NO <sub>x</sub>	نسبة إزالة NO	درجة الحرارة	الزمن ثاتية
336.6827	61.5385	60.5263	°150	120
298.1306	57.1429	55.5556	°175	120
283.0085	84.7458	84.2105	°200	120
318.5017	42.3077	42	°250	120





الشكل (26) مخططات تابعة نسب الإزالة بدرجات حرارة مختلفة عند سرعات حجمية متقاربة لحفاز  $(BZ Ag_2O - Al_2O_3 - Ag_2O)$  بالنسبة لـ  $NO, NO_x$

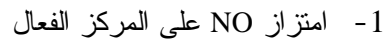
من خلال الشكل 26 نلاحظ أن نسبة الإزالة كانت أكبر ما يمكن عند درجة حرارة  $150^\circ$  و  $200^\circ$  بالترتيب، ويلاحظ تناقص الإزالة عند درجتي حرارة  $175^\circ$  و  $250^\circ$  بالترتيب.

ملاحظة: لدى قياس نسبة الإزالة باستخدام حفاز تجاري أجنبي أخذ من محرك سيارة مستوردة حصلنا على نسبة إزالة قرابة 80% في الدرجة  $175^\circ$  عند سرعة حجمية مقدارها  $421.1002 h^{-1}$ ، وهذه النتيجة تتلاقى مع النتائج التي حصلنا عليها. يبين الجدول (10) مقارنة بين الحفاز التجاري وحفاز الفضة السوري وحفازات أخرى مرجعية.

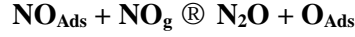
الجدول (10) مقارنة بين الحفاز التجاري وحفاز الفضة السوري وحفازات أخرى مرجعية

اسم الحفاز	درجات الحرارة	نسبة الإزالة % NO
الحفاز التجاري الأجنبي	$175^\circ$	80%
	$175^\circ$	48.3871%
حفاز الفضة السوري	$200^\circ$	75%

استناداً إلى المعطيات الحفزية المدرجة أعلاه يمكن اقتراح آلية إزالة NO بوجود مراكز فعالة على الحفاز المصنع حيث تمتز NO على الشكل الآتي [15] و [16]:



2- يتفاعل جزيء NO الغازي مع NO الممتز كما يأتي:



3- يتفاعل جزيئات من NO الممتزتين المتجاورين لينتج الأزوت الجزيئي وتبقى على السطح ذرتا أكسجين ممتزتان كما يأتي:



4- تتحد ذرتا أكسجين ممتزتان متجاورتان وينتج الأكسجين الجزيئي ويتحلل مركزان فعالان:



**تفسير هذه الآلية:** تتناقص نسبة إزالة NO في درجات حرارة مرتفعة نسبياً بسبب تناقص عدد جزيئات المادة الممتزة على السطح الماز بارتفاع درجة الحرارة؛ مما يؤدي إلى انخفاض الامتزاز وهو معروف في قوانين الامتزاز.

#### VI - الاستنتاجات:

- 1- حضر أول مرة الحفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>O) على قاعدة مزيج من الزيوليت السوري الطبيعي (Z) من موقع السيس والبنتونيت السوري الطبيعي (B) المحملين بأكسيد الفضة وألومينا - أكسيد الفضة.
- 2- تبين من الدراسة الكيميائية والفيزية للعينات وجود الفلز الزيوليتي "الفلبسيت".
- 3- تبين من الدراسة الحرارية التفاضلية لعينات البنتونيت والزيوليت وجود أفعال ماصة وناشرة للحرارة.
- 4- بينت الدراسة الطيفية وجود عصابات امتصاص ثابتة نوعاً ما لمزائج البنتونيت والزيوليت و"البنتونيت والزيوليت وحفاز الفضة قبل إجراء التجارب الحفزية على المزيج وبعدها".
- 5- من دراسة امتزاز النتروجين لكل من عينة البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت وحفاز الفضة، لوحظ تناقص المساحة السطحية بحسب BET ولانغميور لمزيج البنتونيت والزيوليت وحفاز الفضة عما كانت عليه في كل من البنتونيت والزيوليت ومزيج البنتونيت والزيوليت.
- 6- من خلال قياس الفعالية الحفزية لحفاز (BZ Ag<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>O) وذلك بالطريقة التدفقية وبسرعات مختلفة ودرجات حرارة مختلفة لوحظ ازدياد نسب إزالة NO, NO<sub>x</sub> لتصل بين 73 % و 81 %، ثم تتناقص بعد ارتفاع درجة الحرارة عن 200 ° لتصل النسبة 48 % بالدرجة 250 °.
- 7- اقترحت آلية لتفاعل إزالة أكاسيد الأزوت من غازات عوادم السيارات بناءً على المعطيات التجريبية التي حصلنا عليها.

