الملخص العربي

نظراً لتزايد الإحتياج إلى الزيلينات وخاصة البارازيلين الذي يعتبر مادة أساسية في صناعات متعددة وهامة منها صناعة ألياف البولي إستر وصناعة المواد البلاستيكية وبعض صناعات الأدوية، وكذلك لأن الطولوين ينتج صناعيا بكميات كبيرة (أثناء عملية الإصلاح الحفزى للنفثا) مع انخفاض سعره مقارنة بالزيلينات والبنزين ونظرا لان الطلب العالمي على الزيلينات والبنزين أعلى من الطولوين مع ارتفاع ثمنهما، لذا بنيت هذه الدراسة على أساس إنتاج الزيلينات من الطولوين من خلال عمليتين حفزيتين هما: أ- عملية ألكلة الطولوين بالميثانول، ب- عملية إعادة التناسق للطولوين باتحاد جزيئين من الطولوين معا لإنتاج جزئ زيلين وجزئ بنزين. وقد وجد أن عملية الألكلة تعطى بارازيلين بنسبة تفوق كثيراً النسبة الناتجة من عملية إعادة التناسق والتي تعطى إنتقائية لتكوين هذا المركب تفوق كثيراً الإنتقائية الناتجة من عملية الألكلة.

في هذه الدراسة تم إجراء التجارب المعملية باستخدام مفاعل ذو طبقة ثابتة مستمر التدفق، والذي تم تصميمه وإنشائه لإجراء التفاعلين السابقين عند الضغط الجوى العادي في وجود تيار مستمر من الهيدروجين كغاز خامل بمعدل 20سم^3/دقيقه. وتم دراسة التفاعلين موضوع البحث عند درجات حرارة مابين 300 و 500 درجه مئويه. بالنسبة لتفاعل الالكلة تم دراسة تأثير درجات الحرارة باستخدام نسبة جزيئية للميثانول والطولوين 2,5، وسرعة فراغية وزنيه 2,6/ساعة. أما بالنسبة لتفاعل إعادة التناسق فتم إستخدام سرعة فراغية وزنية 2/ساعة. كذلك تمت دراسة تأثير تغيير النسبة الجزيئية للميثانول والطولوين على تفاعل الكلة الطولوين بالميثانول بزيادة هذه النسبة من 1 إلى 2,5 وذلك عند 400 درجة مئويه.

تم تحضير حفازات مختلفة لدراسة العمليتين السابقين. ولقد بدأنا تحضير هذه الحفازات بالزيوليت H-ZSM-5 أو H-mordenite في صورته الصوديوميه حيث تم تحويلها إلى صورتها الامونيومية بالتبادل الايونى من محلول نترات الامونيوم، ثم تحلله حراريا إلى الصورة الحامضية (الهيدروجينية)، ومن الصورة الهيدروجينية تم تحضير الحفازات الآتية:-

1- حفازات تحتوى على فلزات منفردة هي البلاتين أو الباليديوم والتي تم تحميلها على زيوليت H-ZSM-5 بتركيزات مختلفة (0,1، 0,2 ، 0,3٪).

2- حفازات غير محملة بأية فلزات وهي عبارة عن زيوليت H-ZSM-5 بعد معالجته بحامض الهيدروفلوريك (HF) بتركيزات مختلفة (1، 2، 3، 4٪).

3- الحفازات التي تم تحضيرها في الخطوة السابقة – والتي تحتوى على زيوليت H-ZSM-5 المعالج بحامض الهيدروفلوريك (HF) بتركيزات مختلفة (1، 2، 3، 4٪) – تم إضافة فلز البلاتين لكل حفاز على حده وذلك بتركيزين مختلفين وهما 1، 3٪.

5- حفازات تحتوى على فلزين مختلفين هما البلاتين والباليديوم بتركيزين مختلفين والتي تم تحميلهما على زيوليت H-ZSM-5 غير المعالج، وكذلك المعالج بحامض الهيدروفلوريك (HF) بتركيز 3٪.

6- حفاز عبارة عن زيوليت H-ZSM-5 المعالج بحامض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز 3٪.

