

Improving the Properties of Naphtha using A Mixed Catalyst Prepared from Natural Ore

A. R. Qasim , Q. S. Jarjees 

Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Mosul, Iraq

Article information

Article history:

Received: March 15, 2023

Revised: April 26, 2023

Accepted: April 28, 2023

Available online: June 01, 2023

Keywords:

Bauxite

Naphtha

Catalyst

Alumina

Correspondence:

Q. S. Jarjees

E-mail:

gaidarsalim406@uomosul.edu.iq

Abstract

Catalysts are involved in many industries and due to their high cost, therefore, the research was directed to the exploitation of environmentally friendly materials, which are the natural raw materials that are available in large quantities in the Western Desert region of Anbar, in the preparation of the catalyst support material under study (alumina). Where the ore was exploited after conducting a series of treatments to prepare alumina as a dominant material for the catalyst prepared from platinum and palladium. The catalyst was used in the gaseous treatment of naphtha (58 - 160 °C) at different conditions of temperature, reaction time and the percentage of catalyst added, and after determining the optimal conditions for the catalytic treatment by analyzing the results of infrared (IR) measurement according to the initial conditions, it was found that the best treatment conditions were at a temperature of (250 °C), a reaction time of (2 hours), and a catalyst ratio of (2%), where the catalyst showed high effectiveness towards the reactions of structural reformation and hydrogen removal, in addition to that, a nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) was measured (¹H NMR) and gas chromatography (GC) for both untreated and treated naphtha under optimal conditions for the purpose of identifying the nature of structural changes of different hydrocarbon compounds (PONA) and estimating the ratio of methylene, methylene and aromatic protons, respectively. The results showed the effectiveness of the catalyst towards the reactions of structural reforming and dehydrogenation through the formation of aromatic and olefinic compounds.

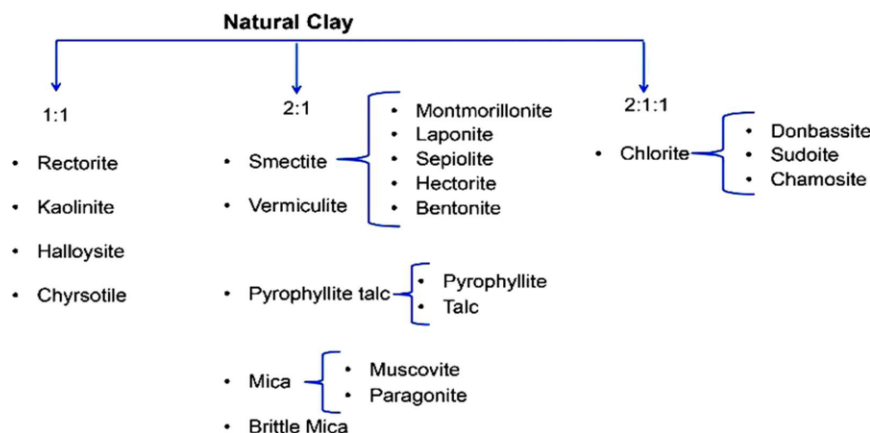
DOI: [10.33899/edusj.2023.139016.1344](https://doi.org/10.33899/edusj.2023.139016.1344), ©Authors, 2023, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

المقدمة

الاطيان

تُعدّ المواد الترابية طيناً إذا كان حجم حبيبات الدقائق الترابية أقل من (0.005mm) ، ويتكون الطين بشكل رئيس من جزيئات دقيقة من سيليكات الألمنيوم المائية ومعادن أخرى، وهو عبارة عن صخر طبيعي ناعم وذو حبيبات دقيقة ، وإن الطين هو مادة غير عضوية بشكل أساسي بسبب التعرية والعوامل الجوية التي تحصل على مدى فترات زمنية كبيرة، وتحتوي الصخور أيضاً على السيراميك الطيني والتربة والصخر الطيني ومجموعة الفلدسبار المعدنية. والمخطط (1) يوضح أنواع الطين المختلفة وتصنيفاتها. [1]



المخطط (1): أنواع الطين المختلفة وتصنيفاتها

البوكسيت

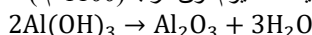
يتكون خام البوكسيت أساساً من عدد من المعادن الطينية وغير الطينية ومن أهم المعادن غير الطينية والتي تعد من المكونات الرئيسية هي معادن البوهمايت ذو التركيب الكيميائي $(AlO(OH))$ والدابيسور $(AlO(OH))$ والجيسايت $(Al(OH)_3)$ ، وهذه المعادن تُعد من المكونات الرئيسية للألمنيوم في خام البوكسيت، وتوجد معادن عنصر الحديد مثل الهيماتيت (Fe_2O_3) والماكتايت (Fe_3O_4) ، ومعادن كل من عنصر التيتانيوم (TiO_2) ومعادن الكوارتز (SiO_2) ، أما في حالة المعادن الطينية المتواجدة في خام البوكسيت فأهمها معدن الهالوسايت $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ ومعدن الكاؤولينايت $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ [2].

النفثا

تعد النفثا من أخف المستقطرات السائلة التي يتم انتاجها من عمليات التقطير للنفط الخام والتي تتراوح درجة غليانها بين (200-350 °م) وهي عبارة عن خليط من الهيدروكربونات من $(C_5 - C_{10})$ والتي تكون غنية بالبارافينات المستقيمة وكذلك النفثينات أحادية الحلقة التي تكون لها سلاسل جانبية صغيرة، وتحتوي أيضاً على بعض المركبات الهيدروكربونية الأروماتية مثل البنزين والتولوين، وتحتوي أيضاً على أثيل البنزين ومركبات الكبريت مثل (المركبتانات)، إن عملية فصل أي مركب مفرد من النفثا تكون صعبة جداً وغير ممكنة نوعاً ما بعكس الأنواع الأخرى من الوقود مثل زيت الغاز والكبروسين وذلك لكثرة الأيزومرات فيها، حيث لا يمكن استخدام النفثا كوقود بشكل مباشر، في حين تستخدم في الصناعات المختلفة لإنتاج أنواع البوليمرات والألياف الصناعية والبلاستيكات والمواد البتروكيميائية وفي صناعة الأسمدة والمبيدات، وأيضاً يمكن أن تستخدم في وحدات المعالجة الهيدروجينية في المصافي المستخدمة لإنتاج الكازولين والهيدروجين. [3]

الالومينا

يُطلق على المركب (Al_2O_3) أسم الالومينا أو أكسيد الألمنيوم وتوجد على نوعين رئيسيين يختلفان عن بعضهما البعض في التركيب البلوري، وفي الصفات والخصائص الكيميائية والفيزيائية إضافة إلى التطبيقات. هما (الفا- الومينا) و(كاما- الومينا)، حيث يكون النوع (الفا- الومينا) على شكل بلورات بيضاء قاسية لا تنحل في الحوامض، ويتواجد أكسيد الألمنيوم في الطبيعة على شكل فلز الكورونوم (Corundum) وهو عبارة عن أحد أشكال بلورة أكسيد الألمنيوم الطبيعية. ويتم الحصول على (الفا- الومينا) مخبرياً من خلال تسخين هيدروكسيد الألمنيوم فوق درجة (1100 °م) كما هو موضح في المعادلة الآتية:



