

التفكك الحفزي للماء الأكسيجيني

بوجود الزيوليت والغضار

الدكتور إبراهيم راهب*

الدكتور محمد نورس حسون**

الدكتور حسام الدين قواص***

(تاريخ الإيداع 23 / 7 / 2007. قُبل للنشر في 28 / 10 / 2007)

□ الملخص □

أجرينا الدراسة على عينة من الزيوليت الطبيعي، وأخرى من الغضار الطبيعي وذلك لتحديد دور هذه المواد في تفاعل التفكك الحراري الحفزي للماء الأكسيجيني. يؤدي وجود الزيوليت إلى تفكك الماء الأكسيجيني بسرعة واضحة في بداية التفاعل والتي تتباطأ بعد فترة زمنية، ولكن يستمر تفاعل التفكك حتى النهاية تقريباً، وتكون طاقة تنشيط التفاعل حوالي 9kJ/mol، بينما في حالة استخدام الغضار يكون التفاعل سريعاً في بدايته ويستمر لفترة محددة ثم يتوقف عملياً، ويكون سلوك الغضار مختلفاً عن سلوك الزيوليت في الفعل الحفزي لتفكك الماء الأكسيجيني، وتكون طاقة تنشيط التفاعل حوالي 20kJ/mol، وبالتالي يمكن استخدام الزيوليت والغضار الخام الطبيعي في سوريا كمحفزات في التفاعلات الحفزية المختلفة.

كلمات مفتاحية:

زيوليت، غضار، ماء أكسيجيني، طاقة التنشيط، ثابت سرعة التفاعل.

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

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

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

Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide in presences of Zeolite and Clay

Dr. Ibrahim raheb *

Dr. Mohamed Nawras Hassuon **

Dr. Husam Al-dien Kawass ***

(Received 23 / 7 / 2007. Accepted 28/10/2007)

□ ABSTRACT □

We studied two samples, zeolite and clay, to determine the role of these materials in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide.

The presences of zeolite sample lead to decomposition of hydrogen peroxide with specific velocity, in the beginning of the reaction. Then the velocity decreases, but the reaction continuous to the end, and the activation energy about 9kj/mol. In the case of clay, the behavior is different from zeolite, and the activation energy about 20kj/mol.

It might be to use the natural zeolite and clay in Syria as catalysts in different catalytic reactions.

Key words:

zeolite, clay, hydrogen peroxide, activation energy, rate constant.

*Professor at chemical department, faculty of science, Teshrin University

**Professor associate at chemical department, faculty of science, Teshrin University

***Professor associate at chemical department, faculty of science, Teshrin University

مقدمة:

تمتلك الحفازات الصلبة أهمية كبيرة في مختلف مجالات العمليات الحفزية، مثل عمليات تكرير البترول والصناعات النفطية والكيميائية وفي مجال صناعة الدواء والمجال الزراعي والغذائي.

تأتي أهمية الحفازات الصلبة من كونها ثابتة حرارياً في مجال من درجات الحرارة وثابتة تجاه كثير من المركبات الكيميائية. لقد استخدمت سيليكات الألمنيوم عديمة البنية البلورية منذ زمن في عمليات التكسير الحفزي [1]. استبدلت السيليكات بالزوليئات الطبيعية في عمليات التحويل الحفزي منذ منتصف القرن العشرين للحصول على الهيدروكربونات (بارافينات+مركبات عطرية) انطلاقاً من الأوليفينات [2].

وفي نهاية القرن العشرين استخدم الغضار في إزالة المعادن من الزيوت الثقيلة [3]، وأيضاً في تفاعل فيشر تروبش (H_2/CO) وأعطى فعالية حفزية عالية مع ثبات حراري كبير [1].

استخدمت الزوليئات الطبيعية والغضار في عمليات حفزية كيميائية عدة نتيجة للثبات الحراري الكبير الذي تتمتع به هذه الخامات الطبيعية، وخاصة في عمليات التكسير والهدرجة [1,2]، نتيجة لتشابه البنية الزوليئية مع البنية الغضارية من حيث التركيب الكيميائي العام، حيث تشكل سيليكات الألمنيوم المادة الأساس، ولكن يختلفان في كيفية الارتباط وتشكيل البنية الداخلية.

