

دراسة إتلاف الغازات (سداسي فلور الايتان ورباعي فلور الميثان) الضارة بيئياً على الحفازات الأوكسيدية

الدكتور أكرم دخيل*

(قبل للنشر في 2005/7/21)

□ الملخص □

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية إتلاف غازات البيروفلورالكان (Perflouralkane) التي تعتبر من الغازات المسببة للدفينة أو (Greenhouse). إذ إن الروابط القوية C-F في هذه المركبات تسبب امتصاصاً للأشعة تحت الحمراء. يتشابه أو يتناظر تركيب هذه الغازات مع الألكانات المعروفة وهي مركبات صناعية وليست موجودة في الطبيعة. وقد استخدمت هذه الدراسة وحدة مخبرية لإجراء التجارب وتطبيق عدة طرائق لإتلافها: أولاً باستخدام درجات الحرارة المرتفعة ثم التحطيم في درجات الحرارة و بوجود المعادن النقية ثم بوجود أكاسيد المعادن، وكذلك باستخدام بخار الماء والوسائط وأخيراً استخدمت طريقة الإتلاف الحرارية بوجود أكاسيد المعادن المعالجة بالحموض. كما استخدمت تقانة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والكروماتوغرافيا الغازية في تقويم نتائج التجارب. أظهرت النتائج أن إمكانية إتلاف أو تخريب C_2F_6 أو CF_4 باستخدام وسائط الحلمهة الممثلة بالأكسيد مع حمض الكبريت في درجات الحرارة بحدود $550^{\circ}C$ ، أن درجات الحرارة هذه هي أخفض من أي من درجات الحرارة المستخدمة في الطرق الكيميائية الأخرى لإتلاف وتخريب هذه الغازات وتمثل النتائج تقدماً علمياً هاماً. أما التطبيق التجاري للنتائج فسيكون ممكناً فقط إذا تمت زيادة العمر الفعال للوسائط المدروسة بشكل ملحوظ.

الكلمات المفتاحية: غازات الفلوروكربون، الوسائط الأوكسيدية، تحطيم الغازات، غازات الدفينة.

*مدرس في قسم الهندسة الكيميائية، كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية بجامعة البعث، حمص.

Study of the Destruction of Environmentally Harmful Gases (CF₄ and C₂F₆) By Oxides Catalysts

Dr. Akram Dakhil*

(Accepted 21/7/2005)

□ ABSTRACT □

The aim of this paper is to study the destruction of environmentally harmful gases, perflouralkane CF₄ and C₂F₆ which have both been identified as Greenhouse Gases due to the very strong infrared absorption bands of (C-F) bonds. The construction of these gases is similar to the construction of alkenes. These gases are not natural but are made in factories. In this study we used lab-unit to make some experiments by different ways:

- Destruction of gases by chemical reaction at high temperatures.
- Destruction of gases by reaction with pure metal and metal oxides at high temperatures.
- Destruction of gases by oxides in the presence of steam.
- Destruction of gases by oxides treated with 98% sulphuric acid or nitric acid.

We used the infrared spectra and gas chromatography in the study of results.

Our studies have shown that it is possible to destroy C₂F₆ and CF₄ by the use of oxide+ sulphuric acid based hydrolysis catalysts at temperatures around 550 °C. This temperature is lower than those reported for most other chemical methods of destruction of these gases and it represents an important scientific advance.

Commercialization of our results will only be possible if the active life of the catalysts can be significantly extended.

Key words: Perflourocarbons, oxide catalyst, destruction green house gases

* Assistant Prof, Department Of Chemical Engineering, Faculty Of Chemical And Petroleum Engineering Al Baath University – Homs.

مقدمة:

تستخدم عبارة بيرفلورالكان (Perflouralkane) لوصف المركب الذي يحوي على الكربون والفلور فقط، التي يتشابه أو يتناظر تركيبها مع الألكانات المعروفة، وهذه المركبات هي من صنع الإنسان وليست موجود في الطبيعة . إن مركبات بيرفلورالكان شديدة الثباتية (الحرارية والكيميائية)، وذلك بسبب الطاقة العالية للرابطة كربون - فلور ويسبب الانجذاب القوي لذرة الفلور لالكتروناتها الخارجية غير المرتبطة.

لقد تم مؤخراً إيجاد تطبيقات صناعية عديدة لمركبات البيرفلورالكان انطلاقاً من الثباتية المعقولة والسمية المنخفضة وذلك في مجال التبريد ودفع السوائل (الايروسولات)، وقد وجد سداسي فلور الايتان وبشكل أقل رباعي فلور الميثان استخداماً في صناعة الالكترونيات حيث يتم استخدامه في المفرغات الكهربائية كمصدر لذرات الفلور من أجل حفر رقائق السيلكون لإنتاج شرائح الكترونية دقيقة .

إن مركبات البيرفلورالكان (CF_4 و C_2F_6) معروفة كغازات (الدفينة) Greenhouse بسبب امتصاص الروابط القوية C-F للأشعة تحت الحمراء. كما إن هذين الغازين خاملان فوتوكيميائياً (ضوئي - كيميائي) ولا يتفاعلان في الطبقة السفلى من الغلاف الجوي (التروبوسفير) ولا في الطبقات الأعلى منها (ستراتوسفير) ولا توجد عمليات إزالة أو نقل لهما هناك. إن زمن بقاء CF_4 (زمن الحياة) الـ CF_4 يمكن أن يتجاوز 10000 سنة وأكثر [1] وهو يزيد بأضعاف عديدة عن عمر (زمن حياة) الكان كلور - فلور (CFC_5) أو هيدروكلورفلوركربون ($HCFC_5$) أو هيدروفلوركربون (HFC_s) .

وكذلك فإن مركبات بيرفلورالكان غير خطيرة وغير ضارة لطبقة الأوزون ولكنها ببساطة تقوم بامتصاص الأشعة تحت الحمراء .

تعتبر شركة DuPont الكيميائية الأمريكية المنتج الأكبر عالمياً لـ C_2F_6 . وقد صرحت بأنها سوف تتوقف عن تزويد CF_4 أو C_2F_6 إلى الدول التي لا تملك تقنية إتلافها. وذلك بالاستجابة لاهتمام المنظمات بالدفينة العالمية (Global Warming). لهذا يوجد اهتمام بيئي وتجاري كبير في تطوير الطرق الموثوقة من أجل إتلاف أو تخريب أو تحطيم CF_4 أو C_2F_6 في التيارات الغازية الملوثة قبل طرحها إلى الجو .

أظهرت الدراسات المرجعية الموثقة حول هذا الموضوع أن الطرق التجارية المطبقة لإتلاف أو تخريب هذه الغازات تتضمن الحرق في أفران ذات حارقات خاصة مع شعلة من الميثان / الهواء أو الميثان / الأكسجين وكذلك الهدرجة / الحلمهة في الطور الغازي عند درجات حرارة حوالي $1000\text{ }^\circ\text{C}$. كما أنجز الباحث Robert Iott براءات اختراع لتفاعل هذه الغازات مع الصوديوم المسخن والعناصر القلوية، كذلك طورت طريقة الهدرجة الو سطحية لإتلاف هذه الغازات. في مخابر أخرى في اميركا هناك دراسات واسعة وشاملة عن إتلاف ($CFCs$) باستخدام طرق متنوعة مثل الحلمهة على TiO_2 / SiO_2 و ZnO_2 / PO_4 أو BPO_4 [2]. أو الحلمهة على أكسيد الحديد المحمل على الكربون [3] أو بوساطة الأكسدة على وسائط زيوليتية أو على بور الفوسفات BPO_4 [4,5] .

يتعلق العمل في الدراسة المقدمة بشكل أساسي على تفاعلات CF_4 و C_2F_6 مع أكاسيد المعادن وإمكانية حلمهة هذه الغازات و سطحية على سطوح أكسيدية.