أما الشكل الآخر (كاما- الومينا) فيتكون من خلال تسخين هيدروكسيد الألمنيوم إلى حوالي (400 °م) فيتكون مسحوق أبيض ناعم يمتص الرطوبة من الجو ويحتل في الحوامض ويمتاز النوع (كاما- الومينا) بامتلاكه قابلية عالية للامتصاص لذلك يتم استخدامه في عمليات التجفيف وإزالة الألوان. [4]

التحول التركيبي

تُعد هذه العملية إحدى العمليات المهمة جداً في تكرير النفط، ويتم استخدامها لغرض التحسين النوعي لمواصفات بعض من المشتقات النفطية كالكازولين الطبيعي أو النفثا، وذلك عن طريق زيادة عددها الأوكتاني، ويتم زيادة نسبة المركبات الأروماتية بحدود (40-50%) وإيضاً يتم استخدامها في الصناعات البتروكيميائية لغرض إنتاج المركبات العطرية مثل التولوين والزايلين والبنزين، وقد ظهرت أهمية عملية التحول التركيبي بعد أن عجزت عمليات التكسير الحراري الحفازي عن توفير الطلب المتلاحق للكازولين ذو العدد الأوكتاني المرتفع. تتم هذه العملية عن طريق استخدام حفازات (مزوجة الفعالية) إذ تمتلك صفات حامضية (هدرجة - إزالة هيدروجينية). ومن أكثر الحفازات شيوعاً واستخداماً في هذه العملية عنصر البلاتين المسند على الالومينا (Al_2O_3) كون البلاتين هو الجزء الأساسي والمسؤول عن عمليتي الهدرجة والإزالة الهيدروجينية، في حين تعد الالومينا (المعاملة بالفلوريدات أو الكلوريدات) بمثابة الجزء الحامضي للحفاز. ويتم استخدام درجات حرارية عالية تتراوح بين (450-550 °م)، ويتم استخدام ضغط من (10-15) جو بوجود غاز الهيدروجين. [5]

تمكن (Soitanali et al.) [6] من إجراء عملية التحول التركيبي للنفثا الثقيلة في غياب الهيدروجين وتحولها إلى البنزين مع قدرة إزالة الكبريت من حفاز الزيولايت المحضر ZSM-5 ($Si / Al = 50$). أظهرت النتائج أن الحفاز له كفاءة عالية وانتقائية في التفاعل، وكانت الظروف المثلى لعملية التحول التركيبي (1 ساعة) ودرجة الحرارة (349.09 °C) وضغط (20 بار).

واستطاع (Zahedi et al.) [7] من إجراء عملية التحول التركيبي للنفثا الثقيلة باستخدام حفاز ثنائي المعدن محمول على ساند الالومينا $(Pt - Re / Al_2O_3)$. وتبين من النتائج أن معدل إنتاج المركبات الأروماتية الخفيفة أسرع من المركبات الأروماتية الثقيلة، مع ملاحظة زيادة عدد الأوكتان من 95.62 إلى 96.69.

وقام (Saeed and Salim) [8] بتحضير حفاز البلاتين المحمول على ساند الالومينا واستخدامه في المعالجة الحفازية للكيروسين (150-260 م°)، أظهرت نتائج قياس (FTIR) ان الظروف المثلى للمعاملة كانت درجة الحرارة (250 م°)، وزمن التفاعل (2 ساعة) ونسبة الحفاز (2%)، وتبين أيضا ان للحفاز قدرة على اجراءات الازالة الهيدروجينية والتحول التركيبي لتكوين المركبات الاوليفينية والاروماتية. واستطاع [9](Akhtar, Aitani et al) من اجراء المعاملة الحفازية للنفثا باستخدام الزيولايت وتحويلها الى البنزين، إذ أظهرت النتائج امتلاك الزيولايت المحضر والذي تحسن بواسطه البلاتين فاعليه وانتقائية عالية تجاه تفاعلات الازالة الهيدروجينية وتكوين المركبات الاروماتية.

الهدف من البحث

يهدف البحث الى انتاج الالومينا من أحد الخامات الطينية المحلية (البوكسايت) المعروف باحتوائه على تراكيز عالية من الالمنيوم والمتواجد بكميات كبيرة في منطقة الحسينيات من محافظة الانبار، واستخدام الالومينا المحضرة بوصفها مادة سائدة لحفاز البلاتين والبلاديوم بهيئة (Pt-Pd/Al₂O₃) ومعرفة مدى فعالية الحفاز المحضر في التحسين النوعي للنفثا قيد الدراسة من خلال قدرته على اجراء تفاعلات الازالة الهيدروجينية والتحول التركيبي لانتاج المركبات الاوليفينية والاروماتية لغرض الاستفادة منها في الصناعات البتروكيمياوية.

2. الجزء العملي:

1.2: المواد الكيميائية المستخدمة

Hydrochloric Acid	(BDH)	(1) حامض الهيدروكلوريك
Sodium Dithionite	(Fluka)	(2) ثنائي ثايوناييت الصوديوم
Toluene	(BDH)	(3) التولوين
Sodium Hydroxide	(Fluka)	(4) هيدروكسيد الصوديوم
Sulfuric Acid	(BDH)	(5) حامض الكبريتيك
Ammonium Hydroxide	(Fluka)	(6) هيدروكسيد الامونيوم
Ethanol	(BDH)	(7) الايثانول
Hydrazine	(BDH)	(8) الهيدرازين
Palladium (II) Chloride	(BDH)	(9) كلوريد البلاتين الثنائي
Hexachloroplatinic acid	(BDH)	(10) حامض سداسي كلورو بلاتين
Naphtha		(11) النفثا (58-160 م°)
Phenolphthalein	(BDH)	(12) دليل الفينولفثالين
Silver nitrate	(BDH)	(13) نترات الفضة

2.2: الأجهزة المستخدمة

1- مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

Spectrophotometry FTIR ATR, Bruker Alpha(II)

تم اجراء القياس في جامعة الموصل /كلية العلوم

2- مطياف الرنين النووي المغناطيسي (¹H NMR) Bruker BioSpin GmbH, (400 MHz)

تم اجراء القياس في تركيا

3- مفاعل الضغط المخلخل MTM CO, Germany (Autoclave)

استخدم الجهاز في كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء

4- كروماتوغرافيا الغاز (GC) (ASTM-6730, ASTM-5134) DANI

تم اجراء القياس في محافظة نينوى/ مصفى بيجي.