يتألف الغضار غالباً من وحدات بناء ثمانية الوجوه Al_2O_3 محاطة بوحدتين من رباعيات الوجوه SiO_2 وترتبط هذه الوحدات بعضها مع بعض بواسطة جسور أكسجينية مشكلة بما يعرف بالوريقة الغضارية، ثم ترتبط الوريقات فيما بينها بروابط ضعيفة من مرتبة روابط فاندرفالس [4].

أما الزوليئات فتتألف الوحدات الأساسية من رباعيات وجوه SiO_4 و AlO_4 ترتبط بعضها مع بعض بروابط أكسجينية عن طريق رؤوس رباعيات الوجوه، مشكلة بنية فراغية ثلاثية الأبعاد تحتوي بداخلها على فراغات تشكل البنية المسامية للزوليئات [5].

يمكن إعادة ترتيب الوريقات في البنية الغضارية لتصبح أكثر فوضوية الأمر الذي يسمح بازدياد المسافة بينها لأكثر من 10\AA ، ويمكن أن تصبح هذه المسافات كبيرة إلى حد $(6-26\mu)$ [6].

نتيجة الطلب العالمي على الحفازات الصلبة التي أصبحت تشكل أكثر من 90% من الحفازات المستخدمة، ونتيجة عدم وجود نقاوة عالية في الزوليئات الطبيعية والغضار، فقد اتجه الباحثون إلى تصنيع بنى زوليئية مختلفة المسامية والتركيب الكيميائي وذلك من أجل تحسين فعالية وانتقائية الحفاز [7].

استخدمت أيضاً الحفازات الصلبة على شكل أكاسيد مشتركة مثل $NiO-ZnO$ بنسب مختلفة لكل من الأكسجين وذلك في عمليات الهدرجة والتفكك الحفزي للماء الأكسجيني [8]، وقد أظهرت هذه الأكاسيد فعالية حفزية عالية وتتميز بثباتها الحراري الضعيف. بدأت عمليات البحث عن بنى زوليئية ثابتة حرارياً وتم تطعيم الزوليئات بمركبات تزيد من فعاليتها الحفزية [9]، واستخدمت هذه الزوليئات في أكسدة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات [10].

أما الغضار فقد تم استغلال الفراغ الموجود بين الوريقات ووضعها بينها دعائم معدنية، مما أدى إلى ازدياد كمية المراكز الحمضية (لويس و برونشتد)، وتشكيل مراكز فعالة مختلفة المصدر مع ثبات حراري كبير، واستخدمت هذه الحفازات في تفاعلات التكسير والهدرجة [1].

استخدمت الحفازات السائلة في تفاعل تفكك الماء الأكسجيني منذ زمن بعيد، لكن تكمن المشكلة في صعوبة فصل المواد الناتجة عن الحفازات المستخدمة، لذلك كان الاتجاه في الأبحاث العالمية إلى استخدام الحفازات الصلبة

في الكثير من التفاعلات ومنها تفاعل تفكك الماء الأكسجيني وخاصة للحصول على الأكسجين اللازم لحرق الوقود في محركات الدفع الصاروخي [11].

كان ثاني أكسيد المنغنيز من أهم الحفازات المستخدمة في تفكك الماء الأكسجيني، لكن تكمن المشكلة في هذا المركب وهي تشكل طبقة من الأكسجين ممتزة كيميائياً على السطح تمنع استمرار التفاعل علماً أن طاقة التنشيط للتفاعل تنخفض بشكل كبير، وتكون حوالي 10kJ/mol [12].

يتفكك الماء الأكسجيني في درجات الحرارة العادية ببطء، وتبلغ طاقة التنشيط 75.5kJ/mol [13]، وباستخدام حفازات سائلة مثل شوارد اليوديد تنخفض طاقة التنشيط إلى القيمة 57kJ/mol [14]، بينما تنخفض طاقة التنشيط إلى 8.4kJ/mol بوجود حفاز الكاتالاز [15].

نظراً لتوافر خامات الزيوليت الطبيعي والغضار في سوريا، فلقد تركز اهتمامنا في هذا البحث على اختبار هذه الخامات في تفاعل التفكك الحفزي للماء الأكسجيني وما لذلك من أهمية في كثير من التفاعلات الكيميائية.