وقد تم تطوير طريقة مفيدة لإتلاف هذه الغازات تعتمد على الحلمهة الحمضية، كما قد تم استخدام تقنيات فيزيائية مثل الأشعة تحت الحمراء (IR) والكروموتوغرافيا الغازية وقياسات الـ pH لتقدير واستبيان منتجات الإتلاف.

التجارب والنتائج:

طريقة العمل:

- يمرر الغاز المدروس عبر أنبوب فولاذي (ستانلس ستيل) ضيق نصف قطره الداخلي (id) 2.5 mm ونصف قطره الخارجي (o.d) 3 mm وطوله 300 mm الأنبوب مسخن بتمرير مباشر لتيار كهربائي بحدود (40 amp.) عبر الأنبوب الذي يحوي المادة التي سوف تتفاعل مع C_2F_6 (انظر الشكل رقم 1) .
- تحضر المادة المتفاعلة بشكل بودرة وتوضع بشكل يسمح للغاز أو المزيج الغازي بالمرور الحر عبر أنبوب التدفق النموذجي للمزيج الغازي (N_2/ C_2F_6) هو $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ، ويعطى زمن تماس الـ CF_4 أو C_2F_6 مع المادة المسخنة حوالي 3 second . يتم قياس درجة حرارة الأنبوب بوساطة مزدوجة حرارية تماسية وقد تم عزل الأنبوب حرارياً بصوف الألومينا.

- تم تحديد الامتصاصية لـ C_2F_6 و CF_4 بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتمرير الغاز الخارج عبر خلية الأشعة تحت الحمراء وتم متابعة الشدة (Intensity) والامتصاص عند طول الموجة 1250 cm^{-1} من أجل C_2F_6 أو 1300 cm^{-1} من أجل CF_4 مع تراكيز 1% لكل منهما في N_2 .

الطرائق التجريبية في البحث:

- أ- تأثير درجة الحرارة على الغازات.
- ب- تأثير درجة الحرارة على الغازات بوجود أكسيد المعدن أو المعدن النقي.
- ج- تأثير درجة الحرارة على الغازات بوجود بخار الماء كمادة مساعدة على التحطيم.
- د - تنشيط السطوح للوسائط باستخدام الحموض.

آ- تأثير درجة الحرارة على الغازات:

أجرينا مجموعات مختلفة من التجارب بهدف إتلاف مركبات البيروفلوروكربون C_2F_6 , CF_4 بالتفاعلات الكيميائية في مجال درجات الحرارة ($400-900 \text{ }^\circ\text{C}$) . في جميع الحالات كانت التراكيز لكل من الغازين (CF_4 أو C_2F_6) هي (1% في N_2) .

إن النفوذية (T) لمطيافية تحت الحمراء كانت $> 10\%$ وهي تزداد بنقصان النسبة المئوية لـ CF_4 و C_2F_6 . إن الكمية الممتصة (Absorption) تقدر من نسبة النفوذية . كما انه في بعض الحالات استخدم ضخ الغاز الخارج من الفرن إلى الماء أو إلى محلول NaOH لتحديد و لتقدير كمية الـ HF المتشكلة عن إتلاف C_2F_6 و CF_4 .
كما أجري في بعض الاختبارات تحليل التيار الغازي الناتج من أنبوب الستانلس ستيل المسخن بوساطة الكروماتوغرافيا لتأكيد الكشف عن هذه الغازات . الشكل رقم(2) من أجل عينة : $Al_2O_3 / TiO_2 = 7 : 3$ عند درجة حرارة 570°C والشكل رقم(3) من أجل العينة نفسها عند $580 \text{ }^\circ\text{C}$ تظهر الأشكال المخطط الكروماتوغرافي النموذجي الذي تم الحصول عليه من الغازات المنبتقة عن أنبوب الستانلس ستيل عندما يكون هناك امتصاص جزئي لـ C_2F_6 .

ب- تخريب الـ C_2F_6 بواسطة تفاعل الأكاسيد المعدنية أو المعادن النقية:

تمزج الأكاسيد (بشكل بودرة) مع الماء وبضخ الملاط (الطين السائل) إلى داخل أنبوب التفاعل (الستانلس ستيل) تاركاً غشاء سميكاً من الأكسيد على جدران الأنبوب.

إن التجارب التي أجريت كانت تجارب نوعية لإيجاد النظام المفيد. أما القياسات الدقيقة لكمية C_2F_6 المتلفة أو المحطمة لكل وحدة وزن من الأكسيد فلم تتجز في هذا السياق .

1- استخدمت الأكاسيد ZrO_2 ، ZnO ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، BPO_4 في تفاعل إتلاف C_2F_6 : أظهر استخدام أكسيد الزركونيوم إن الامتصاص يبدأ عند الدرجة $800^\circ C$ ويزداد بزيادة درجة الحرارة إلى $850^\circ C$ إلى القيمة العظمى وهي حوالي 57% .

أما أكسيد الزنك ZnO فأظهر أن الامتصاص يبدأ عند $850^\circ C$ ويزداد إلى 80% عندما ترتفع درجة الحرارة إلى $900^\circ C$. فقط 6 Cm^3 من C_2F_6 سوف تمتص قبل أن تبدأ الفاعلية بالنقصان. ونقلت بعض النتائج إلى الجدول رقم (1) .

الجدول رقم (1) يظهر نسبة الامتصاص IR للغاز C_2F_6 في درجات الحرارة وعلى الأكاسيد المذكورة.

Al_2O_3+ZnO	BPO_4	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	ZrO_2	T, °C
			%50			500
%50		%50				550
%80		%90	%70			650
		%100	%80			700
	%50		%90			750
					%50	800
	%80				%57	850
				%80		900

عند استخدام Fe_2O_3 (ممزوجة مع 1% من Ice Sugar ، للمساعدة في تغطية أو تغليف جدران أنبوب الستانلس ستيل) فإن الامتصاص يبدأ عند $500^\circ C$ ، ويزداد إلى 70% عند $650^\circ C$ و 80% عند $700^\circ C$ و 90% عند $750^\circ C$. ويمتص حوالي 15Cm^3 خلال 45 minutes .

أكسيد الألمنيوم المصنف كروماتوغرافياً Al_2O_3 الذي تمت معالجته ب حمض الأزوت 2M وتم تسخينه فيما بعد إلى $550^\circ C$ لمدة ثلاث ساعات. تظهر النتائج أن الامتصاص يبدأ عند $550^\circ C$ وعند $680^\circ C$ يكون الامتصاص 95-100% . بالنتيجة يتم امتصاص 9cm^3 من C_2F_6 في 30 دقيقة قبل أن يتوقف الامتصاص.

2- بورفوسفات BPO_4 : يحضر من التفاعل بين B_2O_3 وحمض الفوسفور H_3PO_4 ثم يسخن ببطء إلى $500^\circ C$. ينقل الملاط إلى الأنبوب كما في حالات الأكاسيد الأخرى. أظهرت النتائج أن امتصاص C_2F_6 يبدأ عند $750^\circ C$ لكن مع الحصول على BF_3 . عندما ترتفع درجة الحرارة إلى $840^\circ C$ من حوالي 90% يتم امتصاصها . وبالجمع فإن 10cm^3 من الغاز يتم امتصاصها في 30 دقيقة. عندها يتوقف الامتصاص .

3-تأثير الأكاسيد الممتزجة على C_2F_6 : أجريت تجارب الإتلاف ل C_2F_6 على مزيج من الألومينا (النوع المصنف كروماتوغرافياً) مع أكسيد الحديد (10/1 و 9/1 نسب مولية). وأكسيد الزنك (7/3 و 9/1 نسب مولية) وأكسيد النحاس (9/1).