3.2: تحضير أوكسيد الالمنيوم من الخام الطبيعي

أخذ نموذج الخام بعد ازالة الكربونات والحديد والسيليكا غير البلورية، ووضع في بيكر سعة (500) مل وأضيف إليه (100) مل من الماء المقطر مع التسخين والرج المستمر بواسطة جهاز ميكانيكي بدرجة حرارة (70 م°)، ثم اضيف اليه (100) مل من حامض الكبريتيك المركز قطرة - قطرة لحين انتهاء الحامض ثم وضع في دورق سعة (500) مل واجري تصعيد حراري تحت مكثف عاكس لمدة ساعة واحدة ثم ترك المحلول ليبرد بدرجة حرارة المختبر وبعدها رشح باستخدام ورق ترشيع عديم الرماد رقم (24) مع الغسل بالماء المقطر عدة مرات. ثم أخذ الراشح واطبق عليه بضع قطرات من دليل الفينولفثالين وعدل بإضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم (25 %) - قطرة - قطرة مع التحريك المستمر إلى أن يصبح لون الدليل باللون الوردي الفاتح ثم سخن الخليط إلى درجة الغليان لمدة (10) دقائق ثم ترك ليستقر لمدة (15) دقيقة ورشح باستخدام ورق ترشيع عديم الرماد رقم (24) وترك ليصفى في درجة حرارة المختبر لمدة (24) ساعة ثم وضع الراشح في فرن كهربائي بدرجة حرارة (120 م°) لفترة (5) ساعات ثم نقل بورقة الترشيح إلى جفنة خزفية، و اكتملت عملية الحرق بفرن كهربائي بدرجة (600 م°) لمدة ساعتين بعدها اجري وزن النموذج الذي يمثل أوكسيد الالمنيوم (كاما- الومينا)، والشكل (1) يوضح الالومينا المحضرة. [10][11]



الشكل (1) : الالومينا المحضرة قيد الدراسة

4.2: تحضير حفاز البلاتين والبلاديوم المحملين على الالومينا

تم أخذ (25) غراماً من مسحوق كاما- الومينا المحضرة في الفقرة (7.3) في بيكر سعته (500) مل وأضيف إليه (200) مل من محلول الهيدرازين (N_2H_4) وترك لمدة (15) دقيقة ليستقر ثم بعدها تم ترشيح المحلول بورق ترشيح عديم الرماد رقم (24) ، ثم اضيف اليه (200) مل من محلول (1%) من كل من محلول كلوريد البلاديوم ($PdCl_2$) ومحلول سداسي كلورو حامض البلاتينيك (H_2PtCl_6) ببط و يرج الخليط ميكانيكاً لمدة (5) ساعات بدرجة حرارة ($30^\circ C$) ثم بعدها ترك المحلول ليستقر لمدة (12) ساعة ثم اضيف اليه الراشح (الناتج من الخطوة الاولى من ترشيح الهيدرازين مع الالومينا) مع التحريك المستمر وترك ليستقر لمدة (10) دقائق. ورشح المحلول بورق ترشيح عديم الرماد رقم (24) وغسل تكراراً بالماء المقطر لحين التخلص من ايونات الكلوريد , ويتم الكشف بواسطة نترات الفضة $AgNO_3$ ثم بعدها جفف الراسب في درجة ($120^\circ C$) ولغرض تحويل الحفاز إلى شكل حبيبات يتم وضعه في بيكر سعته (250) مل ويضاف إليه كمية من الماء المقطر، ثم يتم وضعه في محقنة خاصة مسيطر عليها للحصول على الشكل الحبيبي ، ثم يوضع على زجاج الساعة لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة المختبر وبعدها يتم تجفيفه من الماء بفرن كهربائي بدرجة ($130^\circ C$) لمدة (3) ساعات للتخلص من الماء ثم بعدها تم اجراء عملية الكلسنة في الفرن الكهربائي بدرجة ($500^\circ C$) لمدة (4) ساعات لغرض اعطاء الحفاز الصلابة وزيادة استقراره الحراري . [12][13]

5.2: اختيار ظروف التفاعل الاولى

تم اختيار ظروف المعاملة الحفازية الأولية للنفثا قيد الدراسة بدرجات حرارة تتراوح بين (150-200-250) وبنسبة حفاز 1% وزمن تفاعل ساعة واحدة.

6.2: المعالجة الحفازية التي أجريت على النفثا

تم اخذ (50) غم من النفثا ووضعت في مفاعل الضغط المخلخل سعة (300) سم³ المحكم الغلق والمصنوع من مادة الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless steel) واضيف إليها (0.5) غم (1 %) من الحفاز ($Pd - Pt/Al_2O_3$) ومن ثم وضع المفاعل في حمام رملي يحتوي بداخله على محرار لضبط درجة الحرارة ، ومن ثم سخن الرمل إلى درجة حرارة ($150^\circ C$) وبعد استقرار درجة الحرارة بحسب الزمن لمدة ساعة واحدة ، ثم أوقف التسخين ورفع المفاعل من الحمام الرملي وترك ليبرد إلى درجة حرارة المختبر ، ثم فتح الغطاء وأخذت محتوياته ، ورشحت باستخدام ورقة الترشيح لغرض فصل الحفاز عن نواتج التفاعل ثم وضعت في قناني نظيفة محكمة الغلق لغرض إجراء القياسات عليها لاحقاً , وتم تكرار العملية على النفثا بدرجات حرارية مختلفة (200-250-300 $^\circ C$).



الشكل (2) : مفاعل الضغط المخلخل المستخدم قيد الدراسة

7.2: قياس طيف الاشعة تحت الحمراء (IR)

حددت الظروف المثلى للمعاملة الحفازية استناداً الى قياس طيف الاشعة تحت الحمراء للنماذج المعاملة تحت الظروف الأولية ، إذ لوحظ حدوث تغيرات تركيبية واضحة بمكونات النفط من خلال ظهور حزم امتصاص جديدة تعود الى المركبات الاروماتية والاوليفينية خاصة عند درجة حرارة (250 م°)، واجري القياس باستخدام جهاز Bruker Alpha(II) FTIR Spectrophotometry ATR في كلية العلوم / جامعة الموصل. وفقاً للظروف الأولية تم اختيار الظروف المثلى للتفاعل كما هو مبين في الجدول (1).

الجدول (1) : تثبيت الظروف المثلى للمعاملة الحفازية للنفثا

ظروف التفاعل	القيم
درجة الحرارة	افضل درجة هي 250 م°
زمن التفاعل	تم تغير زمن التفاعل من ساعة واحدة في الظروف الأولية الى 2 و 3 ساعات ولوحظ ان افضل زمن هو (2 ساعة)
النسبة المئوية للحفاز	تم زيادة نسبة الحفاز المضافة من 1% الى 2% و 3% وتبين ان افضل نسبة هي 2%

8.2: قياس طيف الرنين الرنين النووي المغناطيسي ¹H NMR

احتسب التوزيع البروتوني وتحديد نسبة البروتونات الميثيلية والمثيلية والاروماتية للنفثا غير المعاملة والمعاملة تحت الظروف المثلى باستخدام جهاز Bruker, BioSpin, GmbH (400 MHz) في تركيا .

