

Preparation of Palladium Catalyst from Bauxite Ore and Using for Kerosene Treatment

Wafa Muhammad Ali Muhammad Saeed ^{*1}, Qaidar Salim Jarjis ²

^{1,2} Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Mosul, Mosul, Iraq

E-mail: ^{1*} wafam4181@gmail.com, ² qaidarsalim406@uomosul.edu.iq

(Received August 09, 2020; Accepted September 20, 2020; Available online March 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2020.127951.1103](https://doi.org/10.33899/edusj.2020.127951.1103), © 2020, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

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

Abstract

The research was aimed to used bauxite ore that has a high aluminum minerals which available in Al-Hussainiyat near al-Anbar district as a source of alumina which it used as a catalyst support after being loaded with palladium metal , The components of both bauxite ore and prepared catalyst were studied by X-ray diffraction and fluorescence as well as thermogravimetric analysis (TGA) of the prepared catalyst , After this the catalyst was used in the treatment of kerosene which is distilled at (150-260C⁰) under different conditions of the (temperature , reaction time and the ratio of catalyst) to know the optimal reaction conditions that determid by measuring the (FTIR) and chemical analysis. The optimal conditions: temperature was (250C⁰), reaction time was (2hours) and the catalyst ratio was (2%) .The catalyst appeared the ability to dehydrogenation reaction and reforming to form olefinic and aromatic compounds. The research also included the study of n-paraffins separated from kerosene samples that were treating in different temperatures (150,200,250C⁰) using (¹HNMR).The results showed the ability of the catalyst towards catalytic cracking and converting n-paraffins to iso-paraffins

Keywords: Kerosene, palladium, catalysts, alpha alumina)

تحضير حفاز من خام البوكسايت واستخدامه في المعالجة الحفازية للكيروسين

^{1*} وفاء محمد علي محمد سعيد و ² قيدار سالم جرجيس

^{2,1} قسم الكيمياء, كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة الموصل, الموصل, العراق

ملخص البحث :

يهدف البحث إلى استخدام خام البوكسايت الغني بعنصر الألمنيوم المتوفر في منطقة الحسينيات في محافظة الأنبار كمصدر للألومينا المتعادلة واستخدامها كمادة سائدة للحفاز , إذ تم تحليل خام البوكسايت باستخدام تقنيتي حيود وفلورة الأشعة السينية للتأكد من إحتواءه على عنصر الألمنيوم , وبعد تحضير حفاز البلاتيوم المحمل على الألومينا المتعادلة تم دراسته باستخدام حيود وفلورة الأشعة السينية فضلاً عن التحليل الحراري الوزني (TGA), ثم درست قدرته التحفيزية من خلال تطبيقه في معالجة الكيروسين (150-260⁰م) تحت ظروف مختلفة من درجة الحرارة وزمن التفاعل والنسبة المئوية للحفاز ومن ثم تحديد الظروف المثلى لهذه المعالجة وكانت افضل درجة حرارة (250⁰م) وزمن تفاعل (2ساعة) ونسبة حفاز (2%), ودرست النماذج المعالجة للكيروسين باستخدام تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وبعض القياسات الكيميائية المختبرية لغرض التعرف على التغيرات التركيبية لنماذج الكيروسين المعالجة , إذ أظهر الحفاز القدرة على إجراء تفاعلات الإزالة الهيدروجينية والإصلاح التركيبي لتكوين المركبات

الأوليفينية والأروماتية ، كما تضمن البحث إجراء دراسة للبارافينات المستقيمة المفصولة من الكيروسين غير المعالج والنماذج المعالجة بدرجات حرارية (150, 200, 250 م⁰) باستخدام تقنية طيف الرنين النووي المغناطيسي (HNMR¹) إذ لوحظ إنخفاض في نسبة البروتونات الميثيلية (H_{my}) وارتفاع في نسبة البروتونات الميثيلية (H_{me}) دلالة على قدرة الحفاز تجاه تفاعلات الحل الحفازي وتحول قسم من البارافينات إلى أيزومراتها المتفرعة.