$Al_2O_3+Fe_2O_3$ ويبدأ التفاعل عند $500^\circ C$ من أجل (9/1) مزيج وتصل إلى 100% عند $600^\circ C$ ، حوالي 6 cm^3 من C_2F_6 يتم امتصاصها خلال 20 دقيقة. أما المزيج (10/1) فإنه يعطي سلوكاً أقل فاعلية إذ يعطي 70% امتصاص عند $600^\circ C$.

$Al_2O_3 + ZnO$ يبدأ التفاعل عند $525^\circ C$ من أجل مزيج (7/3) وعند درجة الحرارة $550^\circ C$ من أجل (10/1) مزيج. كل من المزيجين يعطي امتصاصاً 95% ل C_2F_6 عند $600^\circ C$ لمدة 15 دقيقة (حوالي 5 cm^3 يتم تخريبها).
 Al_2O_3+CuO التفاعل يبدأ عند $600^\circ C$ فقط (10/1) ويزداد إلى القيمة الحدية 95% عند $680^\circ C$.
 الامتصاص حوالي (5 cm^3 من C_2F_6)

Fe_2O_3+ZnO (1/1). هذا المزيج يظهر فعالية منخفضة جداً مع نسبة امتصاص 10% عند $700^\circ C$.

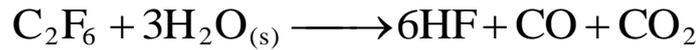
4- معدن المنغنيز : تم استخدام المنغنيز في إتلاف الـ C_2F_6 . المنغنيز المستخدم ذو حجمين حبيبين كالتالي:

$$a - \text{الحبيبات} < 1\text{ mm} , \quad b - \text{الحبيبات} > 1\text{ mm}$$

الامتصاص بواسطة (a) ضعيف جداً . ويمكن أن يلاحظ فقط عند $830^\circ C$ الامتصاص بواسطة (b) يبدأ من $800^\circ C$ وعند $830^\circ C$ يصل إلى 40% ويرتفع إلى 90% عند $850^\circ C$ عند درجة الحرارة هذه فإنه يتم امتصاص أكثر من 20 cm^3 في ساعة واحدة لكن وزن المنغنيز في الأنبوب يكون أعلى بالتأكيد من الأكاسيد المذكورة أعلاه .

ج - تأثير درجة الحرارة على الغازات بوجود بخار الماء كمادة مساعدة على التحطيم:

جرت دراسة إتلاف وتخريب C_2F_6 (1% in N_2) بواسطة الأكاسيد وبوجود البخار . وقد استخدمنا بعض الأكاسيد المذكورة أعلاه نفسها مع فرق بان البخار يساعد على حلما الـ C_2F_6 كما في المعادلة :



- التجهيزات موضحة في الشكل (1)

- شروط العمل هي : C_2F_6 (1% in N_2) بواسطة الأكاسيد وبوجود البخار .
 وتم التوصل إلى النتائج التالية:

- باستخدام أكسيد الزركونيوم (ZrO_2 99% + 1% سكر ثلجي) لاحظنا أن الامتصاص يبدأ عند $850^\circ C$ ويزداد إلى 30% عند $870^\circ C$ و 30% عند $900^\circ C$ ولكن يستمر فقط 15 دقيقة (والكمية المخزنة من C_2F_6 هي حوالي 4 cm^3).

- عند استخدام أكسيد الحديد (99% Fe_2O_3 , 1% ice sugar) التفاعل يبدأ عند $750^\circ C$ مع حوالي 90% امتصاص عند $800^\circ C$. ويستمر ل 30 دقيقة باستهلاك حتى (حوالي 9 cm^3 من C_2F_6 الممتص).

- الأكاسيد الممتزجة ($Al_2O_3 + ZnO = 10/1$) تظهر بأن الفعالية الجيدة لامتصاص الـ C_2F_6 عند $550^\circ C$ وعند $650^\circ C$ يكون الامتصاص 100% ولكن يستمر لمدة 15 دقيقة فقط (حوالي 5 cm^3 يتم امتصاصه) وحصلنا على نتائج مشابهة عندما استخدمنا مزيج من ($Al_2O_3+Fe_2O_3$).

- عند استخدام المزيج الأوكسيدي ($90\% \text{ZnO}_2 + 9\% \text{SiO}_2$) سكر ثلجي (1%) إن امتصاص C_2F_6 يبدأ عند 600°C يصل إلى القيمة العظمى 60% عند 780°C لكن النظام يعمل على توقف الامتصاص بسرعة.
- أكسيد الزنك (سكر ثلجيا 1% $\text{ZnO} + 99\%$) أيضاً يعمل بشكل غير فعال في تخريب C_2F_6 مع امتصاص أعظمي منخفض عند درجة الحرارة 780°C .
- عندما استخدمنا بور الفوسفات BPO_4 . لاحظنا أن الفعالية ضعيفة جداً وتشكل جزئي لـ BF_3 وحدث تآكل ملحوظ وشامل لأنبوب الستانلس ستيل ناشئ عن تحرر حمض الفوسفور .
- لقد حاولنا تحسين تأثير البخار بإضافة الأمونيا إلى تيار الغاز. غير أن هذا أوقف التفاعلات بشكل كلي . كذلك لم نلاحظ أي امتصاص لـ C_2F_6 . نقلت بعض النتائج إلى الجدول رقماً (2).

الجدول رقم (2) يظهر نسبة الامتصاص IR للغاز C_2F_6 في درجات الحرارة وعلى الأكاسيد المذكورة بوجود بخار الماء.

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$	BPO_4	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	ZrO_2	T, °C
						500
						550
100 %	20%	70%				650
						700
			90%			750
				40%		800
					30%	850
					80%	900

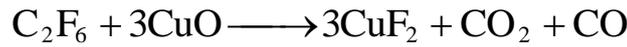
د - تنشيط سطوح الوسائط باستخدام الحموض:

تم دراسة إتلاف الـ C_2F_6 أو CF_4 بوساطة الأكاسيد المعالجة بحمض الكبريت 98% أو بحمض الآزوت . لدراسة هذه الطريقة في التجارب فقد تم معالجة الأكاسيد أولاً بحمض الكبريت المركز أو حمض الآزوت بعدها سخنت في مرمدة قبل أن تحمل إلى أنبوب الستانلس ستيل كبودرة جافة. وفي كل حالة يوضع 1 gr من الأكسيد داخل الأنبوب .

1- أنظمة حمض الآزوت :

عالج مزيج من Fe_2O_3 و ZnO (نسبة مولية 1/10) بحمض الآزوت المركز. بدأ امتصاص الـ C_2F_6 بهذا المزيج عند درجة حرارة 550°C ويصل إلى 100% في درجة حرارة 650°C . وكان بعد 15 دقيقة امتصاص 5Cm^3 من C_2F_6 .

أما مزيج من CuO و Al_2O_3 المحضر بـ 1gr من CuO في حمض الآزوت المركز ويضاف المحلول إلى 10 gr من Al_2O_3 بعدها يسخن إلى 350°C . وقد استخدم المزيج لامتصاص C_2F_6 عند 650°C لمدة 45 دقيقة ثم أوقف جريان C_2F_6 وتم تمرير البخار عبر الأنبوب عند 500°C ليتحلّمه فلوريد النحاس كمايلي :



لم يزد الامتصاص الوسطي عن 60-70% ونقص بعد فترة قصيرة . كذلك تم الحصول على نتائج متشابهة عند استخدام مزيج متساوي المولات من Fe_2O_3 و ZnO بعد معالجته بحمض الأزوت.

2- استخدام الأكاسيد المعالجة بحمض الكبريت المركز :

الأكاسيد التي استخدمت لتخريب C_2F_6 عولجت بحمض الكبريت بالطريقة الآتية (6).