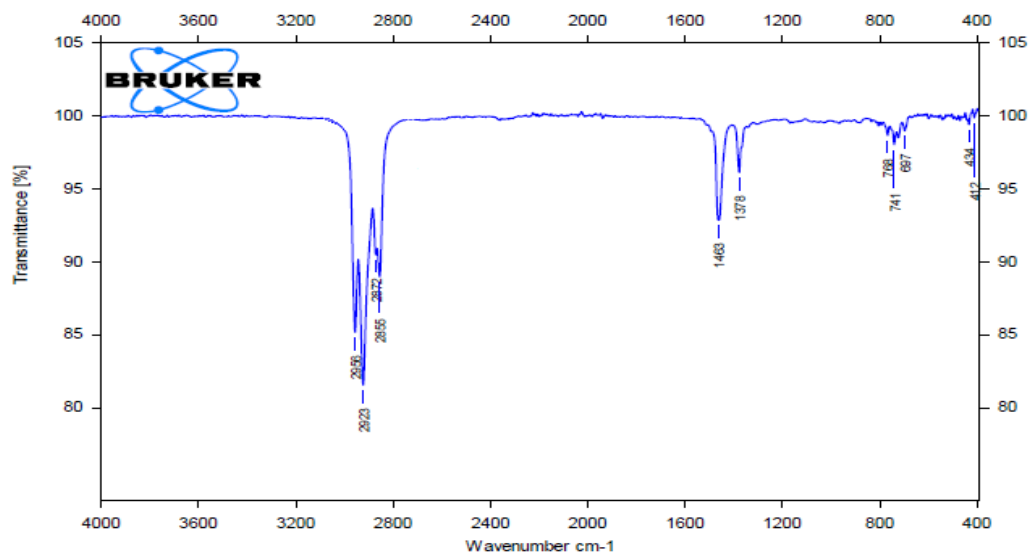
9.2: قياس كروماتوغرافيا الغاز (GC)

تم إجراء قياس كروماتوغرافيا الغاز (GC) للنفثا غير المعاملة والمعاملة تحت الظروف المثلى ، والتعرف على المكونات الرئيسية التي تسمى اختصاراً ب (PONA) وتشمل المركبات البارافينية والاوليفينية والنفتينية والاروماتية باستخدام جهاز (ASTM-6730,ASTM-5134DANI) في مصفى بيجي / محافظة نينوى .

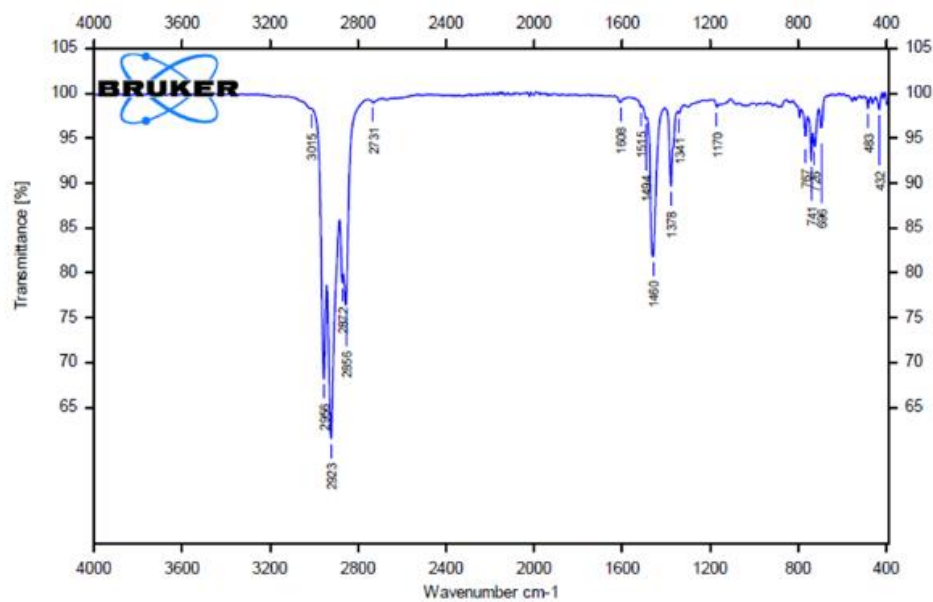
3.النتائج والمناقشة

1.3: قياس الاشعة تحت الحمراء (IR)

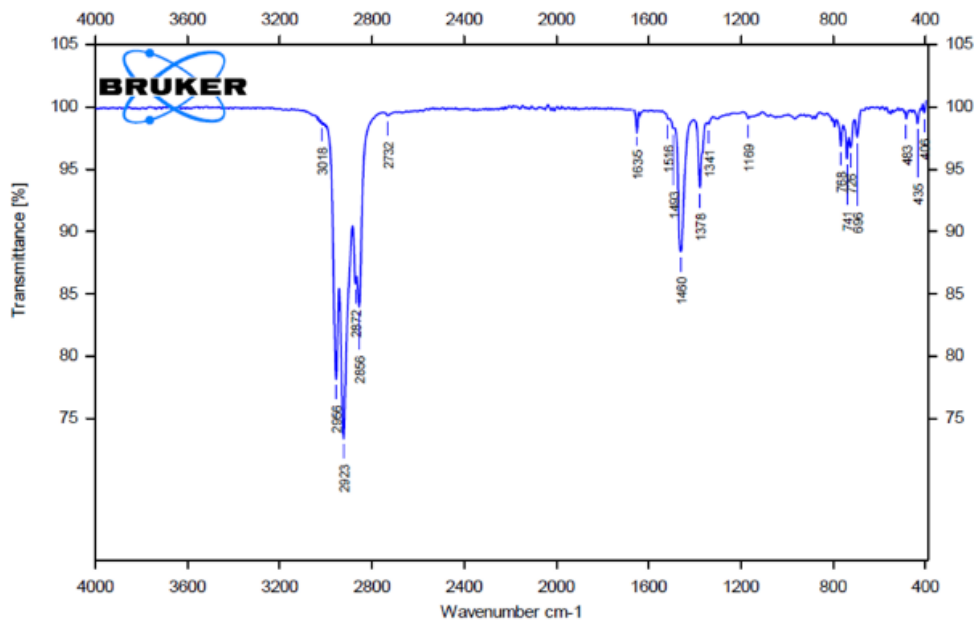
تم إجراء قياس طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) لغرض متابعة نتائج المعاملة الحفازية للنفثا وتحديد أفضل الظروف من ناحية درجة الحرارة والزمن ونسبة الحفاز وذلك بملاحظة الزيادة والنقصان أو ظهور حزم امتصاص جديدة نتيجة المعاملة الحفازية ومقارنتها مع النموذج غير المعامل ، إذ أظهرت نتائج القياس أن الظروف المثلى للمعاملة الحفازية كانت عند درجة حرارة (250 م°) وزمن (2 ساعة) ونسبة حفاز (2%). كما موضح في الاشكال (3,4,5,6,7). [14][15]