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في استخدام خامات طبيعية من الزيوليتات والغضار المتوفرة في سوريا والعمل على الاستفادة منها في عمليات الحفز الكيميائي، وما لذلك من أهمية كبيرة في دعم الاقتصاد الوطني. كما يهدف هذا البحث إلى اختبار الفعالية الحفزية لهذه الخامات وذلك من دراسة التفاعل الحفزي لتفكك الماء الأكسجيني بوجود هذه المركبات وتحديد المتحولات الحركية لهذا التفاعل.

الجزء العملي:

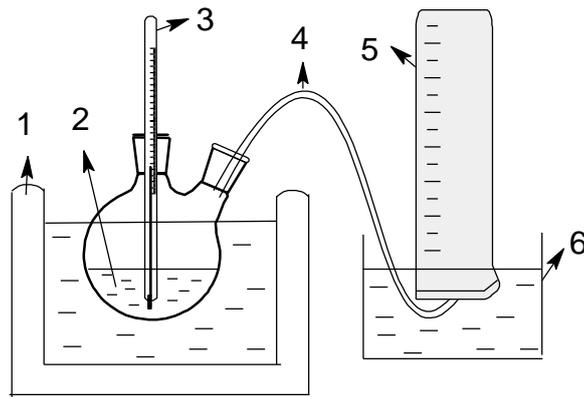
استخدمنا في الدراسة عينتين من الخامات الطبيعية السورية:

الأولى: عبارة عن زيوليت طبيعي من منطقة السلسلة التدمرية في سوريا.

الثانية: غضارية من منطقة تل صندل في محافظة إدلب.

عالجنا العينتين بمحلول ممدد من حمض HCl (pH≈4) بطريقة النقع لمدة 6 ساعات، ثم رشنا العينتين وغسلناهما بالماء المقطر حتى خلو الرشاحة من شوارد الكلوريد ومن ثم جففت في الدرجة 110 °C لمدة 24 ساعة، وحفظت العينتان في زجاجات مصنفة.

استخدمنا محلولاً من الماء الأكسجيني تركيزه 30% وكثافته 1.13g/cm³، حيث أخذنا من هذا المحلول 2ml، ثم أضفنا 10ml من الماء المقطر، ووضعنا المحلول الناتج في حوجلة مصنفة (موجودة في مثبت درجة حرارة) مزودة بسدادة تحتوي على أنبوب زجاجي موصول بخروط مطاطي لانطلاق الغاز الذي جمع بطريقة إزاحة الماء، كما هو مبين في الشكل الآتي:



الشكل (1): الجهاز المستخدم لإجراء التفاعل

1 - مثبت درجة الحرارة 2 - مزيج التفاعل 3 - ميزان حرارة

4 - أنبوب انطلاق الغاز 5 - اسطوانة جمع الغاز 6 - حوض مائي

أجرينا تفاعل التفكك الحراري للماء الأكسجيني عند الدرجة 303K و 313K دون حفاز حتى ثبات حجم الأكسجين الناتج، وكانت هذه الكميات صغيرة، وأخذت هذه الكميات بالحسبان عند إجراء تجارب التفكك الحفزي بوجود الزيوليت والغضار.

تم إجراء تجارب التفكك الحفزي للماء الأكسجيني بوجود الحفازات الصلبة كما ذكر في حالة التفكك الحراري. بعد حصول التوازن الحراري، أضفنا 0.5g من الحفاز الصلب. اعتبرنا لحظة إضافة الحفاز بداية لزمان التفاعل. بدأنا عند هذه اللحظة بقياس حجم الغاز المنطلق بتابعية الزمن، وذلك حتى ثبات الحجم.

النتائج والمناقشة:

يتم تتبع تفاعل التفكك الحفزي للماء الأكسجيني من خلال قياس حجم غاز الأكسجين الناتج عن التفكك، ويبين الجدول (1) قيم حجوم الغاز الناتج بتابعية الزمن عند الدرجتين 313K, 303K بوجود كل من الزيوليت والغضار، ويبين الشكل (2) منحنيات تفكك الماء الأكسجيني عند الدرجتين 303K و 313K بوجود كل من الزيوليت الطبيعي (a) والغضار (b).