الكلمات الدالة: الكيروسين ، البلاديوم ، الحفازات ، الفا ألومينا

المقدمة :

تمتلك الخامات الطينية خصائص مميزة تتمثل بالتركيب العالي المسامية والمساحة السطحية العالية لذلك تستخدم في الصناعات النفطية لغرض إزالة الأصماغ أو المواد المكونة لها من الكازولين وفي تنقية زيوت التشحيم بالإضافة الى استخدامها كحفازات في مجال التكرير النفطي بعد اجراء سلسلة من المعالجات عليها (1)

ويعد البوكسايت من الخامات الطينية المهمة لكونه يتكون من مزيج من المعادن تشكل اكاسيد الالمنيوم نسبة عالية منها فضلا عن السيليكا بنوعها البلورية وغير البلورية واكاسيد الحديد ونسب منخفضة من اكاسيد التيتانيوم والمغنسيوم والكالسيوم ومعادن طينية اخرى مثل الكاولينات.(2)

توجد رواسب البوكسايت عادة في المناطق الاستوائية او شبه الاستوائية حيث تتكون نتيجة لعمليات التعرية الجوية لصخور سيليكات الالمنيوم التي تكون بهيئة صخور (متحولة ، نارية او رسوبية) ويستخدم في مجالات واسعة مثل انتاج كبريتات الالمنيوم المائية (الشب) وفي انتاج الطابوق الحراري المستخدم في اكساء الافران ذات درجات الحرارة العالية وانتاج السمنت عالي الالومينا ، وللبوكسايت تطبيقات مهمة في الصناعة النفطية حيث يستخدم لانتاج المواد المحفزة من نوع سليكات الالمنيوم المستخدمة في مجال التكرير النفطي (3). ومن ناحية أخرى يستخدم في قصر الألوان وإزالة الشوائب من المواد الشمعية والبتروولية والزيتية ويمكن اعتماد خام البوكسايت المصدر الرئيسي لانتاج الالمنيوم حيث ان(85%) من الخام يستهلك لهذا الغرض(4).

ويعتبر الكيروسين من المشتقات المهمة وينتج من التقطير المباشر للنفط الخام و يتكون بصورة رئيسية من مركبات مشبعة تحوي على (12) ذرة كاربون أو أكثر للجزيئة الواحدة ؛ ومن إستخداماته يستخدم في صناعة المنظفات ويحتوي على البارافينات (C₁₆ -C₁₂) ويشمل أيضا نفثينات ثنائية الحلقة والهيدروكاربونات العطرية أحادية الحلقة ذات السلسلة الجانبية الطويلة مع العطريات ثنائية الحلقة والمركبتانات الحلقية فضلا عن الاحماض النفثينية و الاحماض الاليفاتية (5).

تمكن (ذنون) من اجراء عملية الحل الحفازي للكيروسين باستخدام حفاز طيني بعد إجراء سلسلة من المعالجات الفيزيائية والكيميائية على المادة الطينية, وقد أظهر الحفاز كفاءة عالية تجاه عمليات الازمرة للبارافينات المستقيمة وزيادة المحتوى الأروماتي والنفثيني للكيروسين (6).

وقام (صالح) بدراسة إمكانية زيادة العدد الأوكتاني للنفثا العراقية من خلال إمرارها في الحالة الغازية على حفاز البلاطين المحمول على الالومينا حيث أظهرت نتائج الدراسة أن للحفاز كفاءة عالية في إجراء عمليات الحل الحفازي وتحويل المركبات البارافينية المستقيمة ذات العدد الأوكتاني الواطئ إلى مركبات متفرعة وأوليفينية وأروماتية ذات عدد أوكتاني عالي (7).

وتمكن (غزال) من إجراء عملية الحل الحفازي للكيروسين العراقي باستخدام المناخل الجزيئية (5A⁰) وعند درجات حرارية تتراوح بين (400 - 600 م⁰) وأظهرت النتائج قدرة الحفاز على إنتاج الهيدروكاربونات الأوليفينية, والمتفرعة والأروماتية وبحسب درجات حرارة المعاملة (8).

وقام (عبدالله) بدراسة تحضير حفاز من البلاطين المحمول على الالومينا المتعادلة من نوع الفا في المعاملة الحفازية للكيروسين وقد أظهرت النتائج أن فاعلية الحفاز المحضر تعتمد بصورة رئيسية على درجة حرارة المعاملة ووقت التلامس مع بخار النموذج المعامل

حيث لوحظ حدوث تفاعلات الازمرة للبارافينات المستقيمة وتكوين المركبات الالوفينية في درجات الحرارة التي تتراوح بين (300-350م⁰) في حين لوحظ زيادة في نسبة المركبات الاروماتية في درجات الحرارة العالية التي تتراوح بين (400-500 م⁰).⁹⁾