تحل كمية موزونة من أكسيد المعدن أو مركبه أو تعلق في الماء المقطر . وبعدها تمزج (6M NH_3) ويغسل بالماء المقطر مرة أخرى على مرشح . يعالج الناتج الصلب بحمض كبريت 98% . الحمض الفائض يسحب ويؤخذ الناتج الصلب إلى المسخن ويسخن أولاً إلى 100°C لمدة ساعة ثم إلى 650°C لمدة 3 ساعات . الصلب الحبيبي يطحن إلى بودرة قبل الاستعمال .

في كل تجريبه أخذ 1gr من البودرة الحبيبية لتوضع في الأنبوب الستانلس ويمرر خلالها ($\text{C}_2\text{F}_6/\text{N}_2$) أو ($\text{C}_2\text{F}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$) بمعدل حوالي 20Cm^3 بالدقيقة ثم ترفع درجة الحرارة بسرعة إلى 400°C وبعدها ببطء حتى يظهر امتصاص C_2F_6 . الأنظمة المدروسة التي تمت معالجتها بحمض الكبريت موضحة في القائمة :

(Al_2O_3) - a

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = (1:2)$ - b

$\text{Al}_2\text{O}_3 / 13 \times$ مناخل جزئية - c

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2 = (10 : 1)$ - d

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrCl}_4 = (10:2.3)$ - e

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = (10 : 1)$ - f

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 = (10 : 3)$ - g

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 = (6: 4)$ - h

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO} = (7 : 3)$ - i

ZrO_2 - j

$\text{ZrCl}_4 / 13 \times$ مناخل جزئية - k

$\text{SiO}_2 / \text{CaSO}_4 = (1:2)$ - l

النتائج مع الأنظمة (a) و (e)

عندما استخدمنا ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$) (a) الامتصاص بدأ عند 510°C وارتفع إلى 95% عند 600°C وبالإشارة إلى درجات الحرارة الأعلى نلاحظ وجود بعض الدخان الأبيض ربما بسبب أبخرة حمض الكبريت المنطلقة من أنبوب الستانلس ستيل الغازات تكون ذات صفة حمضية عالية لكن الكروماتوغرافيا الغازية تشير فقط إلى وجود كميات قليلة من SO_2 وليس SO_3 أو H_2SO_4 .

إن استخدام أنظمة الأكسيد الممتزج مع F_2O_3 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (متوضع على الألومينا) (b) مع المناخل الجزئية (c) أو MnO_2 (d) يعطي نتائج سيئة بالمقارنة مع (a).

التحسين أو التطوير الأساسي تم الحصول عليه من استخدام نظام $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (e) (المحضر من ZrCl_4 . الامتصاص يبدأ عند 450°C وينسبة 85-90% عند 550°C ويستمر لمدة 45 دقيقة فقط (الكمية الممتصة بواسطة $15 \text{ cm}^3 = 1 \text{ gr}$).

النتائج وفق المجموعات (i-f):

إن الأنظمة أو المجموعات المفضلة بشكل كبير هي مع $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. وقد تم تجريب نسب مختلفة لها من TiO_2 إلى Al_2O_3 .

أجريت التجارب بوضع الوسيط الصلب في مكانه في أنبوب الستانلس الستيل بوساطة سدادات صغيرة من الصوف الألوميني. وتم تحرير الغازات الناتجة عبر وعاء يحوي الماء ومادة قلوية بحيث تدخل المادة على شكل فقاعات وبهذا فإن الغازات الحمضية يمكن أن تعرف أو تحدد من تغيرات الـ pH. وأظهرت النتائج ما يلي:

- من أجل العينة $f (10:1) = (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2)$ يبدأ الامتصاص عند 480°C وتزداد لتصل 90% عند درجة الحرارة 590°C . ويبقى الصلب (الحفاز) فعالاً لفترة 50 دقيقة بحيث يمتص 17 Cm^3 من C_2F_6 .

- العينة $g (10:3) = (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2)$ تبدأ بإتلاف C_2F_6 عند 450°C وعند 600°C تزداد إلى 85% ولكن بعد 40 دقيقة فإن فعالية التفاعل تبدأ بالهبوط.

- العينة $(h) (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 = 6:4)$ تظهر فعالة مبدئياً لتخريب الـ C_2F_6 عند 500°C والتخريب يكون 85% لكن عند درجة الحرارة هذه تبدأ العينة بالتلبد وتشكل حاجزاً أو سداً لا يستطيع الغاز المرور عبره.

- العينة $(i) (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 = 7:3)$ استخدمت أولاً من أجل C_2F_6 في N_2 باستخدام 1 gr من العينة. يبدأ التفاعل عند حوالي 420°C وعند 490°C ويكون الامتصاص 92% يستمر التفاعل لـ 90 دقيقة (يتم امتصاص 30 Cm^3). ويشكل مغاير لكل العمليات فإنه تم ضخ $(\text{N}_2 / \text{C}_2\text{F}_6)$ عبر الماء البارد قبل مروره عبر الماص (وسط الامتصاص) وهذا يعطي 2% حجماً من بخار الماء في التيار الغازي. يبدأ التفاعل تحت هذه الشروط عند 445°C ويزداد إلى 93% عند 500°C ولكن يستمر لمدة 90 دقيقة كما هو الحال في غياب الماء.

استخدمت العينة نفسها مع المزج من $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{CF}_4$ في N_2 . فكانت فعالة جداً من أجل CF_4 بحث كان الامتصاص 93%. وكان من أجل C_2F_6 10% عند 442°C بينما هي حوالي 85% من أجل CF_4 و 43% من أجل C_2F_6 عند 570°C . تم تقدير محتوى الكبريت في العينة قبل استخدامها ومحتوى الكبريت والفلور فيها بعد الاستخدام. النتائج المخبرية التجريبية التحليلية مبينة في الجدول رقم (3)

الجدول رقم (3) يبين محتوى الـ S والفلور في العينة (i).

رقم التجربة	قبل الاستخدام	بعد الاستخدام
	S %	S % F %
1	6.03 - 6.37	
2		5.50 - 5.18 1.93 - 1.56
3	4.73 - 4.48	2.79 - 3.03 1.59 - 1.54
4		2.98 - 3.06 1.33 - 1.71
5		0.96 - 0.98 2.42 - 2.53

من أجل هذا التحليل نرى أن التجربة رقم 1، تشير إلى العينة غير المستخدمة (أي مسخنة إلى الدرجة 650°C في فرن وليست مسخنة في جو من $\text{N}_2 / \text{C}_2\text{F}_6$).

- في التجربة 2 لم تمرر الغازات عبر الماء، أما في التجربة 3 و 5 فقد تم ضخ C_2F_6 عبر الماء وفي التجربة 4 تم ضخ المزيج المؤلف من C_2F_6 و CF_4 عبر الماء أيضاً.

كما تم إجراء تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء للعينات المدروسة قبل وبعد الاستخدام وظهر الفرق الوحيد بين الطيوف هو ارتفاع القمة عند حوالي 1120 Cm^{-1} بعد استخدام العينة. وهذا يمكن أن يشير إلى شوارد SO_4^{2-} [7]. إن وجود حمض الكبريت في العينة قبل الاستخدام يعطي سلسلة من القمم القوية عند حوالي $1170 - 1210 \text{ Cm}^{-1}$. الامتصاص الرئيس من قبل $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ يظهر عند أطوال موجة لحزمة عريضة تتمركز حول 650 Cm^{-1} .

إن نتائج المطيافية مبينة في الشكل 4 من أجل التجربة 1 و 5 من أجل التجربة 2 و 6 من أجل 3 و 7 من أجل التجربة 4 وهي 8 من أجل التجربة 5).

- لتحديد فيما إذا كان التفاعل مع العينة المسخنة وساطياً" فقد تم حشو الأنبوب الستانلس الستيل بـ 0.2 g من العينة (i).

يكون التفاعل ظاهراً عند 520°C ويصل إلى 95% عند 595°C ويستمر الامتصاص لمدة 70 دقيقة (يمتص حوالي 23 Cm^3). من المهم أن نلاحظ أن الكمية نفسها من C_2F_6 يتم امتصاصها عندما نستخدم 1gr من العينة (i).