## REFERENCES المراجع

- 1- Vogt, E. T. C. Dillen, A. J. V. Geus, J. W. and Janssen, F. J. J. G., 1988. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> on silica catalyst. *Catalysis Today*, V. 2, No. 5, pp. 569-579.
- 2- Andersson, Lars A. H. Brandin, Jan G. M. and Odenbrand, C. U. I., 1988. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over acid-leached mordenite catalysts *Catalysis Today*, V. 4, No. 2, pp. 173-185.
- 3- Aoyama, N. Yoshida, K. Abe, A. and Miyaderam, T., 1997. Characterization of highly active silver catalyst for NO<sub>x</sub> reduction in lean-burning engine exhaust. *Catalysis Today*, V. 43, No. 3-4, pp. 249-253.
- 4- Takami, A. Takemoto, T. Iwakuni, H. Yamada, K. Shigetsu, M. and Komatsu, K., 1997. Zeolite-supported precious metal catalysts for NO<sub>x</sub> reduction in lean burn engine exhaust. *Catalysis Today*, V. 35, No. 1-2, pp. 75-81. *Proceedings of the International Forum on Environmental Catalysis '95 (IFEC)*.
- 5- Feeley, J. Deeba, M. and Farrauto, R. J., 1998. A catalytic NO<sub>x</sub> management system for lean burn engines. *Studies in Surface Science and Catalysis V. 116*, pp. 529-536.
- 6- Maunula, T. Ahola, J. and Hamada, H., 2000. Reaction mechanism and kinetics of NO<sub>x</sub> reduction by propene on CoO<sub>x</sub>/alumina catalysts in lean conditions. *Applied Catalysis B: Environmental V. 26*, No. 3, pp. 173-192.
- 7- Li, L. Jixin, C. Shujuan, Z. Fuxiang, Z. Naijia, G. Tianyou, W. and Shuliang, L., 2005. Selective catalytic reduction as Nitrogen oxides from exhaust of lean Burn Engine over In-Situ synthesized cu-zsm-5 cordierite. *Environ. Sci. Technol.*, V. 39, No. 38, pp. 2841-2847.
- 8- Presti, M. and Pace, L., 2005. Optimisation development of advanced exhaust gas after treatment systems for automotive applications. *SAE Paper 2157*.
- 9- Krishna, K. and Makkee, M., 2006. Preparation of Fe-ZSM-5 with enhanced activity and stability for SCR of NO<sub>x</sub>. *Catalysis Today*, V. 114, No. 1, pp. 23-30.
- 10- Zhang, C. He, H. Shuai, S. and Wang, J., 2007. Catalytic performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for the removal of NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust. *Environ Pollut.*, V. 147, No. 2, pp. 415-21.
- 11- She, X. & Stephanopoulos, M. F., 2007. Activity and stability of Ag–alumina for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with methane in high-content SO<sub>2</sub> gas streams. *Catalysis Today*, V. 127, No. 1-4, pp. 207-218.
- 12- Li, L. Zhang, F. and Guan, N., 2008. Ir/ZSM-5/cordierite monolith for catalytic NO<sub>x</sub> reduction from automobile exhaust. *Catalysis Communications*, V. 9, No. 3, pp. 409-415.
- 13- Ramiro, S. Vecchietti, M. J. Eduardo, M. and Alicia, B., 2008. In, Fe-zeolites: Active and stable catalysts for the SCR of NO<sub>x</sub>—Kinetics, characterization and deactivation studies. *Catalysis Today*, V. 133-135, pp. 480-486.
- 14- José, R. Hernández, C. Kalle, A. Kari, E. Dmitry, Y. M. and Tapio, S., 2008. Microreactors for environmental catalysis—Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons over a Ag/alumina catalyst. *Catalysis Today*, V. 133-135, pp. 448-454.
- 15- Winter, E. R. S., 1971. The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides. *J. Catalyst V. 22*, pp. 158-170.
- 16- Amirnazmi, A. Benson, J. E. and Boudart, M., 1973. Oxygen inhibition in the decomposition of NO on metal oxides and platinum. *J. Catalyst V. 30*, pp.55-65.