واستخدم (الجبوري) خام البوكسايت في انتاج الحفاز بعد اجراء بعض العمليات التكميلية على المادة الخام والحصول على زيولايت حيث تم استخدام الحفاز في معالجة الكيروسين وقد اظهرت النتائج ان للحفاز المحضر القدرة على احداث تغيرات في محتوى البارافينات المستقيمة وخاصة في درجات الحرارة العالية مما يدل على حصول عمليات الازمرة وقد حدثت تغيرات في المحتوى الاروماتي والالوفيني بسبب حدوث عمليات إزالة هيدروجينية وإصلاح تركيبتي⁽¹⁰⁾.
يهدف البحث الحالي الى تحضير حفاز منخفض الكلفة من خلال استغلال اطيان البوكسايت الطبيعية والمتوفرة بكميات كبيرة في المناطق الغربية من العراق كمصدر للالومينا المتعادلة المستخدمة بوصفها مادة سائدة لحفاز البلاديوم واستخدام الحفاز المحضر في المعالجة الحفازية للكيروسين

الجزء العملي :

1- تهيئة النموذج المستخدم في الدراسة⁽¹¹⁾ Preparation of the Sample for Study

تم أخذ وزن معين من خام البوكسايت المتواجد في منطقة الحسينيات بمحافظة الانبار ويطحن بهاون يدوي ثم يغربل باستخدام منخل حجمه (200mesh) يتم إضافة الايثانول اثناء الطحن لمنع تأثر التراكيب البلورية في النموذج المستخدم بالحرارة الناتجة من عملية الطحن.

2- تحضير حفاز الفا الومينا من خام البوكسايت^(12 - 13)

Preparation of Catalyst alpha alumina from Bauxite Ore

يوزن (50) غرام من خام البوكسايت بعد ازالة الكربونات والسيليكا غير البلورية (تم إزالة الكربونات عن طريق التصعيد الحراري مع حامض الهيدروكلوريك بتركيز 10% في حين تم إزالة السيليكا غير البلورية بعملية التصعيد الحراري مع محلول (0.5) مولاري هيدروكسيد الصوديوم) ويوضع في دورق حجمه (250) مل ويضاف اليه (100) مل من محلول (4%) ثنائي ثايونيت الصوديوم (Na₂S₂O₄) ويجرى التصعيد الحراري لمدة ثلاث ساعات باستخدام مكثف عاكس، ثم يبرد الدورق إلى درجة حرارة الغرفة ثم يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر ويعامل مع (50) مل حامض الهيدروكلوريك (0.05N) ثم تجري عملية التصعيد الحراري لمدة (4) ساعات بواسطة مكثف عاكس ويترك الدورق ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم يرشح الراسب و يغسل بالماء المقطر ويجفف في فرن كهربائي بدرجة حرارية (120م⁰) لمدة (5) ساعات ثم يبرد بدرجة حرارة الغرفة بعدها يضاف إليه (75) مل من ثنائي كبريتيد الكربون (CS₂) على شكل دفعات مع الرج المستمر لمدة ساعة بعدها يرشح و يجفف الراسب في فرن كهربائي بدرجة حرارة (120م⁰) لمدة (3) ساعات ثم ينقل الى بيكر سعة (250) مل ويضاف اليه (50) مل من حامض الكبريتيك المركز قطرة - قطرة ويرج الخليط ميكانيكياً مع استخدام مكثف عاكس لمدة (4) ساعات بدرجة (110م⁰) ثم يترك ليستقر لمدة (24) ساعة ويرشح المحلول باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ثم يؤخذ الراشح ويضاف اليه بضع قطرات من دليل الفينولفتالين ويعادل المحلول باستخدام هيدروكسيد الأمونيوم (25%) قطرة - قطرة مع التحريك المستمر الى ان يصبح لون الدليل بالون الوردي الفاتح ويسخن الخليط إلى درجة الغليان لمدة (5) دقائق ثم يترك الراسب لمدة (15) دقيقة ليستقر ويرشح بواسطة ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ثم يجفف في فرن كهربائي بدرجة حرارة (120م⁰) لمدة (3) ساعات ثم ينقل بورقة الترشيح إلى جفنة خزفية و تحرق على مصباح بنزن و يتم إكمال عملية الحرق بفرن كهربائي بدرجة (700م⁰) لمدة (2) ساعة ثم يوزن النموذج الذي يمثل أوكسيد الالمنيوم من نوع الفا (الالومينا).

