

تحضير حفاز أنبوبي (Ag/Fe₂O₃-Al₂O₃-Bentonite) لإزالة الغازات CO و HC المنطلقة من انبعاثات عوادم المولدات العاملة على البنزين

عبد الرحمن مروان فواز¹ . د. يحيى وليد جميل البزرة² . د. لبنى محمد الحمود³

¹ طالب دراسات عليا (طالب دكتوراه في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق).

Abdulrahman.Fawaz@damascusuniversity.edu.sy

¹ المشرف الرئيسي (أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق).

Yahya walid. ALBizreh@damascusuniversity.edu.sy

³ المشرف المشارك (مدرسة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق).

Lubna.alhamoud@damascusuniversity.edu.sy

الملخص

حُضِرَ حفاز أنبوبي (Ag /Fe₂O₃-Al₂O₃-Bentonite) على قاعدة مكلسة من البنتونيت وأكسيد الألمنيوم وأكسيد الحديد بطريقة التشريب، على سطوح أنابيب الكوارتز المنمش، وصِفَ الحفاز بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حيث تبين وجود تكتلات نانوية مختلفة الأحجام تصل حتى 400 nm، وباستخدام تقانة أشعة X المتشتتة (EDX) لوحظ أن سطح الحفاز غير متجانس التركيب الكيميائي، كما دُرِسَ امتزاز النتروجين للبنتونيت والألومينا والركازة والحفاز كلاً على حدى، إذ لوحظ تناقص مساحة السطح النوعي حسب BET عند إضافة باقي المكونات للحفاز. أُجريت الدراسة الحفزية للحفاز من خلال قياس الفعالية الحفزية بالطريقة التدفقية وبسرعات مختلفة (هواء + غاز العادم) وبدرجات حرارة مختلفة على مفاعل اسطواني عامودي، حيث بلغت أعلى نسبة إزالة لـ CO ~99% في درجة الحرارة 320°C عند سرعة التدفق الوزنية (WHSV_{CO}) 0.28 h⁻¹، كما بلغت أعلى نسبة إزالة لـ HC 62% في درجة الحرارة 360°C وسرعة التدفق الوزنية (WHSV_{HC}) 0.014 h⁻¹.

تاريخ الإيداع: 2022/01/31

تاريخ الموافقة: 2022/10/04



حقوق النشر: جامعة دمشق -

سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق

النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

الكلمات المفتاحية: حفاز الفضة - إزالة أحادي أكسيد الكربون - إزالة المركبات الهيدروكربونية - غاز العادم - سرعة التدفق الوزنية

Preparation of Tubular (Ag /Fe₂O₃-Al₂O₃-Bentonite) Catalyst for CO and HC Removal from Gasoline Electricity Generators Emitted Gas

Abdul Rahman Marwan Fawaz ⁽¹⁾ Yahya walid Jamil ALBizreh ⁽²⁾ Lubna Mohamed ALHamoud ⁽³⁾

¹ Postgraduate student (PHD student in Department of Chemistry Faculty of sciences, Damascus University, Syria)

Abdulahman.Fawaz@damascusuniversity.edu.sy

² Main supervisor (professor in Department of Chemistry Faculty of sciences, Damascus University, Syria)

Yahya.walid.ALBizreh@damascusuniversity.edu.sy

³ Association supervisor (Doctor in Department of Chemistry Faculty of sciences, Damascus University, Syria)

Lubna.alhamoud@damascusuniversity.edu.sy

Abstract

Tubular catalyst (Ag/Fe₂O₃-Al₂O₃-Bentonite) has been prepared on calcined bentonite substrate, aluminum oxide and iron oxide, by impregnation method, in the inhitched_ on quartz tubes. This catalyst was characterized using (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) were also performed. The results showed the presence of nanoclusters of different sizes (up to 400 nm) on the surface of the catalyst which has a heterogeneous chemical composition. Nitrogen adsorption on bentonite, alumina, the catalyst substrate and the catalyst were measured separately. According to Brunauer, Emmett and Teller (BET) results, a decrease of surface area was observed as a result of adding different components to the above mentioned substrate. The conducting behavior was carried out using pulse flow method at different rates of (air +gas exhaust) and different temperatures in a vertical cylindrical reactor. The highest removal of CO was ~99% at 320°C and a Weight Space Velocity (WHSV_{CO}) was 0.28 h⁻¹, and the highest removal of HC 62% at 360°C and WHSV_{HC} was 0.014 h⁻¹.

Key Words: Heterogeneous silver catalyst – removal of CO – removal of HC – exhausted gas– weight flow velocity

Received :2022/01/31

Accepted:2022/10/04



Copyright:Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

المقدمة:

أصبحت المشكلات البيئية والصحية الخطيرة التي يسببها تلوث الهواء شائعة في جميع أنحاء العالم [1]، كما أن احتراق الوقود في محركات الاحتراق الداخلي هو المصدر الرئيس لانبعاثات أحادي أكسيد الكربون [2] الذي يدعى بالقاتل الصامت في القرن الحادي والعشرين [3]، إذ أصدرت "منظمة الصحة العالمية" إرشادات جديدة وأكثر صرامة لمعايير جودة الهواء بحيث لا تتجاوز نسبة أحادي أكسيد الكربون 4 mg/m³ في الهواء [4]؛ لذلك توجهت الكثير من الأبحاث للتخلص من هذه الملوثات في شروط محيطية من درجات الحرارة وسرعة تدفق الغاز العادم باستخدام طرائق حفزية غير متجانسة تعتمد على البنية السطحية والمواقع النشطة على سطح الحفاز [5]. وقد استخدمت الفضة بشكل واسع في عمليات الحفز اللامتجانس، التي تعتمد في أدائها على طبيعة الحالة الأيونية والمعدنية للفضة على سطح الحامل المُعبَّر وعلى طريقة تحضير الحفاز ومعالجته وبالتالي يعتمد على حجوم الجسيمات ذات الأبعاد النانوية المتشكلة على سطح الحامل [6]. لا تحتاج حفازات الفضة المحضرة بطريقة التشريب إلى عامل مرجع فقد يتكك الارتباط Ag-O بسهولة بالمعالجة الحرارية فقط [7] وبالتالي تكون الفضة المعدنية مسؤولة عن الأكسدة الجزيئية للمركبات الهيدروكربونية (HCs) في حين تنشط أيونات الفضة المتضمنة Ag⁺ و Ag^{δ+} مواقع تفاعل إرجاع NO_x إلى N₂ [8]. تتميز محفزات المعادن النبيلة -منها الفضة- في إزالة المركبات الهيدروكربونية و قدرتها على تكوين منتجات احتراق كاملة [9]. كما تستخدم عادة أكاسيد المعادن الانتقالية كمحفزات أساسية في أكسدة أحادي أكسيد الكربون، وهي بدائل أقل تكلفة للمحفزات القائمة على المعادن النبيلة [10]. ومن بين هذه الأكاسيد المعدنية أكاسيد الحديد التي تلعب دوراً ثنائياً كمحفز وحامل للمحفز في أكسدة أحادي أكسيد الكربون [11]، إلا أن إضافة الفضة إلى أكاسيد المعادن الانتقالية جعل منها منظومة أكثر تفاعلية في أكسدة أحادي أكسيد الكربون [12,13,14] واحتراق المواد العضوية المتطايرة [15] أو الميثان [16,17]. إذ تُعزى الفعالية المرتفعة لحفاز الفضة وأكاسيد المعادن الانتقالية إلى زيادة تشتت الفضة [18,19] وسهولة انتقال الأكسجين من سطح أكسيد المعدن الانتقالي إلى سطح معدن الفضة [20]. كما تُدرس حفاز الفضة المحمل على الألومينا والحديد والمونتموريلونيت (Montmorillonite) -كمادة ربط- حيث وجد الباحث أن لحفاز الفضة والحديد فعالية عالية في أكسدة البروبيلين بنسبة تصل إلى حدود 100% عند درجة الحرارة 350°C وعند سرعة التدفق الحجمية 22000h⁻¹، وأن لحفاز الفضة والحديد مقاومة جيدة للرطوبة والكبريت [21]. تستخدم عادة مواد ربط عضوية من الزيوليتات أو البنتونيت أو مزيج منهما وهي تزيد من تشتت المحفز؛ وذلك بسبب السطح النوعي الكبير الذي تتمتع به هذه المواد [22]. كما أن لمحتوى الكاتيوني في هذه الغضاريات دوراً كبيراً في عملية الامتزاز كالتبادل الأيوني، فقد وجد Chen وزملاؤه (2018) أن سعة التبادل الأيوني يتم التحكم فيها بشكل أساسي من خلال محتوى الكاتيون في الزيوليت، في حين تتأثر سعة الامتصاص بشكل أساسي بنسبة Si / Al [23]، حيث تؤثر أيونات الفضة بشدة في الخصائص الامتزازية للألمينوسليكات وذلك عند المعالجة الحرارية والتي تُسبب إرجاع أيونات الفضة إلى الفضة المعدنية [24]. لا يقتصر دور حفاز الحديد على الأكسدة فقط فقد وجد Szymaszek وزملاؤه (2020) أن لحفازات البنتونيت والحديد فعالية مرتفعة في إرجاع أكاسيد الأزوت إلى غاز الأزوت بوجود غاز الأمونيا كغاز إرجاع [25]. لم يسبق في الأدبيات العلمية وجود دراسة عن سلوك حفاز الفضة والحديد والألومينا والبنتونيت كحفاز أكسدة لغاز عادم حقيقي (ممزوجاً مع الهواء)، الذي يحتوي على الكثير من المركبات الهيدروكربونية المتنوعة التي قد يكون لها أثر إيجابي أو سلبي في عملية الأكسدة الكلية.

الهدف من البحث:

تحضير حفاز من الفضة محمل على مواد أولية رخيصة الثمن من أكسيد الحديد والألومينا والبنتونيت السوري وتحميله على أنابيب منمشة من زجاج الكوارتز واختبار فعاليته الحفزية في إزالة أحادي أكسيد الكربون والمركبات الهيدروكربونية من الغازات المنطلقة من محركات الاحتراق الداخلي وذلك بوجود طور حامل من الهواء.

1- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

- البنتونيت (البيلون الحلبي (B)).
- أكسيد الألمنيوم Al₂O₃ (Alumina Oxide 90).
- أكسيد الحديد Fe₂O₃ (BDH).

- نترات الفضة (SIGMA – ALDRICH) AgNO₃.

2- الأجهزة المستخدمة في البحث:

- جهاز قياس السطح النوعي (Micrometrics Gemini 3).
- مجهر المسح الإلكتروني SEM (VEGA II xmu (TESCAN)).
- محلل أشعة X المتشنتة EDX (VEGA II xmu (TESCAN)).
- جهاز تحليل الغازات CO - CO₂-HC - NO (Kane).
- مولد كهربائي (محرك احتراق داخلي يعمل على الغازولين).
- مفاعل تدفقي حفزي مخبري معدل.

3- القسم العملي:

3-1- تحضير الحفاز:

حُضِر حفاز الفضة بطريقة التشريب من محلول نترات الفضة 0.3N على قاعدة مكلسة مسبقاً من أكسيد الحديد والألومينا والبنطونيت السوري وفق المراحل الثلاث التالية

المرحلة الأولى: تحضير الركازة (Fe₂O₃-Al₂O₃-B).

1- خُلط 20g من البنطونيت (B) مع 35g من أكسيد الألومينيوم و35g من أكسيد الحديد جيداً وأضيف إلى المزيج 100 ml من الماء المقطر.

2- يصب المزيج في كيس من النايلون ويغلق جيداً ويترك لمدة 48 ساعة.