الجدول (1): قيم حجوم الغاز الناتج بتابعية الزمن عند الدرجتين 313K, 303K

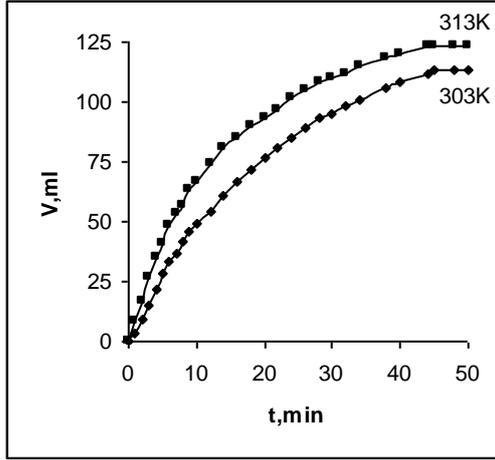
الزيوليت الطبيعي (a)

t, min	0	1	5	10	16	20	26	30	36	40	50	60	68	76	84
V, ml 313K	0	12	27	42	57	66	78	84	95	102	117	132	142	153	162
V, ml 303K	0	6	14	21	28	33	39	42	48	51	59	66	71	76	81

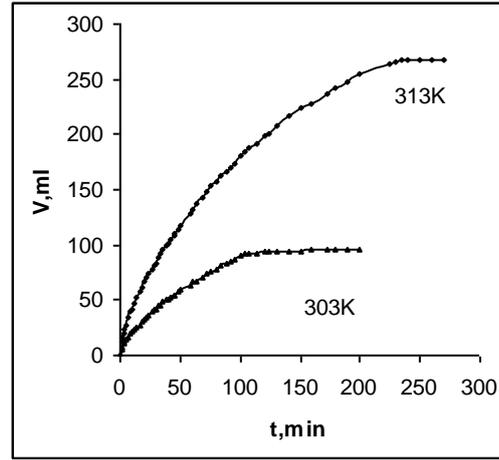
t, min	92	100	108	120	130	140	150	160	172	180	190	200
V, ml 313K	170	180	188	198	208	217	224	228	237	242	248	254
V, ml 303K	85	90	93	94	94	94	94	95	95	95	95	95

(b) الغضار

t,min	0	1	3	5	10	16	20	26	30	34	40	44	48	50
V,ml 313K	0	8	27	41	67	85	93	10	11	11	12	12	12	12
V,ml 303K	0	3	15	28	49	67	77	89	95	10	10	11	11	11



(b)



(a)

الشكل (2): منحنيات تغير حجم الأوكسجين المنطلق بتابعية الزمن

(b): غضار

(a): زيوليت

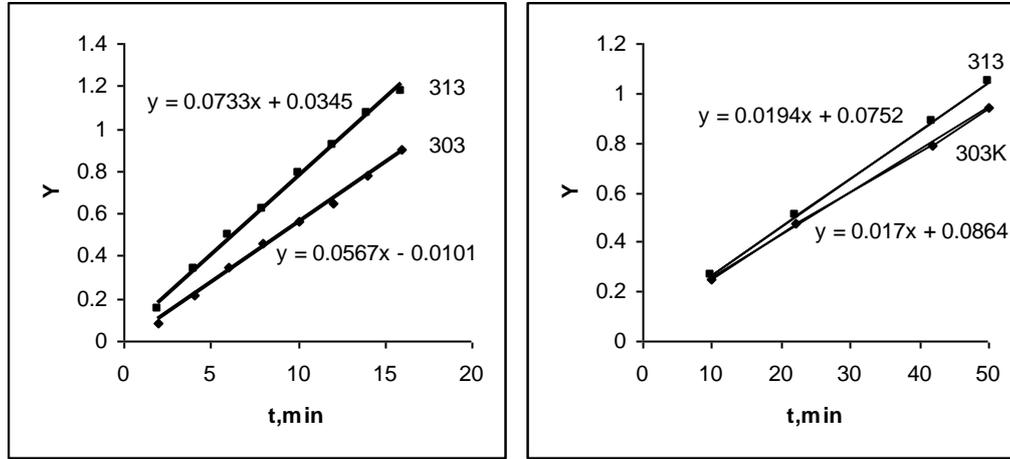
يظهر من الشكل (2-a) أن التفكك بوجود الزيوليت يكون سريعاً في بدايته ويكاد يكون خطياً، ثم يتباطأ التفكك حتى يصل حجم الأكسجين إلى قيمة ثابتة تقريباً، ويتشابه ذلك مع منحنى التفكك باستخدام الغضار المنحني (2-b). نلاحظ من الشكل (2) أيضاً أن حجم الغاز المنطلق يكون أكبر وأسرع في بداية التفاعل، وذلك في حالة وجود العينة الغضارية. يتباطأ التفكك في كلتا الحالتين، بوجود الزيوليت والغضار، لكن اللافت للانتباه في حالة وجود الغضار أن التفكك يتوقف عند قيمة منخفضة مقارنةً مع حالة الزيوليت، كما هو ملاحظ في الشكل (2-b)، ويمكن أن يعزى ذلك إلى امتزاز غاز الأكسجين على الغضار مما يشكل طبقة تؤدي بدورها إلى حجب بعض المراكز الفعالة المسؤولة عن التفكك. أما في حالة الزيوليت فيتباطأ التفكك ولكن يستمر لفترة أطول ويتوقف عند قيمة عالية، الشكل (2-a). نلاحظ من منحنيات التفكك في الشكل (2) أن التفكك يبدأ مباشرة، وهذا يدل على عدم وجود فترة تحريضية على بداية منحنيات التفكك.