لاحظنا أنه عندما يستخدم صوف الكربون بدلاً من صوف الألومينا لوضع العينة في أنبوب الستانلس فإن الفعالية تتخفض بشكل كبير. يعزى هذا إلى انخفاض نسبة الكبريت / حمض الكبريت من العينة بوساطة الكربون. وليرهان ذلك تم تمرير غازات (بروبان + N_2) عبر العينة هذه لبضع دقائق قبل استخدامها من أجل إتلاف C_2F_6 . تبين فقدان الفعالية كلها ووجد الكربون في العينة المستخدمة.

النتائج من أجل الأنظمة (j-l):

كذلك تم تجريب أنظمة أخرى متنوعة ($j-l$) و لم يكن أي منها ناجحاً. كانت درجة حرارة الامتصاص أعلى من 700°C . وتم ملاحظة أن العينة (ZrO_2) المعالجة بحمض الكبريت منخفضة جداً في الفعالية وليس كما هو الحال في حال ZrO_2 المحمل على الألومينا الذي أعطى تحسناً جيداً في العملية. إن الفرق الأساسي بين المواد المستخدمة في هذه التجارب والتجارب السابقة هو غياب المساحة السطحية الكبيرة للألومينا المستخدمة سابقاً.

المناقشة:

بدأ هذا البحث مع فكرة أن CF_4 و C_2F_6 يمكن أن تتحلل وساطياً على أكاسيد معدنية مسخنة لإعطاء HF و CO و CO_2 .

كانت مقدمة لأعمال على أكاسيد المعادن النقية توحى بان العمل على أكاسيد المعادن النقية وبوجود تيار من بخار الماء سيكون ناجحاً في إتلاف C_2F_6 . غير إن النتائج التي تم الحصول عليها أظهرت أن فكرتنا خاطئة تماماً. كمثال (مع أن هناك بعض التفاعلات النافعة بين C_2F_6 و Fe_2O_3 عند 600°C فإن المفاعلية (reactivity) لهذا الأوكسيد تنخفض أو تتراجع بوجود بخار الماء ودرجات الحرارة العالية المطلوبة قبل ملاحظة أي تفاعل.

ونفس الشيء تم بالنسبة لأكاسيد أخرى عند إضافة الأمونيا مع الماء انخفضت أو تخربت الفعالية تجاه الـ C_2F_6 .

يمكن أن نستنتج أن الماء و(الأمونيا) يتنافسان كأساس أقوى من C_2F_6 على المراكز الفعالة في سطوح الأكاسيد. وتمنعان تفاعل C_2F_6 .

عندما توصلنا إلى ذلك فإن الخطوة المنطقية اللاحقة كانت إيجاد طرق لرفع حموضة سطح الأكسيد في غياب الماء (عدم وجود الماء) فإن الطاقة الأساسية الضعيفة لـ C_2F_6 و CF_4 يمكن أن تستغل.

باستخدام المعلومات الموجودة في كتابه Olah عن الحموض القوية تعلمنا أن حمض الكبريت يمكن أن يستخدم بنجاح لتحويل العديد من الأكاسيد المعدنية إلى أنظمة ذات حموضة فائقة Superacide [6, 9].

وكما هو موصوف في المقطع ج . إن معالجة بسيطة للأكاسيد مع حمض الكبريت المركز تعطي مراكز حمضية فعالة بشكل كاف لتحسين فاعلية بعض الأكاسيد المعدنية. وتم ملاحظة التحسينات من أجل الـ Al_2O_3 النقي ولكن التحسينات الأكبر تم ملاحظتها مع مزيج من ZrO_2 أو TiO_2 .

فمن أجل مزيج ($Al_2O_3 - TiO_2$) المعالج بحمض الكبريت فإن التفاعل مع C_2F_6 و CF_4 على الأغلب هو وساطياً مع تشكل CO و CO_2 و HF مع مساهمة قليلة فقط للفلوريد عبر الأكسيد (الجدول 1). وهذا أصبح واضحاً من ملاحظة التفاعلات التي استخدمت فيها من العينة (i) (0.2 gr) بدلاً من 1.0 gr ولم يحدث تخفيض هام في كمية C_2F_6 المتلف .

مثال : الحجم المخرب / وحدة الوزن أكبر بكثير من أجل 0.2 gr من العينة من أجل 1 gr من العينة نفسها. في حالة العينة 0.2 gr من الواضح أنه لا يكون هناك القدر الكافي من الماء في العينة للحلمهة لكامل كمية C_2F_6 المطلوب تخريبها .

لتخريب $30Cm^3$ من C_2F_6 (0.0018 moles) يتطلب 0.0054 مول من H_2O أي 0.097 gr . محتوى الماء الفعال في العينة يفترض بأن الألومينا كلها تكون على شكل $Al(OH)_3$ والتيتانيوم كله على شكل $Ti(OH)_4$ والكبريت على شكل H_2SO_4 سوف يكون على الأغلب -0.018 مول ولكن هذا افتراض غير مقبول لأن أكاسيد الألومينا والتيتانيوم غير مستقرة أو ثابتة عند درجات الحرارة المستخدمة وسوف تكون بشكل أكاسيد على الأغلب. إن بعض الماء اللازم يتم تأمينه في تيار (C_2F_6 / N_2) المار في الماء عند درجة حرارة $20^\circ C$ وهذا سوف يشبع بالماء ويحوي على الأقل 2% حجماً من H_2O غاز. إن مطيافية الأشعة تحت الحمراء للعينة (i) قبل أو بعد الاستخدام تظهر قمة واسعة أو كبيرة عند حوالي $3500 Cm^{-1}$ تشير إلى وجود الزمرة O-H وقمة صغيرة عند $1630 Cm^{-1}$ من أجل الماء الحر .

إن فعالية إضافة 2% حجماً من H_2O غاز إلى تيار (C_2F_6/N_2) مفيد على الأغلب لكن تم ملاحظة أن التفاعل بعدها يحدث فقط عند درجة حرارة أعلى بشكل قليل من استخدام C_2F_6 الجاف. وهذه النتائج مطابقة ومتوافقة مع الملاحظة لنتائجنا الأولية أنه بالماء أساس ويمكن أن يسهم بنجاح مع C_2F_6 في التفاعلات على سطوح الأكاسيد. في عملنا مع البخار، كان الماء موجوداً بكميات كبيرة نسبياً لـ C_2F_6 وهذا يخمد الفعالية بشكل كبير للأنظمة الأكسيدية تجاه C_2F_6 .