المرحلة الثانية: تحميل الأكاسيد على أنابيب من الكوارتز

1- يصب 100 ml من المزيج الناتج من المرحلة الأولى في أنبوب مدرج سعة 100 ml ويغمس كل أنبوب في المزيج لمدة ثانيتين ويترك حتى يجف في درجة حرارة المخبر كما في الشكل (1)

2- تم تكليس الأنابيب المنمشة المحملة بالأكاسيد باستخدام المرمدة عند الدرجة 650°C لمدة 5 ساعات.



الشكل (1): أنابيب من الكوارتز محملة بالركازة (Fe₂O₃-Al₂O₃-B)

المرحلة الثالثة: مرحلة التشريب

1- نُفّعت ثلاثة أنابيب من المرحلة الثانية في 75 ml من محلول نترات الفضة 0.3N لمدة 24 ساعة، وغلّفت بصفائح رقيقة من الألمنيوم لمنع العينة عن الضوء.

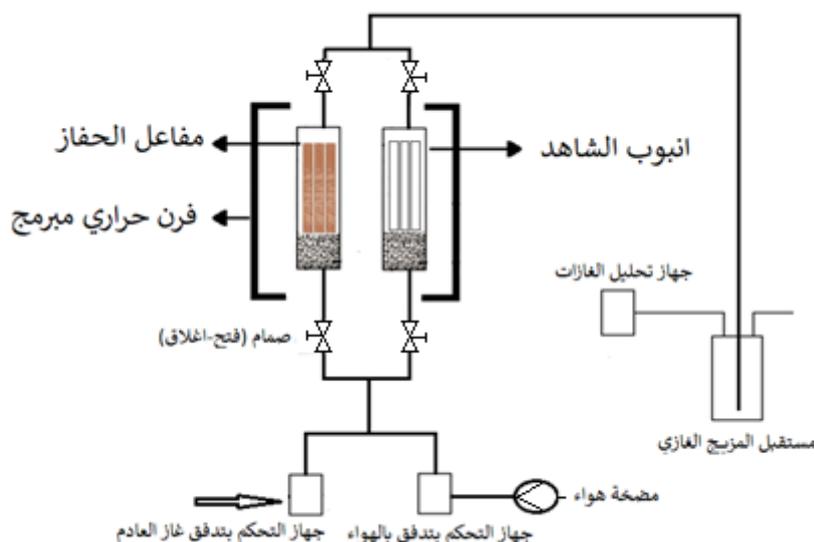
2- كُست العيّات في فرن الترميد في درجة الحرارة 400°C لمدة 5 ساعات.

3-2- الإجراء التجريبي:

جرى قياس الاختبارات الحفزية تحت الضغط الجوي وفي مفاعل عامودي ذي سرير ثابت يحوي على ثلاثة أنابيب محملة بـ 5.81 g من الحفاز (Ag/Fe₂O₃-Al₂O₃-B) حيث يوضع المفاعل مع مفاعل آخر - مفاعل الشاهد- مماثل له في الحجم ويحوي على ثلاثة أنابيب من السيلكا داخل فرن حراري مبرمج مفتوح من الأعلى والأسفل، يرتبط كلا المفاعلين بجهاز للتحكم بتدفق غاز العادم وجهاز للتحكم بتدفق الهواء مع مفاتيح توجيه للمزيج الغازي حيث تضبط سرعتا تدفق غاز العادم والهواء عند نفس القيمة في كل قياس، حيث يبين المخطط في الشكل (2) الإجراء التجريبي لأكسدة CO و HC، ويبين الجدول (1) الملوثات الغازية المرصودة في المزيج الغازي بواسطة جهاز تحليل الغازات إلا أنه لم يُلاحظ وجود لأكسيد الآزوت في غاز العادم.

الجدول (1): الملوثات الغازية المرصودة في المزيج الغازي (الشاهد)

الملوث	التركيز	دقة الجهاز
CO	2.5-2.6 %	0.01%
CO ₂	1-2 %	0.1%
HC	450-500 ppm	1 ppm
NO	-	1 ppm



الشكل (2): مخطط الإجراء التجريبي لأكسدة CO و HC

استعملت القوانين الآتية في حساب نتائج الفعالية الحفزية للحفاز:

1- حساب نسب إزالة CO و HC باستخدام المعادلة (1).

2- حساب سرعة التدفق الوزنية (تمثل عدد الأوزان من الملوث الغازي والمساوية لوزن الحفاز والتي تمر على الحفاز خلال ساعة من الزمن) باستخدام المعادلة (2).

3- حساب وزن CO و HC المتدفق خلال ساعة كما في المعادلة (3) وباستخدام قانون الغازات العام.

$$(1) \quad \frac{[C_{CO \text{ or } HC}]_{catalyst} - [C_{CO \text{ or } HC}]_{blank}}{[C_{CO \text{ or } HC}]_{blank}} = (X_{CO \text{ or } HC}) \text{ نسبة التحول}$$

$$(2) \frac{\text{وزن CO أو HC المتدفق خلال ساعة}}{\text{وزن الحفاز}} = (WHSV_{CO \text{ or } HC}) \text{ سرعة التدفق الوزنية}$$

$$(3) \frac{60 \times P \times MW_{CO \text{ or } HC} \times [C_{CO \text{ or } HC}]_{blank} \times F}{R \times T} = \text{وزن CO أو HC المتدفق خلال ساعة}$$

حيث إن: $[C_{CO \text{ or } HC}]_{blank}$ و $[C_{CO \text{ or } HC}]_{catalyst}$ تركيز CO أو HC في الشاهد والحفاز على الترتيب.

F سرعة التدفق الحجمية للمزيج الغازي $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ، P الضغط الجوي المطبق mmHg

$MW_{CO \text{ or } HC}$ الوزن الجزيئي $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، R ثابت الغازات العام $62.3637 \text{ L} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

4- النتائج والمناقشة:

4-1 توصيف البنتونيت

وصف البنتونيت باستخدام تقانة XRF حيث يوضح الجدول (2) نتائج التحليل العنصري [26].