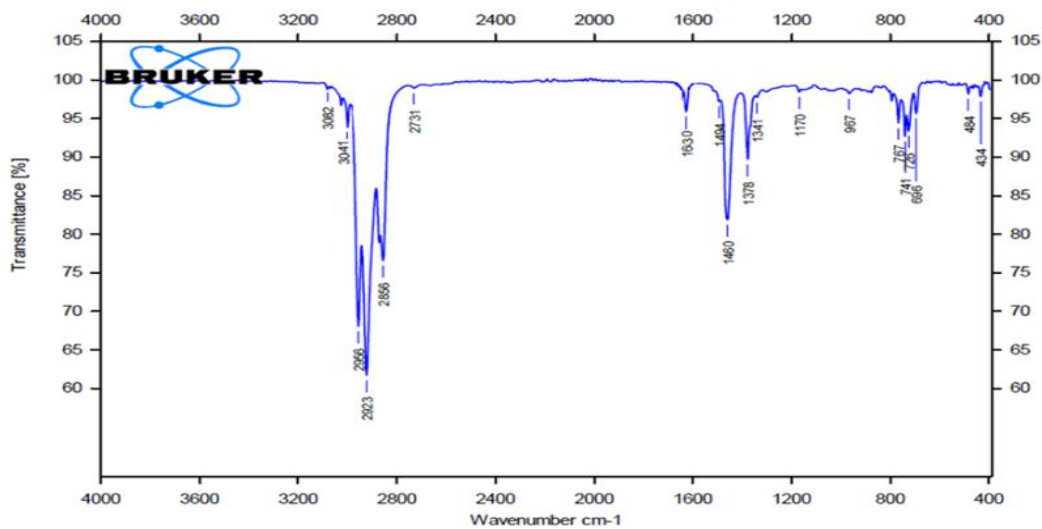
الشكل (3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للنفثا غير المعاملة



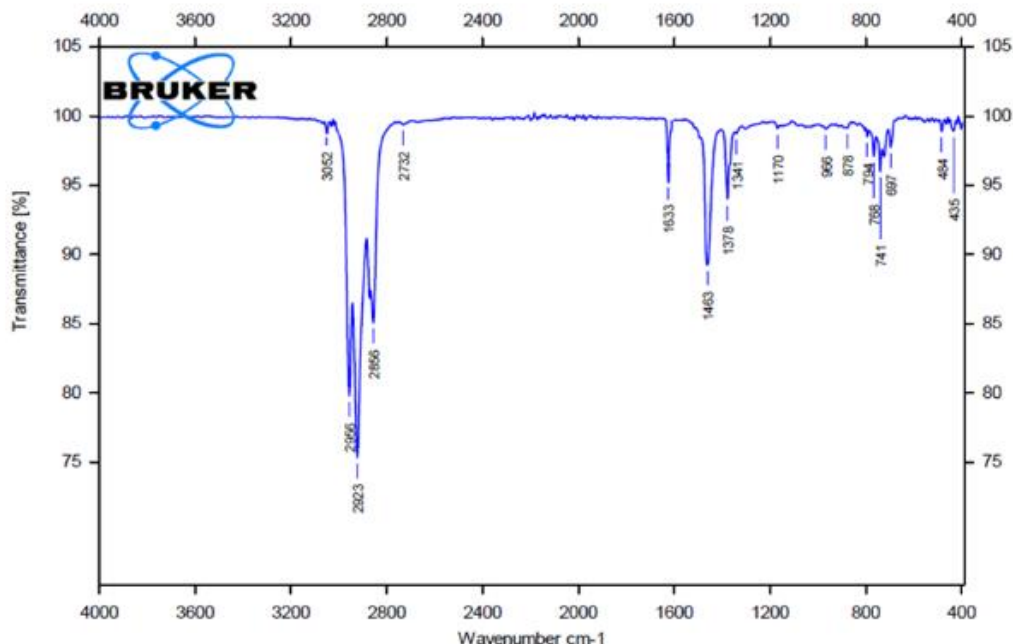
الشكل (4) : طيف الاشعة تحت الحمراء للنفثا المعاملة عند درجة 150