ينتمي تفاعل تفكك الماء الأكسجيني إلى تفاعلات المرتبة الأولى، وباستخدام العلاقة الحركية لتفاعلات المرتبة الأولى $\ln \frac{C}{C_0} = -kt$ حيث C ، C_0 التركيز الابتدائي واللحظي للماء الأكسجيني على الترتيب، ويمكن كتابة

هذه العلاقة بدلالة حجم الغاز الناتج بالشكل التالي: $\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} = -kt$ حيث V_∞ ، V_t حجم الغاز النهائي

واللحظي على الترتيب. حسبنا قيم ثوابت السرعة لتفاعل التفكك للماء الأكسجيني بوجود الزيوليت والغضار، وذلك من خلال رسم تغيرات $Y = -\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty}$ بتابعية الزمن t ، وذلك في مجال التفكك السريع نسبياً (الجزء الأول من

(المنحنيات)، يبين الشكل (3) العلاقة الخطية لتابعة Y بدلالة الزمن، وهذا يؤكد أن التفاعل من المرتبة الأولى وبالتالي فإن ميول الخطوط المستقيمة الناتجة تساوي قيم ثوابت السرعة.



(b)

(a)

الشكل (3): العلاقة بين $Y = -\ln \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty}}$ والزمن لحساب ثوابت السرعة

(b): غضار

(a): زيوليت

يظهر في الجدول (2) قيم ثوابت السرعة لتفكك الماء الأكسجيني بوجود الزيوليت والغضار عند الدرجتين 303K و 313K.

الجدول (2): يبين بعض المتحولات الحركية لتفاعل التفكك

العينة	T, K	k, min ⁻¹	1/T	lnk	ln(K/T)
زيوليت	303	0.0173	3.3x10 ⁻³	- 4.057	- 9.77
	313	0.0194	3.2x10 ⁻³	- 3.942	- 9.688
غضار	303	0.0567	3.3x10 ⁻³	- 2.869	- 8.583
	313	0.0733	3.2x10 ⁻³	- 2.613	- 8.359

نلاحظ من الجدول (2) أن قيم ثوابت السرعة تكون أكبر في حالة وجود الغضار، أي أن سرعة التفاعل تكون أكبر، وهذا ما يتضح من خلال منحنيات التفكك حيث يكون حجم الغاز الناتج عن تفكك الماء الأكسجيني أكبر في حالة الغضار منه في حالة الزيوليت، وذلك عند الزمن نفسه.