الجدول (2) التحليل العنصري لعينة البنتونيت السوري [26]

المكون	النسبة المئوية الوزنية	المكون	النسبة المئوية الوزنية
SiO ₂	46.76	TiO ₂	1.21
Al ₂ O ₃	11.85	Mn ₂ O ₃	0.107
Fe ₂ O ₃	8.3	SO ₃	<0.02
CaO	6.76	P ₂ O ₅	0.13
MgO	5.77	Cr ₂ O ₃	0.03
NaO	0.11	Cl ⁻	0.08
K ₂ O	0.46	¹ L.O.I	18.40

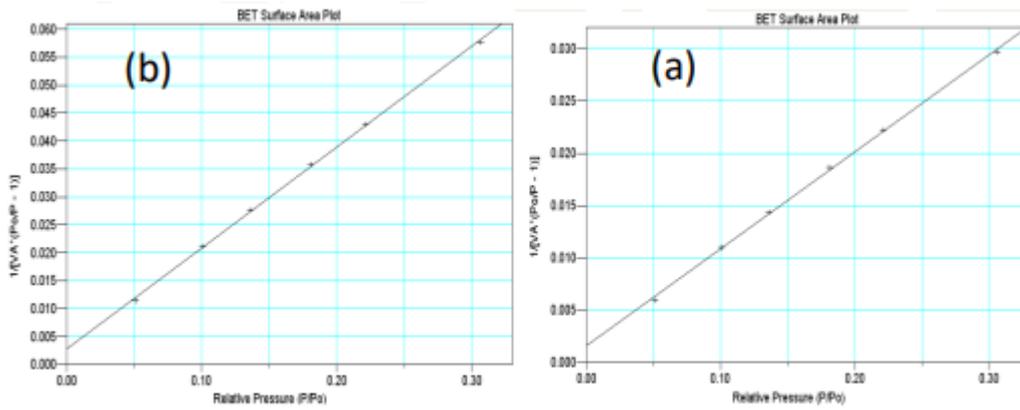
4-2 توصيف الحفاز:

4-2-1-1 قياس السطح النوعي:

تم قياس السطح النوعي باستخدام جهاز قياس السطح النوعي (Gemini 3) وبتطبيق معادلة BET لامتزاز الأزوت المتعدد الطبقات تم الحصول على البيانات الامتزازية للبنتونيت (B) والبنتونيت المكلس عند درجة الحرارة 650°C والألومينا (Al₂O₃) والركازة (Fe₂O₃-Al₂O₃-B) والحفاز (Ag/Fe₂O₃-Al₂O₃-B) في الجدول (3)، حيث يلاحظ زيادة المساحة السطحية للبنتونيت نتيجة المعالجة الحرارية، كما يلاحظ انخفاض في المساحة السطحية للحفاز بعد تشريب الركازة بالفضة يعزى الى تكثف الفضة على سطح الداعم وانسداد المسامات الصغيرة الحجم [27]، كما يبين الشكل (3) مدى إنطباق معادلة BET لامتزاز النتروجين على كل من الداعم والحفاز.

الجدول (3): نتائج قياس السطح النوعي لكل من البنتونيت قبل وبعد التكليل والألومينا والركازة والحفاز

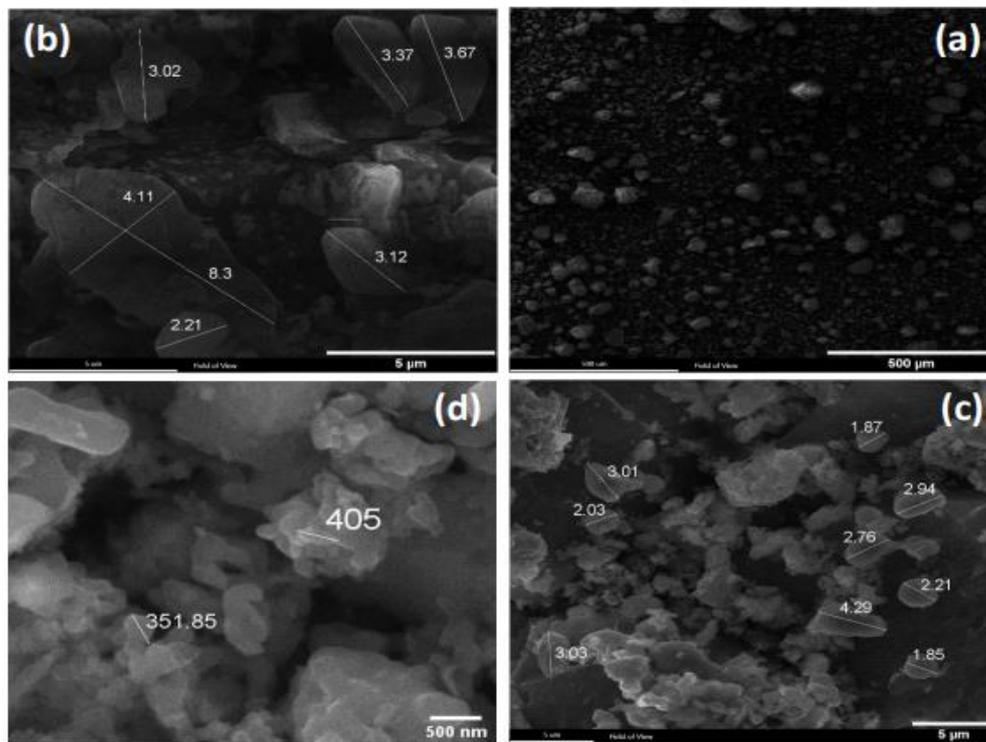
العينات	البنتونيت (B)	البنتونيت (B) 650°C	الألومينا (Al ₂ O ₃)	الركازة* 650°C	الحفاز** 400°C
المساحة السطحية بحسب BET (m ² /g)	85.5587	96.5889	154.5945	46.1743	23.7621
مساحة المسامات المجهرية (m ² /g)	30.0043	17.6831	15.6749	2.1915	0.9549
المساحة السطحية الخارجية (m ² /g)	55.5544	78.9058	138.9196	43.9828	22.2708