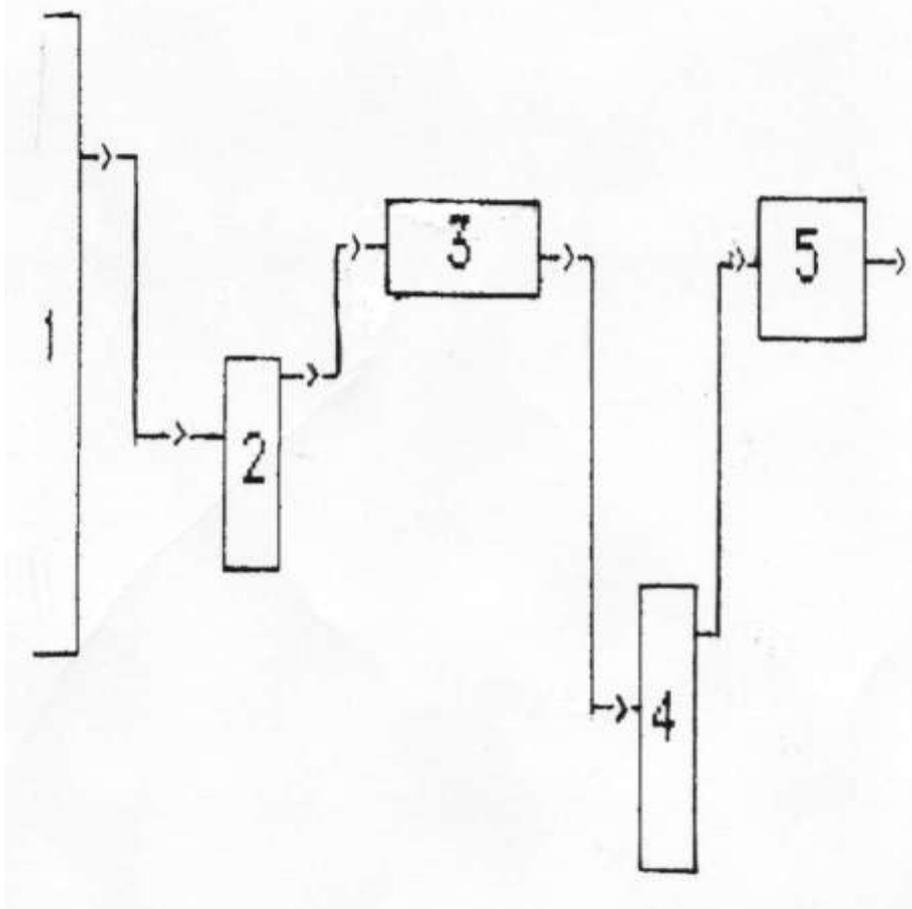
إن مفاعلية (reactivity) الأنظمة تجاه CF_4 كانت جيدة على الأقل كما هو الحال في C_2F_6 . وهذا يخالف الطرق الحرارية لتحطيم هذه الغازات حيث إن الاستقرار العالية لـ CF_4 تعني عادة أن درجات حرارة التفاعل التي يجب استخدامها تكون أعلى لإتلاف CF_4 منها لإتلاف C_2F_6 . نحن نعتقد أن تواجد الأزواج الإلكترونية لذرات الفلور على CF_4 سوف تكون كبيرة كما هي الحال في C_2F_6 لهذا فإننا القوة الأساسية لكلا الجزئين متشابهة. لهذا فإنهما يتصرفان بشكل مشابه في التفاعل على المراكز الحمضية.

لسوء الحظ إن التغيرات البطيئة في الأوكاسيد المعالجة بالحمض تخفض فاعليتها مع الزمن، وهذا واضح في مطيافية الأشعة تحت الحمراء التي فيها قيمة تشير إلى ظهور SO_4^{2-} في العينة عندما تهبط فعاليتها. وعلى ما يبدو وأن بعض حمض الكبريت يتحول إلى $Al_2(SO_4)_3$ أو إلى أكسي سلفات التيتانيوم. إن هذه الخسارة من الفعالية يمكن أن تقلل بشكل بطيء بإضافة بخار الماء إلى تيار (C_2F_6 / N_2) .

أي استخدام تجاري للوسائط المحمضة هذه المستخدمة لحممة لـ CF_4 و C_2F_6 سوف يعتمد على أنظمة تبقى فعالة لفترات طويلة دون تفكك. كما يمكن أن نضيف بخار حمض الكبريت إلى الوسائط للمحافظة على فعاليتها ولكن هذه العملية لها العديد من المشاكل التقنية والبيئية المرتبطة بها. التفكير الأمثل للوصول إلى الهدف يمكن أن يكون بمعالجة الشكل الفيزيائي للألومينا وأكسيد التيتانيوم لإعطاء مفاعلية أعلى تجاه CF_4 و C_2F_6 عند درجات حرارة حوالي $450^\circ C$ و $500^\circ C$. عندما يكون مستوى التفكك لها أقل بكثير.

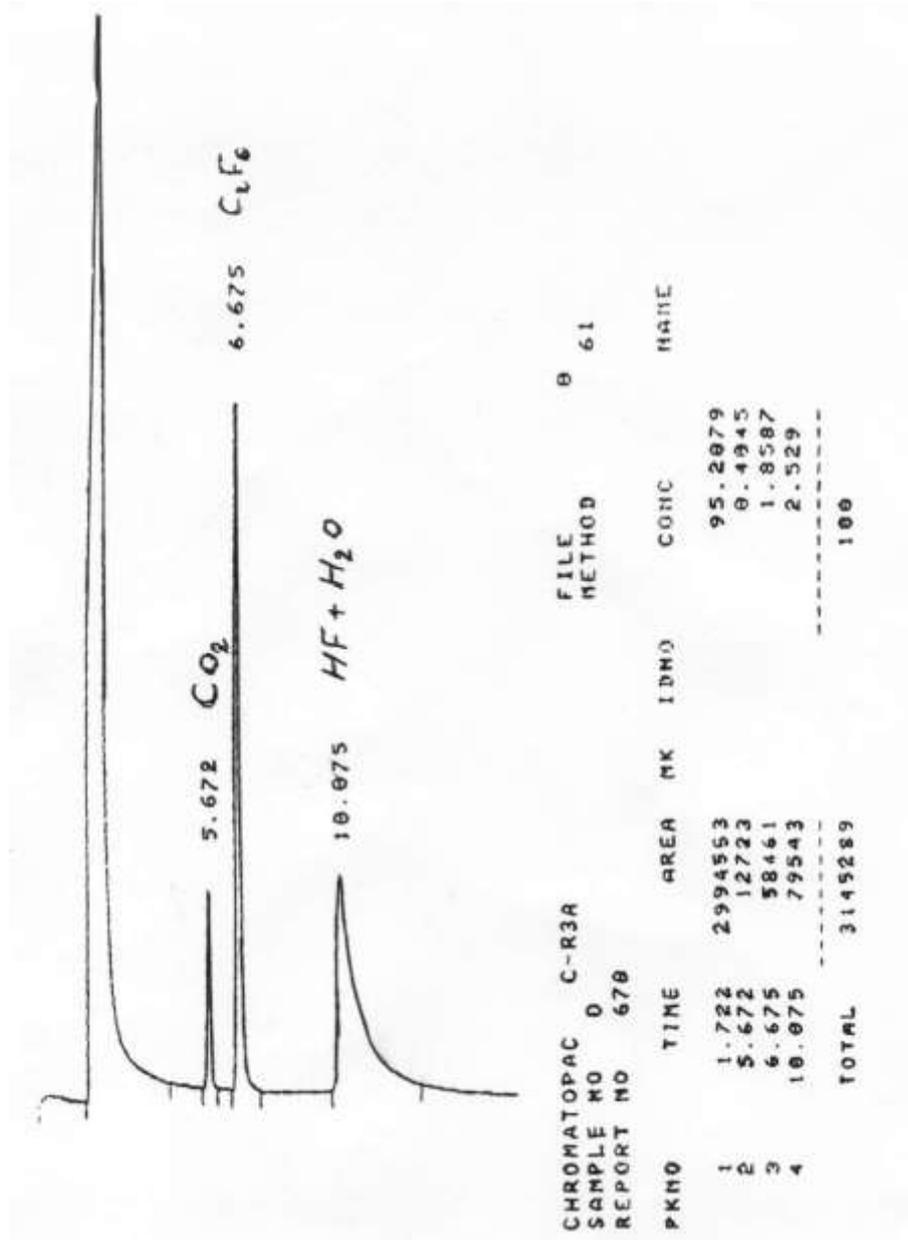
الخلاصة:

أظهرت دراستنا إن إمكانية إتلاف أو تخريب C_2F_6 أو CF_4 باستخدام وسائط الحممة الممتلئة بالأوكسيد مع حمض الكبريت عند درجات حرارة حوالي $550^\circ C$ ، إن درجات الحرارة هذه هي أخفض من أي من درجات الحرارة المستخدمة في الطرق الكيميائية الأخرى في إتلاف وتخريب هذه الغازات وتمثل النتائج تقدماً علمياً هاماً. إن الاستخدام التجاري للنتائج سيكون ممكناً "فقط إذا تمت زيادة العمر الفعال للوسائط بشكل ملحوظ.