حسبنا قيم التوابع الطاقية التنشيطية لعملية التفكك في حالة وجود الزيوليت والغضار وذلك باستخدام علاقة

أرينيوس:

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (1)$$

وعلاقة إيرينغ:

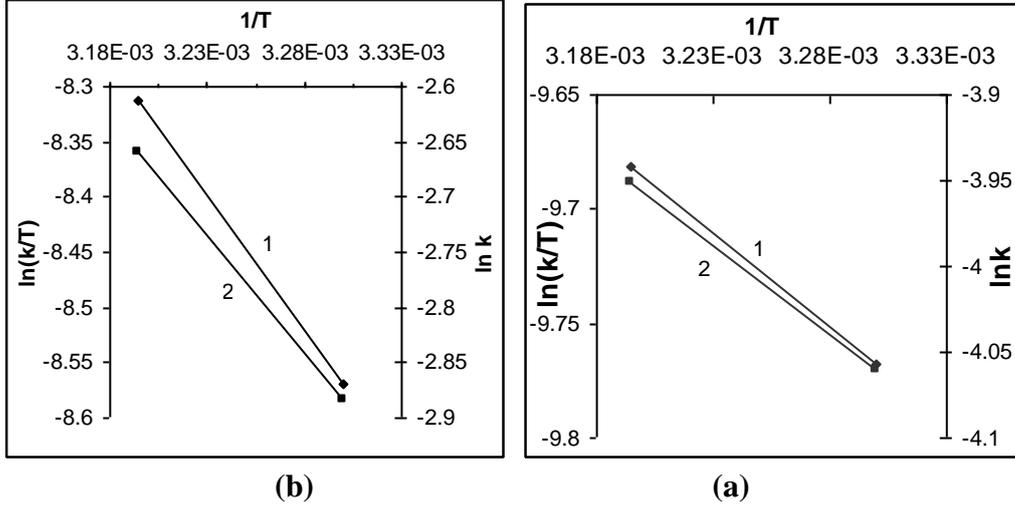
$$\ln(k/T) = -\frac{\Delta H^*}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} \quad (2)$$

حيث k_B - ثابت بولتزمان، h - ثابت بلانك.

بالإضافة إلى علاقة جيبس:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - (T\Delta S^* / 1000) \quad (3)$$

يبين الشكل (4) الرسم البياني لعلاقتي أرينوس وإرينغ:



الشكل(4): الرسم البياني لعلاقتي أرينوس (1) وإرينغ (2) للزيوليت (a) و للغضار (b)

(b): غضار

(a): زيوليت

تم حساب التوابع الطاقية التنشيطية كما يلي:

$$E_a = -m_1 R$$

$$\Delta H^* = -m_2 R$$

$$\Delta S^* = B - \ln(2.048 \times 10^{10}) R$$

حيث m_1 - ميل الخط المستقيم لعلاقة أرينوس.حيث m_2 - ميل الخط المستقيم لعلاقة إرينغ.

B - التقاطع مع المحور الشاقولي.

وكانت النتائج كما يلي:

الجدول (3): قيم التوابع الطاقية التنشيطية

	زيوليت	غضار
E_a , kJ/mol	9.1	20
ΔH^* , kJ/mol	6.5	17.7
ΔS^* , J/mol.K	-190	-154
$\Delta G^*(303K)$, kJ/mol	60.1	64.3
$\Delta G^*(313K)$, kJ/mol	66	65.9

نلاحظ من الجدول (3) أن قيم التوابع الطاقية التنشيطية تختلف اختلافاً واضحاً بين الزيوليت والغضار. تكون طاقة تنشيط تفاعل تفكك الماء الأكسجيني بوجود الزيوليت حوالي 9kJ/mol أصغر من طاقة تنشيط تفاعل التفكك في حالة استخدام الغضار 20kJ/mol، علماً أن سرعة التفاعل تكون أقل في حالة الزيوليت. نلاحظ في كلتا الحالتين انخفاضاً واضحاً لقيمة طاقة التنشيط كما هو في حالة التفكك الحراري حيث لا توجد أية مادة محفزة والتي تساوي 75kJ/mol، وهذا يعني أن سلوك كل من الزيوليت والغضار يكون مختلفاً، وبالتالي يحدث التفاعل بألية مختلفة عن

آلية التفكك الحراري. تتخفص طاقة التنشيط بشكل واضح في حالة استخدام كلٍ من الزيوليت والغضار، وبالتالي تكون آلية التفاعل مختلفة. تختلف أيضاً أنتاجية التنشيط والأنتروبوية التنشيطية بينما تكون الطاقة الحرة التنشيطية متقاربة، الجدول(3).

