الملخص العربي

الحفازات المكونة من زيوليت البنتاسيل المعروف باسم ZSM-S و المحملة بفلز البلاتين تعتبر من أهم الحفازات الصناعية المستخدمة في تصنيع النافثا naphtha من أجل رفع رقمها الأوكتيني octane number و تعرف هذه الحفازات بأنها ذات الوظيفتين bifunctional ، إذا أن الزيوليت يقوم بإمداد الحفاز بالوظيفة الحامضية بينما يقوم البلاتين بوظيفة الهدرجة و نزع الهيدروجين .

و في هذه الرسالة تم القيام بتحوير كل من الزيوليت و الفلز ، فالزيوليت بنتاسيل قد تم تحويره بإزالة جزء من محتواه من الألمونيوم بالطرق الاتية:

أ) باستخدام محلول EDTA أي Ethylenediamine tetra acetic acid

ب) بتشرب حامض الهيدروفلوريك HF بنسبة ٣ ٪ بالوزن

ج) المعالجة ببخار الماء عند درجة حرارة ٥٠٠°م في وجود الأمونيا و النيتروجين

ء) المعالجة باستخدام محلول EDTA ثم بحامض HF (معالجة مزدوجة)

ه) المعالجة ببخار الماء عند ٥٠٠م ثم بحامض HF (معالجة مزدوجة)

أما فلز البلاتين فقد تم استعماله بالنسب ٠,١٥٪ ، ٠,٣٪ و٠,٦٪ وقد استعمل حامض الكلوروبلاتينيك كمصدر للبلاتين الذى تم تشربه فى الزيوليت بما يكفل له توزيعًا جيدًا ، كما اختزلت الحفازات ليصبح البلاتين فى صورته الفلزية النشيطة

و قد أجريت تفاعلات التحويل الحفزي للهكسان العادي – الذي يعتبر المكون الأكبر للنافثا الخفيفة و الذي له رقم اوكتيني منخفض ، و ذلك في مفاعل نبضي صغير Pluse micro- reactor يتصل مباشرة بجهاز تحليل كروماتوجرافيا الغازات على عمود فصل مكون من OV-101 باستعمال غاز الهيدروجين كغاز حامل Carrier gas و في نفس الوقت كأحد المتفاعلات . و تمت الدراسة عند درجات حرارة بين ٢٥٠،٥٠٠° م بحقن نبضات قدرها ١ ميكرولتر .

و قد تم تعين جميع النواتج بمفرداتها الهيدروكربونية ، و تشمل نواتج التكهير هيدروجينيا Hydrocraking و هذه تتكون من المفردات التي تبدأ من الميثان (ذرة كربون

واحدة) و حتى البنتان (خمسة ذرات كربون) ، كذلك تم تعين نواتج الأزمرة المهدرجة Hydroisomerization و التي تشمل الأزمرات :

2- Methylpentane , 3- Methylpentane , 2,3 - Dimethylbutane ,
2,2- Dimethylbutane

و لكن الأول و الثالث و قعا متلابسين لذلك استعمل الثاني و الرابع في التنسيب الى قرينهما في الأتزان الثرموديناميكي، لذلك تم تعيين نواتج تفاعلات تكوين الحركة سواء كانت اروماتية أو برافينية حلقية.

كما تم حساب نسب الميثان و الايثان في الجزء المكسرهيدروجينيا فى المنتج لمعرفة ما إذا كان التكسير يتم فى منتصف الجزىء أم فى طرفه .

وقد تم تعيين ثابت السرعة الظاهرى لتفاعل التحويل الهيدروجينى للهكسان (kK) بتطبيق معادلة الرتبة الاولى للتفاعلات الحفزية النبضية عند درجات الحرارة المختلفة ، ومنه تم حساب طاقة التنشيط Activation energy بتطبيق معادلة أرهينيوس .

و قد تم الحصول على خطوط أرهينيوس ذات استقامة واحدة و اخرى ذات استقامتين ، و بعضها تعطي طاقة تنشيط اكثر ارتفاعا في منطقة الحرارة المنخفضة ، بينما يعطى البعض الآخر طاقة تنشيط منخفضة فى منطقة الحرارة المرتفعة ، و قد تم تنسيب النوع الأول إلى حدوث إعاقة للانتشار في حبيبات الحفاز ، أما النوع الثاني فيعزي تكوين استقاميته إلى زيادة السرعة في منطقة الحرارة المرتفعة مما زاد في سرعة الانتشار .