الشكل (5) : طيف الاشعة تحت الحمراء للنمط المعاملة عند درجة 200



الشكل (6) : طيف الاشعة تحت الحمراء للنمط المعاملة تحت الظروف المثلى بدرجة 250

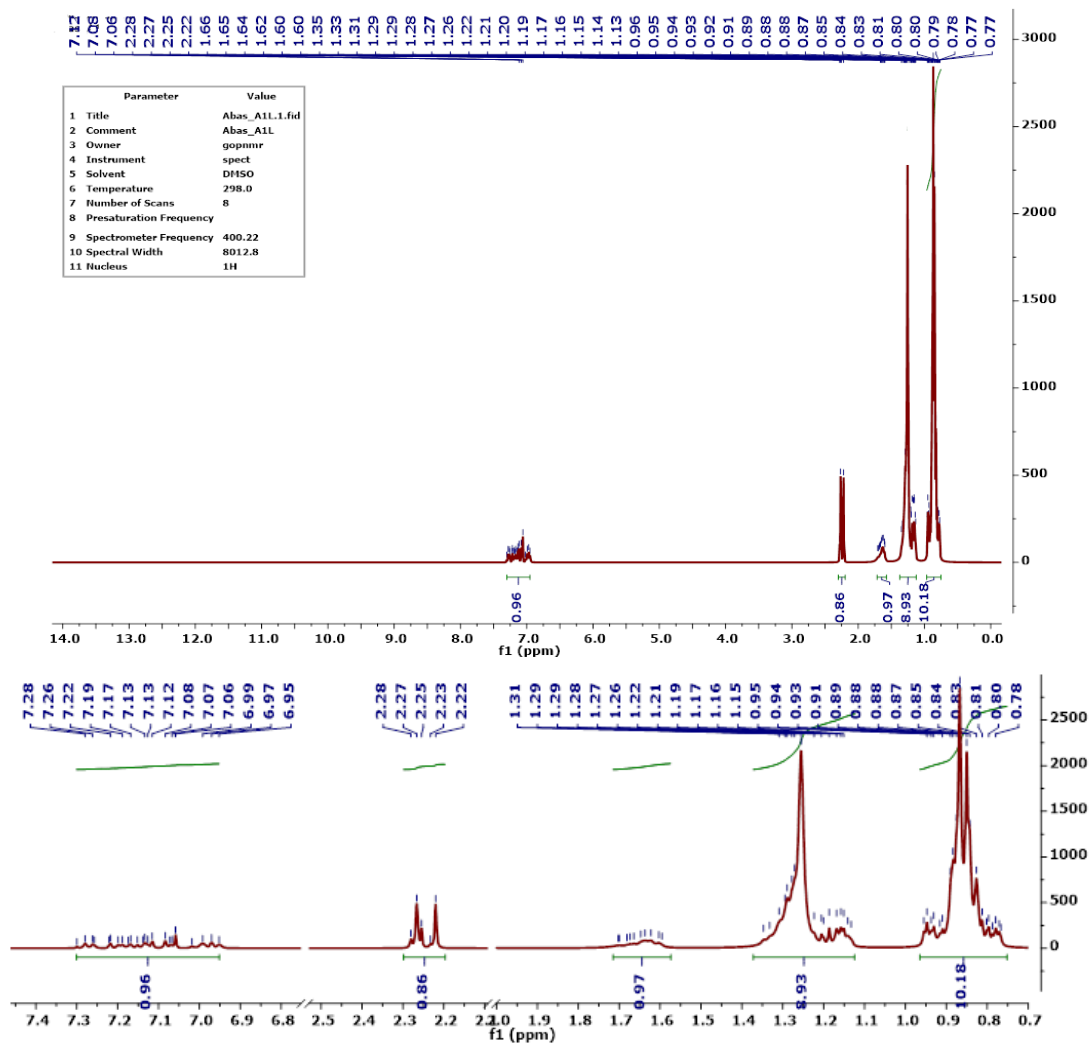


الشكل (7) : طيف الاشعة تحت الحمراء للنفثا المعاملة عند درجة 300

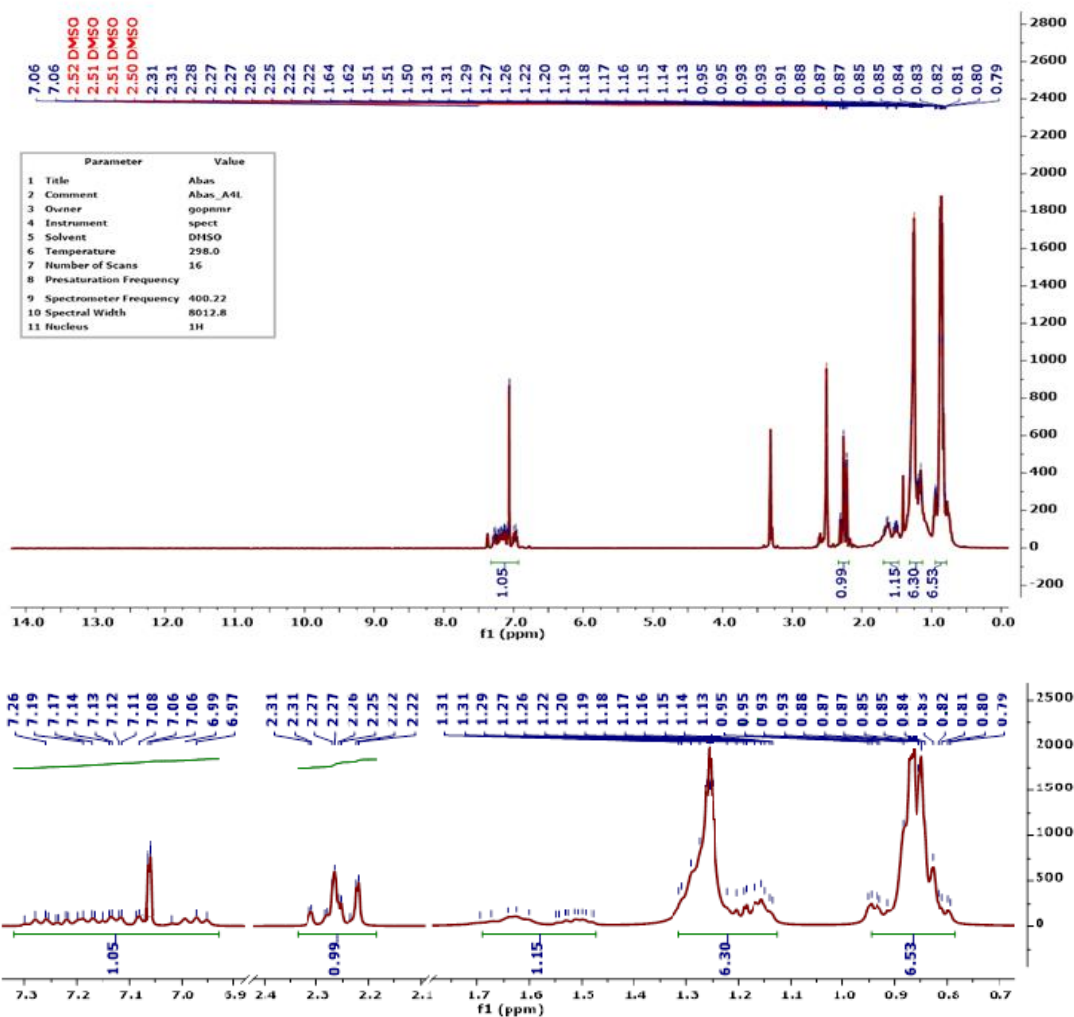
نلاحظ من الاشكال أعلاه وجود تغيرات واضحة في قيم الامتصاص دلالة على حدوث تغيرات تركيبية ناتجة عن المعاملة الحفازية وخاصة عند درجة حرارة (250 م°)، إذ لوحظ ظهور حزم في المنطقة (3100-3000) سم⁻¹، التي تعود الى مط الاصرة (C-H) الخاصة بالنظام الأروماتي، بالإضافة الى ظهور حزم امتصاص عند (726) سم⁻¹ و (741) سم⁻¹ و (767) سم⁻¹ و (967) سم⁻¹ تعود إلى ثني الاصرة (C-H) الأروماتية، وكذلك نلاحظ ظهور حزم امتصاص عند (1630 سم⁻¹) العائدة الى الاصرة (C=C) الاوليفينية مما يدل على فاعلية الحفاز العالية تجاه تفاعلات الازالة الهيدروجينية وتكوين المركبات الاروماتية.

2.3: قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H NMR)

إن الهدف من إجراء هذا القياس هو لمعرفة التغيرات الحاصلة في توزيع البروتونات ومعرفة التغيرات الهيكلية في النفثا قيد الدراسة نتيجة المعاملة الحفازية ومن هذه التغيرات هو تغير نسب البروتونات المثيلية (H_{me}) والمثيلينية (H_{my}) والنفتينية (H_n) والاروماتية (H_A) والمعوضة بموقع الفا (H_α) للنظام الاروماتي، حيث تم اجراء القياس للنفثا غير المعاملة والمعاملة تحت الظروف المثلى كما هو موضح في الاشكال (8) و (9) [16].



الشكل (8): طيف الرنين النووي المغناطيسي للنفثا غير المعاملة



الشكل (9) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للنفثا المعاملة تحت الظروف المثلى

بعد تحديد المدى لكل نوع من البروتونات وبالأستناد الى الأدبيات ، حيث ان البروتونات الاروماتية (H_A) التي تظهر بين (6.3-8.5) ppm و بروتونات ألفا بالنسبة للحلقة الاروماتية (H_α) التي تظهر بين (1.7-3.4) ppm والبروتونات النفثينية (H_n) التي تظهر بين (1.4-2.2) ppm والبروتونات الميثيلينية (H_{my}) التي تظهر بين (0.9-1.8) ppm و البروتونات الميثالية (H_{me}) التي تظهر بين (0.5-1.4) ppm [17]، إذ رسمت المنحنيات لكل نوع من البروتونات على أوراق شفافة (Trace Paper) وقصت كل حسب موقعها وتوزن، ومن مجموع أوزانها تحسب النسبة المئوية لكل نوع من البروتونات كما هو مبين في الجدول (3) .