يتبين من النتائج التي حصلنا عليها أن الزيوليت والغضار بوصفهما مواد محفزة في عملية تفكك الماء الأكسجيني يبدان سلوكاً مختلفاً، ويتضح ذلك من خلال قيم ثوابت السرعة وطاقة التنشيط. نجد من خلال ما تقدم أن الخامات الطبيعية المستخدمة تؤدي دوراً حفزياً في تفاعل تفكك الماء الأكسجيني.

الاستنتاجات:

- يؤدي استخدام الزيوليت بوصفه مادة محفزة إلى تفكك الماء الأكسجيني، وتكون طاقة التنشيط حوالي 9kJ/mol، وتكون سرعة التفاعل بطيئة في الوقت نفسه مقارنة مع الغضار.
- يؤدي استخدام الغضار بوصفه مادة محفزة إلى تفكك الماء الأكسجيني، وتكون طاقة التنشيط في هذه الحالة 20kJ/mol، وتكون سرعة التفاعل أكبر مما هي الحال عند استخدام الزيوليت.
- يمكن استخدام الزيوليت والغضار في عملية التفكك الحفزي للماء الأكسجيني، وهذا ما يفتح آفاقاً جديدة لإمكانية استخدام هذه الخامات الطبيعية كمحفزات في التفاعلات الحفزية المختلفة.

المراجع:

- [1]. BERGAYA,F.; HASSOUN,N. *Clay minerals pillaring of synthetic hectorite by mixed[Al_{13-x}Fe_x]*. Pillards 1993,28.
- [2]. TIGHIT, D. *Preparation etracterissation de catalyseurs de craquages obtenus a partir d argiles*. These d Etat, Universite de Montpellier. 1986.
- [3]. BRUCH,R.; WARBURTON, C.T. *Pillared clays demetallisation catalysts*. Applied catalysis 1987,V.33, 395-404.
- [4]. HASSOUN,N. *These universite d` Orleans silicates pontes et application catalytiques*.1989.
- [5]. DONALD,W.B. *zeolite molecular sieves*. John welley. Publication, New York. 1974.
- [6]. SCHUTZ,A. *Preparation,characterization,propoteces physico-chemiques et catalytiques des smeectites hydroxyl-aluminiques*.These de doctorat,univer.catholique de lovaina(Belgique),1985.
- [7]. XIAOYING,B.;ZHAO,X.S.;LI,X.U;LI,J. *Pore structure characterization of large-pore, periodic mesoporous organosilicas synthesized with varying SIO₂ / template ratios*. Applied surface science.2004.237.380-386.
- [8]. MUCHO,V.; OTAHAL,B.; SILBER,R. *Catalytic activity of NiO-ZnO mixed catalysts in H₂O₂-decomposition*. Radiation physics and chemistry. 2002. V. 65.2. 177-185.
- [9]. DOOCEY,D.J.; SHARRATT,P.N.; CUNDY,C.C.; PLAISTE,R.J. *Zeolite-mediated advanced oxidation model chlorinated phenolic catalysis*. Institution of chemical engineers. 2004.V. 82. issu:B5. 359-364.
- [10]. GOPAL,S.; SMIRNIOTIS,P.G. *Pt/H-ZSM-12 as catalyst for the hedroisomerisation of C5-C7 n-alkanes and simultaneous saturation of benzene*. Applied catalysis A:General. 2003.247. 113-123.
- [11]. RUSEK,J.J. *New decomposition catalysts and characterization techniques for rocket-grade hydrogen peroxide*. J. of propulsion and power. 1996. V.12. 3. 574-479.
- [12].LEHNINGER,A.L. *Principle of biochemistry*. Worth publishers, Inc, New York. 1982.
- [13]. SUMMERLINE,L.R.; BORGFORD,L.C. ; EALY,J.B. *Chemical determination a sourcebook for teacher*, second edition.Am.Chem.Soc. 1982,V.2.
- [14]. FITA,I.; ROSSMANN,M.G. *The active center of catalas*. Proc.Nat.Acad.Sci.USA. 1985. V.82. 604.
- [15]. KIMBROUGH,D.R.; MAGOUN,M.A.; LANGFUR,R. J.Chem. Eduo., 1997, V.74, 210.