الشكل (3): تطبيق معادلة BET لامتزاز النتروجين (a) للركيزة (b) للحفاز

4-2-2- المجهز الإلكتروني الماسح SEM وتحليل أشعة X الممتددة EDX للحفاز:

تظهر صور المسح الإلكتروني لسطح الحفاز (Ag/Fe₂O₃-Al₂O₃-B) الشكل (4) وجود اختلافات واضحة في أشكال الجسيمات، كما يبين الشكلين (4b) و (4c) قياس طول بعض الجسيمات والتي تتراوح أطوالها بين 1.85 - 8.5 μm مع وجود تكتلات ذات أبعاد نانوية متوسطة الأحجام كما هو مبين في الشكل (4d)، كما أن نتائج تحليل أشعة X الممتددة لكامل الصورة في الأشكال (4a) و (4b) و (4c) تبين احتواء سطح الحفاز على الأكسجين والحديد والفضة والألمونيوم والسيليوم والصوديوم والكالسيوم والمغنيزيوم والموليبيدوم والكربون بشكل غير متجانس التركيب كما هو مبين في الجدول (4) ويعود ذلك إلى الاختلاف في أشكال واحجام الجسيمات وإلى تكتل الجسيمات بشكل غير متجانس على السطح.



الشكل (4): صور المسح الإلكتروني لحفاز (Ag/Fe₂O₃-Al₂O₃-B) (d) صورة المسح الإلكتروني بتكبير

30,000 مرة

الجدول (4): نتائج تحليل أشعة X المتشتملة بنسبة مئوية وزنية لكامل الصورة في الشكل (4a) و (4b) و (4c).

العنصر	الشكل (4a)	الشكل (4b)	الشكل (4c)
O	21.77	35.80	25.85
Al	4.60	45.04	17.71
Si	1.49	1.82	0.90
Ag	5.18	3.58	33.53
Fe	26.05	10.87	17.65
Ca	0.21	0.16	0.50
C	39.46	2.74	-
Na	0.19	-	0.34
Mg	0.12	-	0.16
Mo	0.77	-	3.27
Cl	0.10	-	0.09
Ti	0.06	-	-

إن وجود الكربون بنسبة مرتفعة نسبياً في الشكل 4a يعود إلى وجود كربونات المعادن والتي تكون مترافقة مع البنتونيت الخام على شكل فلز الكالسيوم وفلز الدولوميت [26].

4-3- الفعالية الحفزية:

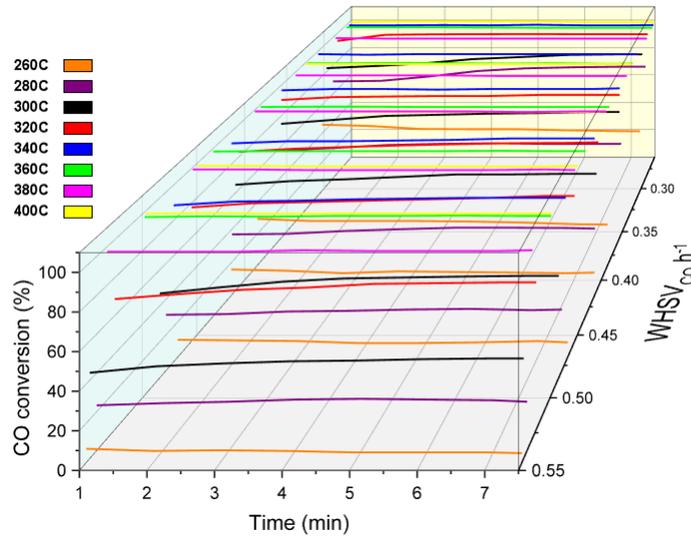
4-3-1- دراسة نسبة إزالة CO و HC في سرعات وزنية ودرجات حرارة مختلفة:

تمت دراسة نسبة إزالة CO و HC باستخدام جهاز تحليل الغازات Kane الذي يعتمد على تقانة الأشعة تحت الحمراء في الكشف عن تراكيز كلٍ من CO و HC وذلك من خلال نبضة زمنية قدرها 7:30 دقيقة وفي سرعات وزنية WHSV مختلفة، ($0.24h^{-1}$ - $0.55h^{-1}$) بالنسبة لـ CO و ($0.012h^{-1}$ - $0.035h^{-1}$) بالنسبة لـ HC وفي درجة حرارة متزايدة من $260^{\circ}C$ حتى $400^{\circ}C$ ، حيث نلاحظ استقراراً نسبياً في نسب إزالة كلٍ من CO و HC على طول النبضة الزمنية وفي جميع درجات الحرارة وسرعات التدفق الوزنية المدروسة كما هو مبين في الشكلين (5 و 6)، حيث بلغت أعلى نسبة إزالة بالنسبة لـ CO ~99% عند درجات الحرارة $360^{\circ}C$ و $380^{\circ}C$ و $400^{\circ}C$ وفي جميع سرعات التدفق الوزنية المدروسة، وتتناقص نسب إزالة CO مع زيادة سرعة التدفق عند درجة الحرارة $340^{\circ}C$ حيث تنخفض نسبة الإزالة من 98% إلى 92% عند زيادة سرعة التدفق WHSV_{CO} من $0.241h^{-1}$ حتى $0.472h^{-1}$ ، أما بالنسبة لإزالة HC فبلغت أعلى نسبة إزالة ~61% عند درجة الحرارة $360^{\circ}C$ و $380^{\circ}C$ و $400^{\circ}C$ وسرعة تدفق WHSV_{HC} $0.014h^{-1}$ و $0.014h^{-1}$ و $0.012h^{-1}$ على الترتيب، وتنخفض نسبة إزالة HC بزيادة سرعة التدفق WHSV_{HC} والنتائج موضحة بالجدولين (5 و 6):