الجدول (3) : النسب المئوية للبروتونات الهيدروكربونية للنفثا غير المعاملة والمعاملة تحت الظروف المثلى

Sample	H_A	H_α	H_n	H_{my}	H_{me}
Untreated Naphtha	8.41	7.43	2.02	35.16	46.98
Treated Naphtha	25.24	13.21	5.78	28.27	27.50

يتبين من الجدول (3) وجود زيادة في نسبة المركبات الاروماتية إذ ارتفعت من (8.41) للنفثا غير المعاملة الى (25.24) نتيجة المعاملة الحفازية، دلالة على قدرة الحفاز تجاه تفاعلات التحول التركيبي ، وأيضا نلاحظ انخفاضاً واضحاً في المركبات الميثالية والمثيلينية دلالة على احتمالية حدوث تهشم في السلاسل الهيدروكربونية نتيجة حدوث تفاعلات الحل الحفازي .

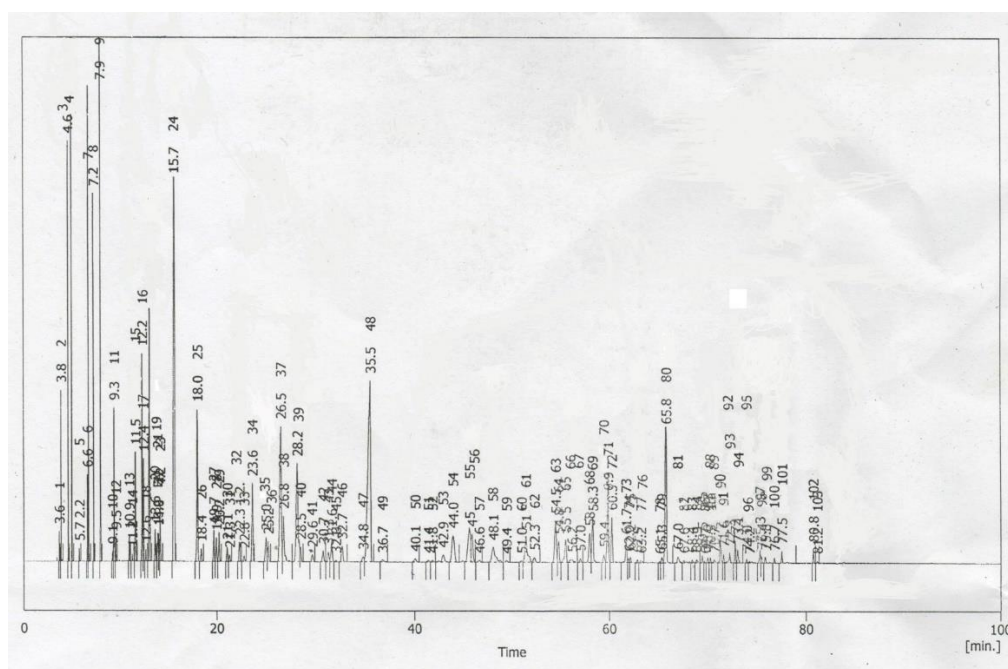
3.3: قياس كروماتوغرافيا الغاز (GC)

تم التعرف على نسبة المركبات الهيدروكربونية الرئيسية المتمثلة بالمركبات البارافينية والأوليفينية والنفتينية والأروماتية والمعروفة اختصاراً بـ (PONA) ، لمشتق النفط غير المعاملة والمعاملة تحت الظروف المثلى ومعرفة طبيعة التغيرات الحاصلة نتيجة المعاملة الحفازية كما هو مبين في الجدول (4)

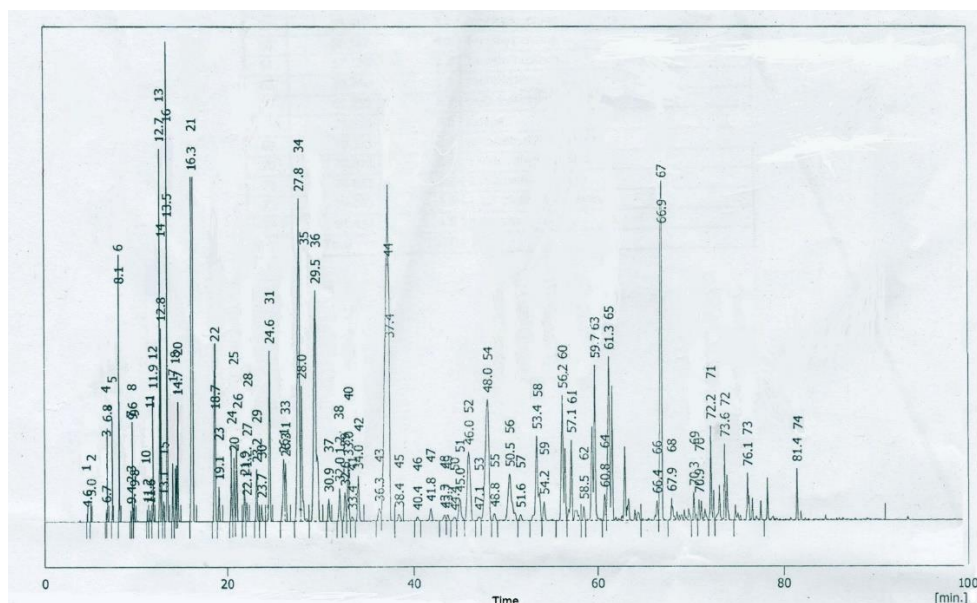
الجدول (4) : قياس كروماتوغرافيا الغاز لنموذج النفط غير المعاملة والنموذج المعامل تحت الظروف المثلى

Hydrocarbon types	Untreated Naphtha	Treated Naphtha
Paraffins	78.10	57.67
Olefins	1.66	5.32
Naphthenes	15.31	7.45
Aromatics	4.93	29.56

يتبين من الجدول (4) وجود تغيرات تركيبية واضحة لمكونات النفط ، إذ نلاحظ انخفاضاً في نسبة المركبات البارافينية مع ارتفاع في نسبة المكونات الأخرى من مركبات أوليفينية إلى أكثر من ثلاثة أضعاف ، والتي تظهر قدرة الحفاز تجاه تفاعلات الأزالة الهيدروجينية وكذلك ارتفاع كبير في نسبة المركبات الأروماتية التي بلغت ستة أضعاف تقريباً، مما كانت عليه في النفط غير المعاملة كما هو مبين في الأشكال (10) ، (11) التي توضح قياس كروماتوغرافيا الغاز للنفثا غير المعاملة والمعاملة تحت الظروف المثلى.