و قد تم مقارنة عدد المواقع الحامضية (نسبيا) القوية و كذلك شدة حامضيتها في الحافزات ، بطريقة المتزاز المسبق للأمونيا الغازية على الحافزات ثم طردها حراريا في تيار من النتروجين مع رفع الحرارة رفعا مبرمجا من ٥٠ إلى ٦٠٠ °م في جهاز المسعر التفاضلي المساح differential scanning colorimeter حيث في جميع الأحوال قمتين احدهما عند منطقة الحرارة المنخفضة و التي تمثل طرد الامونيا من المواقع الحامضية الضعيفة ، بينما تظهر القمة الأخرى عند منطقة الحرارة المرتفعة والتى تمثل طرد الأمونيا من المواقع الحامضية القوية ، وتختص المواقع الحامضية القوية هذه بتحفيز التفاعلات التي تتضمنها هذه الرسالة .

كذلك تم تعيين كيفية انتشار البلاتين على اسطح الحفازات الزيوليتية المحورة و غـــير المحورة بطريقة امتزاز الهيدروجين وعلى أساس امتزاز ذرة هيدروجين علـــى كـــل ذرة مـــن ذرات البلاتين (1:1 Stoichiometry) ، وفى هذه الطريقة تم حقـــن كميـــات متتابعـــة مـــن الهيدرجين فى الحفاز حتى التشبع لحساب كمية الهيدروجين الذي تم امـــتزازه كيميائيـــا علـــى البلاتين .

و قد تم مقارنة تاثير المعالجات المختلفة و الخاصة بتغيـــير و ظيفتـــي الحفـــاز بتتبـــع الأختلافات التي تحدث لقدرة الحفاز التفاعلية . و قد استخدمت الحفازات غير المحملة بـــالبلاتين لمقارنة الحفازات المحملة بالبلاتين .

وتبين أن افضل تحوير للحفازات غير المحملة بالبلاتين يتم بواسطة معالجة الزيوليـــت الهيدروجيني بنسبة ٠٣/. من حامض الهيدروفلوريك ، والســـبب هـــو زيـــادة شـــدة المواقـــع الحامضية بالرغم من نقصان عددها النسبي – فعلى هذا الحفـــاز تتـــم اعلـــى نســـبة تحويـــل هيدروجيني للهكسان العادي على حفاز غير محمل بالبلاتين ، هذا بالأضافة الى أن أوطأ نســـبة لتكوين الميثان و الايثان (اللذان يعتبران هدراً للمنتج السائل) بالمقارنة بباقي الحفـــازات غـــير المحملة .

و بالنسبة لقدرة الحفازات المحملة بالبلاتين على انتاج ازمرات الهكسان نرى أن اقصـــى نسبة ازمرة تتم عند درجـــات حـــرارة ٣٠٠-٣٢٥ °م بنســـب ٠٦٨,٥/.، ٠٦٦,٠٠/.، ٠٦٢,٧/. على حفازات البنتاسيل غيرالمعالج والمحتوى على نســـب ٠٠,١٥/.، ٠٠,٣٠/.، ٠٠,٦٠/. مـــن البلاتين على التوالى ، اما الحفازات المكونة من البنتاسيل المعالج بال EDTA لإزالة جزء من الألمونيوم فى الشبكة البللورية Framework AL فيه والمحتوى على نفس النسب من البلاتين نجد أن نسب أزمرات الهيكسان القصوى والتى تتكون عنـــد درجـــة ٣٢٥ °م هـــى ٠٦٨,٧/.، ٠٧١,٨/.، ٠٧٠,٢/. على التوالى .

وتعتبر نسبة ٠٧١،٨/. من ازمرات الهكسان هي اعلى نسبة ازمرة تم الحصول عليـــها في هذه الدراسة و قد تمت هذه باستعمال الحفاز 0.3 % Pt / DA-H-Z