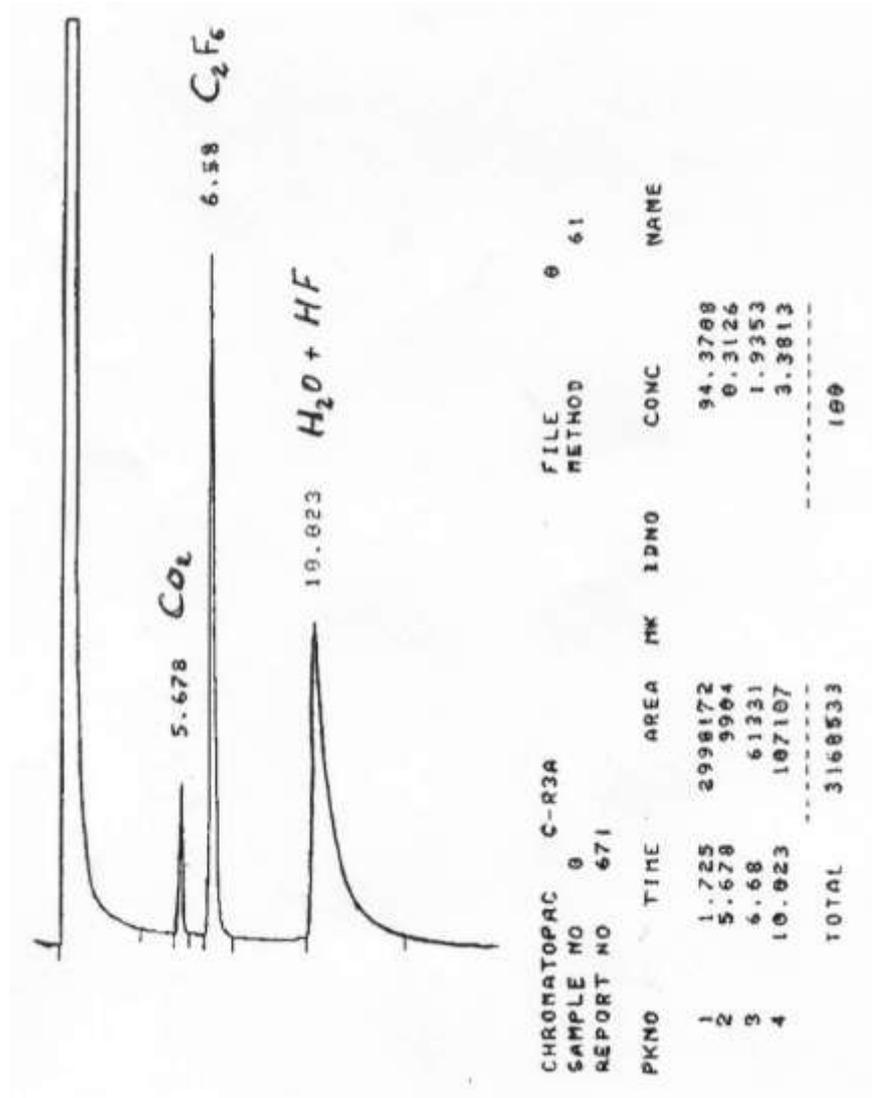


الشكل رقم (1) يوضح المخطط الصندوقي للوحدة التجريبية

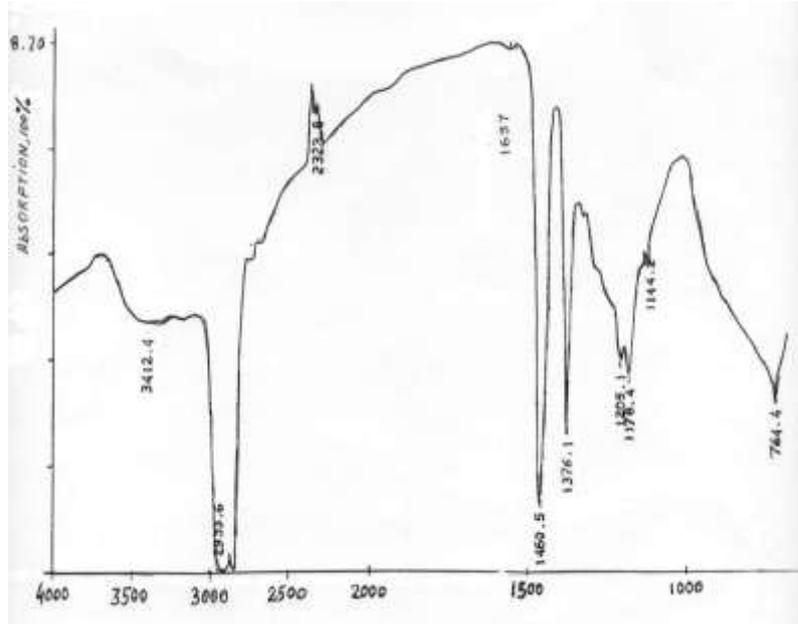
- 1- مصدر الغاز
- 2- مولد البخار
- 3- المفاعل
- 4- مقياس PH
- 5- جهاز تحليل بالأشعة تحت الحمراء .



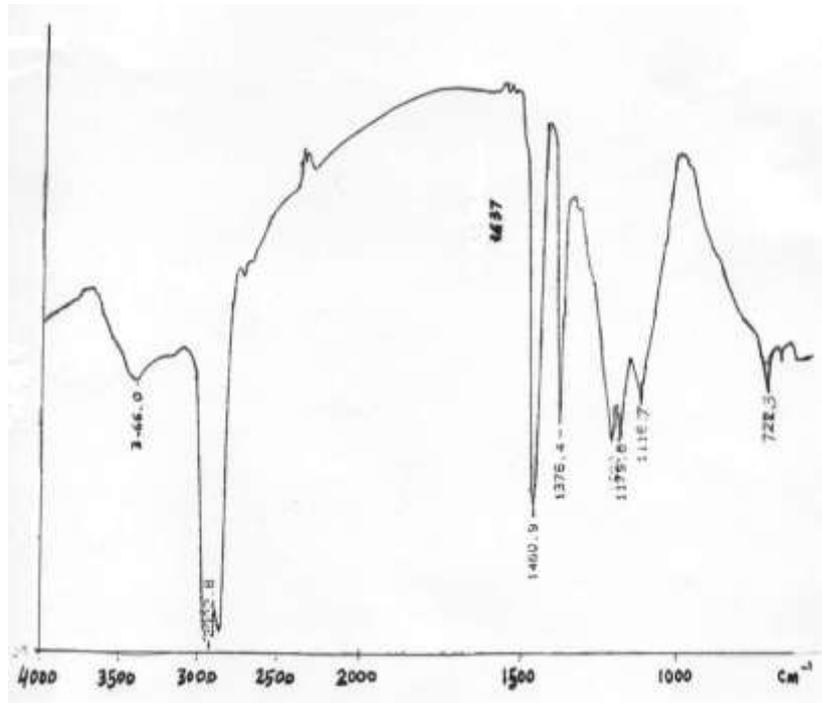
الشكل رقم (2) يمثل التحليل الكروماتوغرافي الغازي لنواتج الإتلاف على وسيط $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ بنسبة 7:3 في درجة حرارة 750 م .