الجدول (5): يبين نسب الإزالة المئوية لـ CO في درجات حرارة مختلفة وسرعة تدفق وزنية مختلفة*

درجة الحرارة ($^{\circ}C$)	السرعة الوزنية (h^{-1})	إزالة CO (%)
260	0.545-0.468-0.414-0.362-0.285	6-9-14-26-40
280	0.537-0.479-0.411-0.353-0.287	25-33-46-58-75
300	0.542-0.489-0.410-0.357-0.296	49-58-70-80-88
320	0.523-0.455-0.406-0.357-0.280	75-81-87-93-99
340	0.472-0.414-0.356-0.308-0.241	92-95-97-98-98
360	0.483-0.441-0.382-0.323-0.259	99 ~
380	0.529-0.454-0.389-0.338-0.283	99 ~
400	0.497-0.449-0.389-0.325-0.259	99 ~

* إن القيم المذكورة في الجدول للسرعة الوزنية هي على التوالي مع نسب إزالة CO

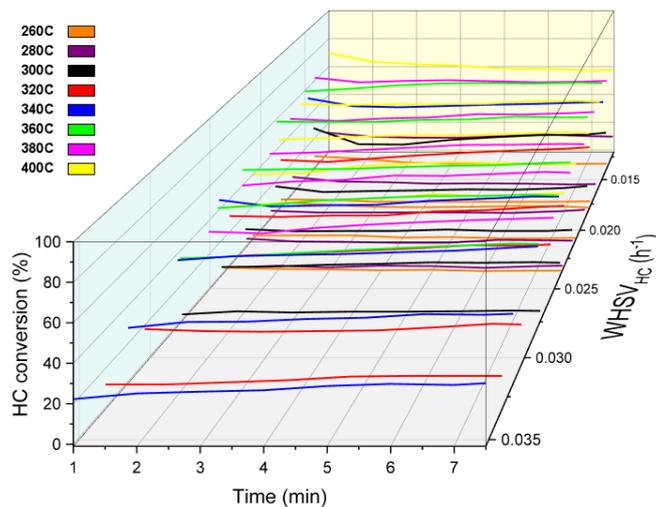


الشكل (5): يبين نسب الإزالة المئوية لـ CO في درجات حرارة مختلفة وسرع تدفق وزنية مختلفة

الجدول (6): يبين نسب الإزالة المئوية لـ HC في درجات حرارة مختلفة وسرع تدفق وزنية مختلفة*

ازالة HC (%)	السرعة الوزنية (h ⁻¹)	درجة الحرارة (°C)
-	0.024-0.021-0.018-0.017-0.012	260
1-3-4-7-12	0.024-0.021-0.020-0.016-0.012	280
4-6-10-15-22	0.027-0.025-0.022-0.018-0.014	300
14-18-27-32-40	0.033-0.030-0.026-0.023-0.020	320
27-33-40-45-57	0.035-0.032-0.028-0.024-0.018	340
45-41-51-59-62	0.029-0.023-0.022-0.018-0.014	360
38-45-45-53-60	0.025-0.022-0.018-0.017-0.014	380
40-45-45-54-61	0.023-0.021-0.018-0.016-0.012	400

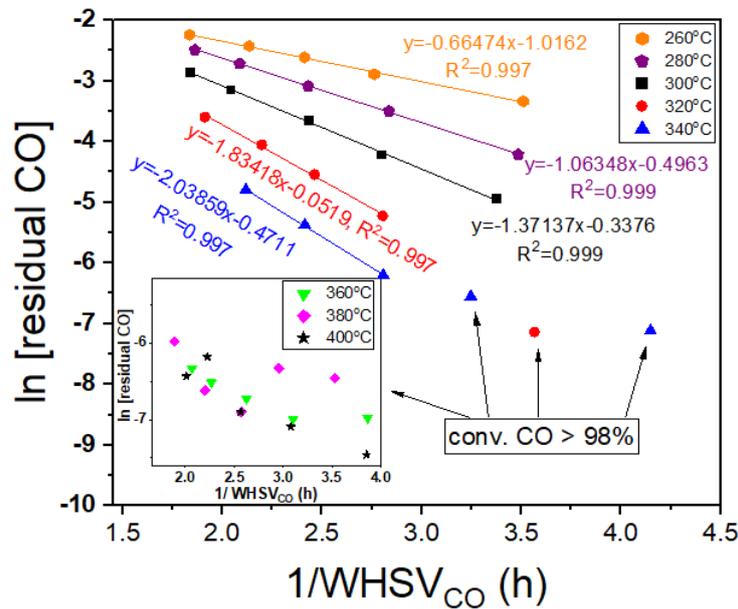
* إن القيم المذكورة في الجدول للسرع الوزنية هي على التوالي مع نسب إزالة HC



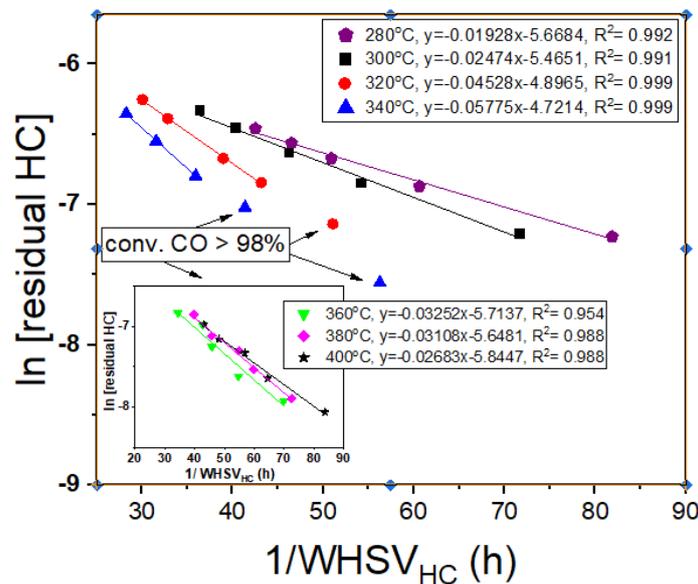
الشكل (6): يبين نسب الإزالة المئوية لـ HC في درجات حرارة مختلفة وسرع تدفق وزنية مختلفة