الشكل (10) : قياس كروماتوغرافيا الغاز للنفثا غير المعاملة



الشكل (11) : قياس كروماتوغرافيا الغاز للنفثا المعاملة تحت الظروف المثلى

4.الاستنتاجات

أظهرت نتائج الدراسة ان للحفاز المحضر القدرة على اجراء التفاعلات التحولية للمركبات الهيدروكربونية الموجودة ضمن مشتق النفثا وبحسب ظروف المعاملة الحفازية ، حيث اظهر الحفاز فعالية عالية تجاه تفاعلات التحول التركيبي وتكوين المركبات الاروماتية بدرجة حرارة 250 م° وبزمن مقداره 2 ساعة وبنسبة حفاز 2% ، في حين لوحظ زيادة قدرة الحفاز على اجراء تفاعلات الازالة الهيدروجينية وتكوين المركبات الاوليفينية مع زيادة درجة الحرارة الى 300 م° ، وكذلك لوحظ تراجع قدرة الحفاز على اجراء التفاعلات التحولية عند زيادة نسبته الى 3 % ، قد يعزى السبب الى نقصان العيوب البلورية التي يمتلكها الحفاز نتيجة ارتفاع درجة الحرارة . وهذا يتفق مع دراسة سابقة أجريت ، حيث اشتملت الدراسة على استخدام الخام ذاته لتحضير المادة الساندة للحفاز وكانت درجة الحرارة المثلى 250 م° [8]

5. الدراسات المستقبلية

- 1- استخدام خامات طينية جديدة مثل الكاولين او البنتونايت بوصفها مواداً أولية لتحضير ساند الحفاز (Support).
- 2- استخدام الحفاز المحضر في هذه الدراسة لمعالجة مشتقات نفطية أخرى مثل الكيروسين لغرض التحسين النوعي.
- 3- تحضير حفاز من النيكل والموليبدينوم على شكل سبيكة وتحمله على الالومينا لغرض استخدامه في التحسين النوعي للنفثا.
- 4- تحضير حفاز من عناصر انتقالية أخرى وتحملها على ساند الالومينا

شكر وتقدير

يشكر الباحثان عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة الموصل ورئاسة قسم العلوم في كلية التربية الأساسية لتعاونهم في انجاز متطلبات البحث .

References

1. N. B. Singh, "Clays and clay minerals in the construction industry," *Minerals*, vol. 12, no. 3, p. 301, 2022. <https://doi.org/10.3390/min12030301>
2. F. Meyer, "Availability of bauxite reserves," *Natural Resources Research*, vol. 13, pp. 161-172, 2004.
3. S. Parkash, *Petroleum fuels manufacturing handbook: including specialty products and sustainable manufacturing techniques*. McGraw-Hill Education, pp.3,13,29,49,65,81,101, 2010.
4. W. T. Rashid, "Optimization alkaline leaching of silicon element from bauxite ore," *Al-Qadisiyah Journal for Engineering Sciences*, vol. 14, no. 3, 2022.
5. G. J. Antos and A. M. Aitani, *Catalytic naphtha reforming*. Marcel dekker, pp.23,57, 2004.
6. S. Soltanali, S. R. S. Mohaddecy, M. Mashayekhi, and M. Rashidzadeh, "Catalytic upgrading of heavy naphtha to gasoline: Simultaneous operation of reforming and desulfurization in the absence of hydrogen," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 6, p. 104548, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104548>

7. S. Zahedi, M. Farsi, and M. Rahimpour, "Modeling and Optimization of Heavy Naphtha Reforming on Bifunctional Pt-Re/Al₂O₃ Catalyst," *Topics in Catalysis*, pp. 1-11, 2021.
8. W. Saeed and Q. Salim, "preparation of palladium Catalyst from bauxite ore and using for kerosene treatment," *Journal of Education and Science*, vol. 30, no. 1, pp. 126-140, 2021.
9. M. N. Akhtar, A. M. Aitani, A. C. Ummer, and H. S. Alasiri, "Review on the Catalytic Conversion of Naphtha to Aromatics: Advances and Outlook," *Energy & Fuels*, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03716>
10. M. Gougazeh, "Removal of iron and titanium contaminants from Jordanian Kaolins by using chemical leaching," *Journal of Taibah University for science*, vol. 12, no. 3, pp. 247-254, 2018. doi.org/10.1080/16583655.2018.1465714
11. M. J. plc , u.k. *The Catalyst Technical hand book* , Review of Johnson Matthey pp.5-9,2008
12. H. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Koh, S. H. Lee, and B. R. Min, "Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ -alumina: influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 280, no. 2, pp. 125-131, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.027>
13. R. Saxena and M. De, "Enhanced performance of supported Pd-Pt bimetallic catalysts prepared by modified electroless deposition for butane dehydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 610, p. 117933, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117933>
14. P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, PP,73-81, 2017.
15. B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, pp,44-49,71-75, 2004.
16. A. M. Elbaz, A. Gani, N. Hourani, A.-H. Emwas, S. M. Sarathy, and W. L. Roberts, "TG/DTG, FT-ICR mass spectrometry, and NMR spectroscopy study of heavy fuel oil," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 12, pp. 7825-7835, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01739>
17. A. M. Elbaz, A. Gani, N. Hourani, A.-H. Emwas, S. M. Sarathy, and W. L. Roberts, "TG/DTG, FT-ICR mass spectrometry, and NMR spectroscopy study of heavy fuel oil," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 12, pp. 7825-7835, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01739>

التحسين النوعي للنفثا باستخدام حفاز مختلط محضر من الخام الطبيعي

قيدار سالم جرجيس و عباس رافع قاسم

قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

الخلاصة

تدخل الحفازات في العديد من الصناعات ونظراً لارتفاع تكلفتها العالية لذلك تم التوجه في البحث الى استغلال مواد صديقة للبيئة وهي الخامات الطبيعية المتوفرة بكميات كبيرة في منطقة الصحراء الغربية من الانبار في تحضير المادة الساندة للحفاز قيد الدراسة (الالومينا) ، إذ استغل الخام بعد إجراء سلسلة من المعالجات لتحضير الالومينا بوصفها مادة سائدة للحفاز المحضر من البلاتين والبلاديوم . واستخدم الحفاز في المعاملة الحفازية للنفثا (58 - 160 م⁰) عند ظروف مختلفة من درجة حرارة وزمن للتفاعل ونسبة الحفاز المضافة ، وبعد تحديد الظروف المثلى للمعاملة الحفازية من خلال تحليل نتائج قياس الاشعة تحت الحمراء (IR) وفقاً للظروف الأولية ، إذ تبين أن أفضل ظروف المعاملة كانت عند درجة حرارة (250 م⁰) وزمن تفاعل (2 ساعة) ونسبة حفاز (2%) ، إذ أظهر الحفاز فاعلية عالية تجاه تفاعلات التحول التركيبي والأزلة الهيدروجينية ، فضلاً عن ذلك أجري قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H NMR) وكروماتوغرافيا الغاز (GC) لكل في النفثا غير المعاملة والمعاملة تحت الظروف المثلى لغرض التعرف على طبيعة التغيرات التركيبية للمركبات الهيدروكربونية المختلفة (PONA) وتقدير نسبة البروتونات الميثيلية والمثيلية والاروماتية تبعاً ، وأظهرت النتائج فاعلية الحفاز تجاه تفاعلات التحول التركيبي والإزالة الهيدروجينية من خلال تكوين المركبات الاروماتية والاوليفينية.