7- حفازات غير محملة بأية فلزات وهي عبارة عن الموردنيت المعالج بحامض الهيدروفلوريك (HF) بتركيزين مختلفين (2، 4٪).

تم إجراء التحاليل الآتية للحفازات المستخدمة:-

(أ) تعيين شدة المواقع الحامضية باستخدام طريقة الازدياد الحراري المبرمج بسرعة ثابتة للحفازات التي سبق إمتزاز الامونيا عليها في خلايا جهاز المسعر ذو المسح الحراري التفاضلي.

(ب) تعيين مساحة السطح الكلية (BET) وحجم المسام الكلى للحفاز باستخدام جهاز قياس مساحة السطح.

(ج) تعيين التغير في الوزن للحفاز الذي تم إستخدامه مع إرتفاع درجة الحرارة باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزنى (TGA) ، وذلك لتحديد نسبة الكوك المتكون.

وبصفة عامة وجد أن إضافة فلز البلاتين اوالباليديوم إلى الزيوليت H-ZSM-5 الغير معالج يزيد من الكلة الطولوين بالميثانول لإنتاج الزيلينات ووجد أن الحفازين التاليين 0.3%Pt/H-ZSM-5 و 0.3%Pd/H-ZSM-5 يعطيا أعلى انتقائية لإنتاج البارازيلين والذي يزداد عن نسبته في الخليط المحسوب ثيرموديناميكياً. ووجد أيضا أن الحفازين السابقين يعطيا اقل نسبة من ثلاثي ميثيل بنزين، كما أن إضافة هذه الفلزات تقلل من نسبة الكوك المتكون.

أما الحفازات المحتوية على زيوليت H-ZSM-5 المعالج بحامض الهيدروفلوريك (HF) فإن قدرتها التفاعلية لتحويل الطولوين تزيد عن فاعلية H-ZSM-5 غير المعالج وذلك بالنسبة لتفاعل الالكلة الطولوين بالميثانول، ووجد أن أعلى انتقائية للبارازيلين هي 40،8٪ باستخدام حفاز H-ZSM-5(3%HF) عند درجة حرارة 300 درجه مئويه.

بالنسبة لتفاعل ألكلة الطولوين بالميثانول فإنه من بين الحفازات المحتوية على 0.1%Pt/H-ZSM-5 والمعالجة بحامض الهيدروفلوريك بنسب مختلفة (1، 2، 3، 4٪) نجد أن الحفاز 0.1%Pt/H-ZSM-5(4%HF) يعطى أعلى انتقائية للبارازيلين (39٪) وذلك عند 300 درجه مئويه. وكذلك فإنه من بين الحفازات المحتوية على 0.3%Pt/H-ZSM-5 والمعالجة بحامض الهيدروفلوريك بنسب مختلفة فإننا نجد أن الحفاز 0.3%Pt/H-ZSM-5(3%HF) يعطى أعلى انتقائية للبارازيلين (41،6٪) وذلك عند 300 درجه مئوية. أيضاً وجـد أن الحفازين الآتييـن 0.3%Pt/H-ZSM-5(4%HF)و 0.3%Pt/H-ZSM-5(3%HF) يعطيا فاعليه لإنتاج ثلاثي ميثيل بنزين اقل من مثيليهما غير المحملين بالبلاتين. أما الحفازات التي تحتوى على فلزين مختلفين محملين على H-ZSM-5 غير المعالج فان إنتقائية الحفاز المحتوى على 0.2%Pt+0.1%Pd تفوق انتقائية الحفاز الذي يحتوى على 0.1%Pt+0.2%Pd للحصول على البارازيلين.

أما بالنسبة لتفاعل إعادة التناسق فان أعلى انتقائية للبارازيلين هي 78،6٪ باستخدام حفاز H-ZSM-5(4%HF). ومن الملاحظ أن انتقائية الحفازات المحتوية على زيوليت HZSM-5 المعالج بحامض الهيدروفلوريك (بنسبة 2 ، 4٪) تفوق مثيلتها على الموردنيت المعالج بحامض الهيدروفلوريك (بنسبة 2 ، 4٪) عند جميع درجات الحرارة المستخدمة.