4-3-2- الدراسة الحركية:

طبقت المعادلة الحركية من الدرجة الأولى للتركيز المتبقي من CO و HC لمتوسط نسبة إزالة CO و HC على طول النبضة الزمنية وذلك بدلالة زمن تماس CO و HC مع سطح الحفاز كما هو مبين في الشكلين (7 و 8)، لوحظ انطباق المعادلة الحركية لكل من CO و HC عند نسب تحول أقل من 98% بالنسبة لإزالة CO، حيث تنحرف نسبة التحول عن الخطية لكل من CO و HC عندما تكون نسبة تحول CO أعلى من 98%؛ لأن المواقع المُحفزة مشغولة بأكسدة CO، حيث وجد Chin وزملاؤه (2011) "أن الأكسجين يتفاعل بشكل أسرع مع ثاني أكسيد الكربون مقارنةً بالميثان، ما يتيح لـ CO أن يمتز على سطح الحفاز المعدني على طول طبقة المفاعل مع الأكسجين السطحي لإنتاج ثنائي أكسيد الكربون" [28]. وبالتالي تتجاوز بعض جزيئات HC و CO كتلة الحفاز دون أن تتفاعل مع الموقع الفعال على سطح الوسيط.

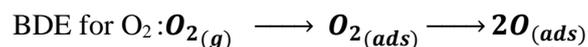


الشكل (7): تطبيق المعادلة الحركية من الدرجة الأولى لتغيرات تركيز CO بدلالة زمن التماس



الشكل (8): تطبيق المعادلة الحركية من الدرجة الأولى لتغيرات تركيز HC بدلالة زمن التماس

تُعزى الفعالية الحفزية المرتفعة لحفاز (Ag/Fe₂O₃-Al₂O₃-B) كحفاز أكسدة للتخلص من CO و HC إلى الدور التآزري للحديد مع الفضة؛ فقد أثبتت الفعالية الحفزية المرتفعة لأكسدة CO باستخدام حفاز الفضة المحمل على الأكاسيد المعدنية وخاصة أكسيد الحديد في الحفاز Ag/LaCo_{1-x}Fe_xO₃ [29,30]، علاوة على ذلك، فإن للفضة تأثير إيجابي على إزالة CO و HC حيث تزيد من عدد المراكز الفعالة ومحتوى سطح الحفاز بالأكسجين الفعال [31,32]:



5- النتائج:

1. تم اصطناع حفاز من الفضة محمل على الأكاسيد المعدنية وعلى أنابيب منمشة من الكوارتز.
2. بينت دراسة امتزاز الأزوت انخفاض مساحة السطح النوعي عند إضافة الفضة الى الركازة.
3. أظهرت صور الماسح الإلكتروني SEM وجود تكتلات ذات أبعاد نانوية متوسطة الأحجام.
4. بينت نتائج تحليل أشعة X المتشتملة أن الحفاز غير متجانس التركيب الكيميائي
5. الفعالية الحفزية المرتفعة للحفاز، حيث بلغت أعلى نسبة إزالة لـ CO 99% عند درجة الحرارة 320°C وسرعة تدفق WHSV_{CO} 0.28h⁻¹.
6. فعالية حفزية متوسطة لإزالة HC، حيث بلغت أعلى نسبة إزالة لـ HC 60% عند درجة الحرارة 360°C و 380°C و 400°C وسرعة تدفق WHSV_{HC} 0.014h⁻¹ و 0.014h⁻¹ و 0.012h⁻¹ على التوالي.
7. انطباق المعادلة الحركية من الدرجة الأولى لكل من CO و HC عند نسب تحول أقل من 98% بالنسبة لإزالة CO، حيث تتحرف نسبة التحول عن الخطية لكل من CO و HC عندما تكون نسبة تحول CO أعلى من 98% لأن المواقع المُحفزة مشغولة بأكسدة CO.

المراجع:

1. Pietikainen, M., Valiheikki, A., Oravisjarvi, K., Kolli, T., Huuhtanen, M., Niemi, S., Virtanen, S., Karhu, T. and Keiski, R. L., (2015). Partial and NO_x emissions of a non-road diesel engine with an SCR unit: the effect of fuel, *Renewable Energy*, V. 77, PP. 377–385.
2. The Department of Energy and Environment. “District of Columbia’s Ambient Air Quality Trends Report, (2020), PP. 26.
3. Xie, X., Li, Y., Liu, Z., Haruta, M. and Shen, W., (2009). Low temperature oxidation of CO catalyzed by Co₃O₄ nanorods, *Nature*, V. 458, PP. 746-749.
4. WHO global air quality guidelines Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide (2021), PP. 134, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>
5. Argyle, M. D. and Bartholomew, C. H., (2015), Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review, *Catal.*, V. 5, PP. 145-269.
6. Dey, S. and Dhal, G. G., (2019), Applications of silver nanocatalysts for low-temperature oxidation of carbon monoxide, *Inorganic Chemistry Communications*, V. 110, P. 107614.
7. Hernandez, I. L., Garcia, C., Truttmann, V., Pollitt, V. Barrabes, N., Rupprechter, G., Rey, F. and Palomares, A. E., (2020), Evaluation of the silver species nature in Ag-ITQ2 zeolites by the CO oxidation reaction, *Catalysis Today*, V. 345, PP. 22-26.
8. Kim, M. K., Kim, P. S., Baik, J. H., Nam, I. S., Cho, B. K. and Oh, S. H., (2011), De-NO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst using simulated diesel fuel-ethanol mixture as reductant. *Appl. Catal. B*, V. 105, PP. 1-14.
9. Jodaei, A., Niaei, A. and Salari, D., (2011), Performance of nanostructure Fe-Ag-ZSM-5 catalysts for the catalytic oxidation of volatile organic compounds: Process optimization using response surface methodology. *Korean J. Chem. Eng.*, V. 28, PP. 1665-1671.
10. Ravandi, A. B., Rezaei, M. and Fattah, Z., (2013), Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide. *Chem. Eng.*, V. 219, PP. 124-130.
11. Biabani, A., Rezaei, M. and Fattah, Z., (2012), Optimization of preparation conditions of Fe-Co nanoparticles in low temperature CO oxidation reaction by toguchi design method, *J. Nat. Gas Chem.*, V. 21, PP. 415-420.
12. Zhang, X., Qu, Z. H., Li, X., Wen, M., Quan, X., Ma, D. and Wu, J., (2010), Studies of silver species for low temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, V. 72, PP. 395-400.
13. Afanasev, D. S., Yakovina, O. A., Kuznetsova, N. I. and Lisitsyn, A. S., (2012), High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica, *Catal. Commun.*, V. 22, PP. 43-47.
14. Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A. and Zanella, R., (2011), Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition – precipitation : High activity and stability in CO oxidation, *J. Catal.*, V. 281, PP. 40-49.
15. Watanabe, N., Yamashita, H., Miyadera, H. and Tominga, S. (1996), Removal of unpleasant odor gases using an Ag-Mn catalyst, *Appl. Catal. B*, V. 8, PP. 405-415.
16. Wang, X. and Xie, Y. C., (2001), Characterization of Ag and Ba modified manganese oxide catalysts: unraveling the factors leading to their enhanced CH₄ oxidation activity, *New J. Chem.*, V. 25, PP. 964-969.
17. Machocki, A., Loannides, T., Stasinska, B., Gac, W., Avgouropoulos, G., Delimaris, D., Grzegorzczak, W. and S. Pasieczna (2004), Manganese – lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane, *J. Catal.*, V. 227, PP. 282-296.
18. Imamura, S., Sawada, H., Uemura, H. and Ishida, S., (1988), Oxidation of carbon monoxide catalyzed by manganese – silver composite oxides, *J. Catal.*, V. 109, PP. 198-205.
19. Keshavaraja, A., She, X. and Stephanopoulos, M. F., (2000), Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag – alumina catalyst, *Appl. Catal. B*, V. 27, PP. 11-19.
20. Guldur, C. and Balikci, F., (2002), Selective carbon monoxide oxidation over Ag Based composite oxides, *Int. J. Hydrogen Energy*, V. 27, PP. 219-224.
21. X. Zhang, Y. Su, J. Cheng, R. Lin, W. Deng and H. Zhou (2019), Effect of Ag on deNO_x performance of SCR-C₃H₆ over Fe/Al-PILC catalysts, *J. Fuel Chem. and Tech.*, V. 49, P. 11.

22. Vajglova, Z., Kumar, N., Peurla, M., Huba, L., Semikin, K., Sladkovskiy, D. A. and Murzin, D. Y., (2019), Effect of the preparation of Pt modified zeolite beta - bentonite extrudates on their catalytic behavior in n- hexane hydroisomerisation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 58, PP. 10875-10885.
23. Chen, A. F., Lin, Y. J., Chen, B. H., Yoshiyuki, I., Liou, S. Y. H., and Huang, R. T., (2018), A Further Investigation of NH⁴⁺ Removal Mechanisms by Using Natural and Synthetic Zeolites in Different Concentrations and Temperatures, *Minerals*, V. 8, PP. 499.
24. Hutson, N. D., Reisner, B. A., Ralph T. Yang, R. T., and Toby, B. H., (2000), Silver Ion-Exchanged Zeolites Y, X, and Low-Silica X: Observations of Thermally Induced Cation/Cluster Migration and the Resulting Effects on the Equilibrium Adsorption of Nitrogen, *Chem. Mater.*, V. 12, N. 10, PP. 3020-3031.
25. Szymaszek, A., Kubeł, M., Samojedon, B., and Motak, M., (2020), Modified bentonite – derived materials as catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides, *Chemical and Process Engineering*, V. 41, N. 1, PP. 13-24.
26. الحمود، ل.، البرزة، ي.، و.، الجبة، م.، (2011)، اصطناع حفازات بتحميل أكاسيد معدنية على مواد أولية محلية لإزالة NOx من غازات احتراق الوقود المنبعثة من عوادم السيارات ودراسة خواصها الحفزية والسطحية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 28 العدد الثاني.
27. Zhang, X., Su, Y., Cheng, J., Lin, R., Deng, W. and Zhou, H., (2019), Effect of Ag on deNOx performance of SCR-C₃H₆ over Fe/Al-PILC catalysts, *J. Fuel Chem. and Tech.*, v. 49, PP. 1368-1378.
28. Chin, Y. H., Buda, C., Neurock, M. and Iglesia, E., (2011), Selectivity of chemisorbed oxygen in C-H bond activation and CO oxidation and kinetic consequences for CH₄-O₂ catalysis on Pt and Rh clusters, *Jou. Catal.*, V. 283, PP. 10-24.
29. Choudhary, R., Uphade, B. S., Pataskar, S. G. and Thite, A., (1996), Low-temperature total oxidation of methane over Ag-doped LaMO₃ perovskite oxides. *Chem. Commun.*, PP. 1021 –1022.
30. Choudhary, R., Uphade, B. S. and Pataskar, S. G., (1999), Low Temperature Complete Combustion of Methane over Ag-Doped LaFeO₃ and LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ Perovskite Oxide Catalysts. *Fuel*, V. 78, PP. 919 – 921.
31. Kašpar, J., Fornasiero, P. and Hickey, N., (2003), Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Society of Automotive Engineers*, V. 77, PP. 419-449.
32. Royer, S. and Duprez, D., (2011), Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *Chem. Cat. Chem.*, V. 3, PP. 24-65.