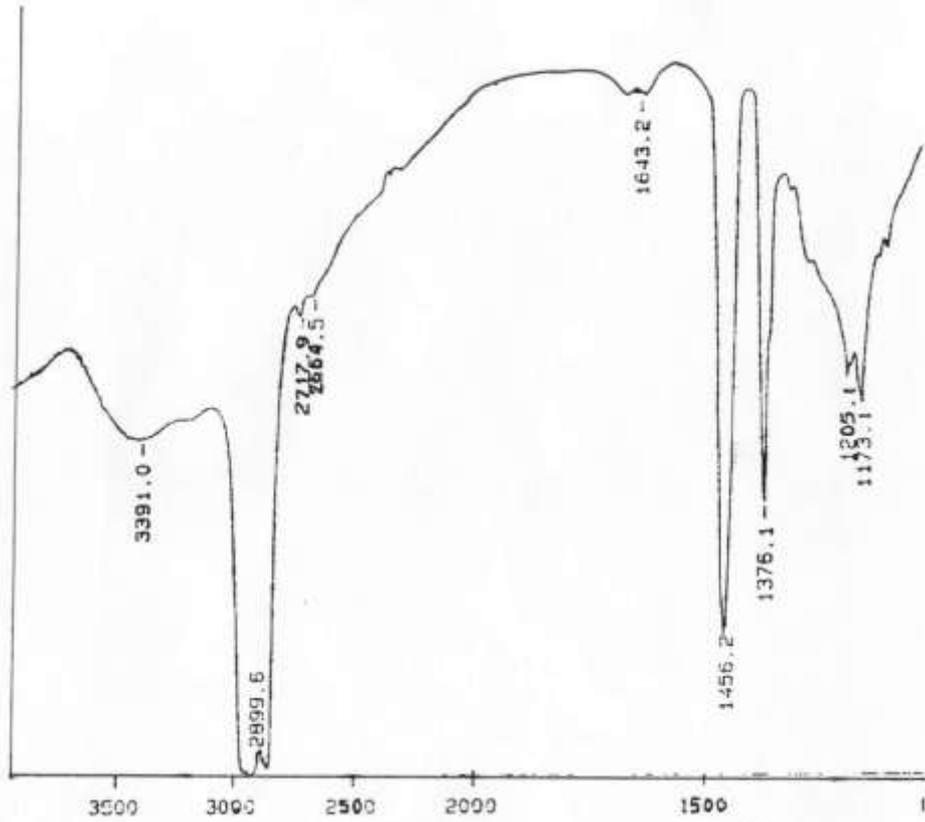
الشكل رقم (3) يمثل التحليل الكروماتوغرافي الغازي لنواتج إتلاف C_2F_6 على وسيط Al_2O_3/TiO_2 بنسبة 7:3 في الدرجة 580 م .



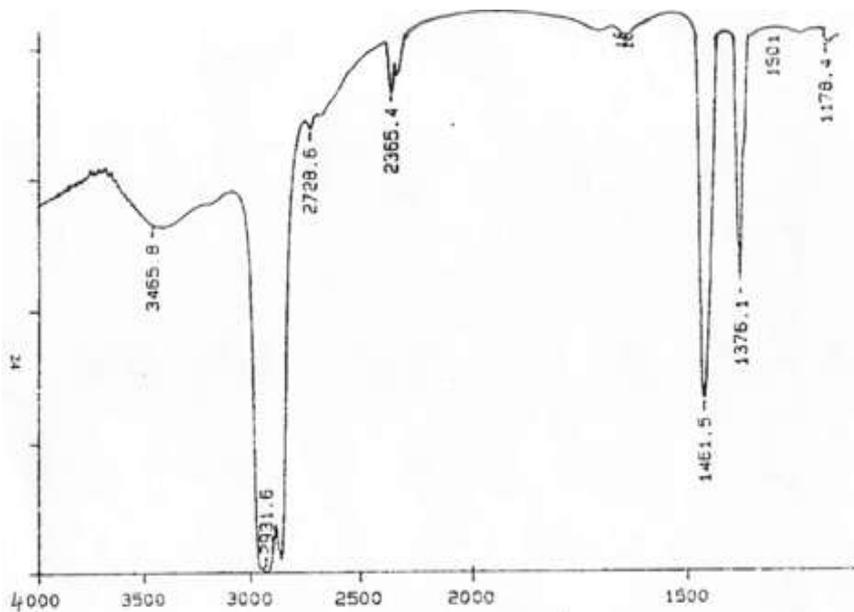
الشكل رقم (4) يمثل التحليل الطيفي IR لنواتج الإتلاف على وسيط $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ في شروط التسخين فقط .



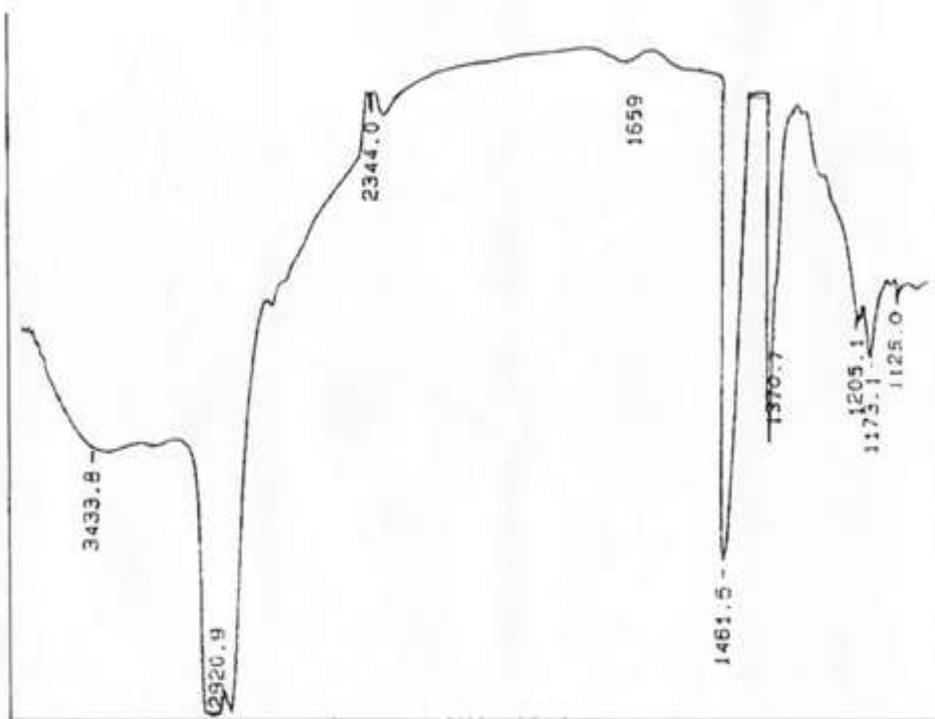
الشكل رقم (5) يمثل التحليل الطيفي IR على الوسيط $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ بعد إمرار الغازات عبر الماء .



الشكل رقم (6) يمثّل التحليل الطيفي IR على الوسيط $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ في شروط التسخين وتمرير C_2F_6 عبر الماء .



الشكل رقم (7) يمثّل التحليل الطيفي IR على الوسيط $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ في شروط التسخين وإمرار مزيج الغازات عبر الماء.



الشكل رقم (8) يمثل التحليل الطيفي IR على الوسيط $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ في شروط التسخين وامرار C_2F_6 عبر الماء .

المراجع:

1. R. Cicerone , Science ,1979,206,59.
2. S. Imamura ,T.Higashihahara and H.Jinadai,Chemistry Letters, 1993 , 1667
3. S. Okazaki and A.Kurosaki , Chemistry Letters ,1989 , 1901
4. S. Karmakar and H.L.Greene , J.Catalysis , 1992,138,364
5. S. Imamura, K-I. Imakubo, S.Furuyoshi and H. Jinadi, Ind.Eng.Chem.Res., 1991.30,2355 .
6. M. Hino and K.Arata,Chem.Comm.,1980,851.
7. K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3 rd Ed. Wiley .1979.
8. G. A. Olah,G.K.S.Prakash and J.Sommer, Superacids,Wiley, New York,1985
9. M. Hino and K.Arata,Cherm.Commun.,1979,1148