3- تحميل حفاز البلاديوم المحمل على الفا ألومينا (14-15)

Preparation of catalyst pd on α -Al₂O₃

يؤخذ (25) غرام من الألومينا المحضرة من الفقرة السابقة في دورق دائري سعته (500) مل ويضاف إليه (1) غرام من محلول كلوريد البلاديوم PdCl₂ المذاب في (80) مل من الماء المقطر ويرج الخليط ميكانيكياً لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة (35م⁰) وبعدها يضاف إليه (1) مولاري من محلول كربونات الصوديوم Na₂CO₃ قطرة - قطرة مع التحريك المستمر لحين وصول الدالة الهيدروجينية (PH) للمحلول إلى (10.5) وبعدها يترك لمدة ساعة ثم يرشح ويغسل بالماء المقطر و هيدروكسيد الامونيوم الساخن لحين التخلص من الكلوريد , ويتم الكشف عن الكلوريد بواسطة نترات الفضة AgNO₃ ثم يجفف بدرجة (120م⁰) ولغرض تحويل الحفاز إلى حبيبات يتم نقله إلى بيكر سعته (250) مل ويضاف إليه كمية مناسبة من الماء المقطر وبعدها ينقل إلى محقنة مناسبة مسيطر عليها للحصول على الشكل الحبيبي ومن ثم يترك على زجاج الساعة لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة المختبر وبعدها يجفف بفرن كهربائي بدرجة (130م⁰) لمدة (3) ساعات للتخلص من الماء و تجرى عملية الكلسنة في الفرن بدرجة (600 م⁰) لمدة (5) ساعات لغرض إكساب الحفاز الصلابة وزيادة استقراره الحراري .

4- التحليل الحراري الوزني : Gravimetric analysis (TGA)

تم إجراء التحليل الحراري الوزني للحفاز المحضر باستخدام جهاز (METTLER TOLEDO) في جامعة الموصل - كلية التربية الأساسية قسم العلوم.

5- قياس حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction

لغرض التعرف على أنماط حيود التركيب البلوري وتقدير النسبة المئوية للعناصر المختلفة لكل من خام البوكسايت والحفاز المحضر تم إجراء قياس تشتت الطاقة بالأشعة السينية في جامعة طهران - جمهورية إيران الإسلامية .

6- قياس الأشعة السينية المتفلورة X-ray Fluorescence

بعد التعرف على أنماط الحيود للعناصر المختلفة لخام البوكسايت والحفاز تم تقدير نسبة هذه العناصر بهيئتها الأوكسيدية من خلال قياس فلورة الأشعة السينية وتم إجراء القياس في جامعة طهران - جمهورية إيران الإسلامية .

7- المعالجات الحفازية التي أجريت على الكيروسين

Catalytic treatments carried out on kerosene

نضع (50) مل من الكيروسين في مفاعل الأوتوكليف المحكم الغلق والمصنوع من مادة الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless steel) وبعدها يضاف (0.5) غم (1 %) من الحفاز ومن ثم يوضع مفاعل الأوتوكليف في حمام رملي يحتوي على محرار لضبط درجة الحرارة ومن ثم يسخن الرمل إلى درجة حرارة (150م⁰) وبعد إستقرار درجة الحرارة يحسب الزمن لمدة ساعة واحدة ثم نوقف عملية التسخين ويرفع المفاعل من الحمام الرملي ويترك ليبرد إلى درجة حرارة المختبر ثم يفتح ويؤخذ محتوياته ومن ثم يرشح باستخدام ورقة الترشيح لغرض فصل الحفاز عن نواتج التفاعل التي يتم تحويلها إلى قناني خاصة لغرض دراستها فيما بعد ويجرى تكرار هذه العملية بدرجات حرارية مختلفة (200-250-300م⁰)

8- تحديد الظروف المثلى للمعاملة الحفازية

بعد تحليل النماذج الناتجة من المعاملة الحفازية طيفياً وكيميائياً تبين أن أفضل درجة حرارة كانت عند (250م⁰) حيث تم تشبيتها وتغيير زمن التفاعل إلى (2 ساعة) ونسبة حفاز (2%) وزنا للتعرف على نوع التغيرات تحت الظروف الجديدة .

9- الدراسات التي أجريت على الكيروسين (الام) والمعامل حفازيا :

أ- فصل البارافينات المستقيمة باستخدام معقدات اليوريا⁽¹⁶⁾

يؤخذ (20) غم من اليوريا في دورق مخروطي سعته (250 سم³) بعدها يضاف إليها (1.5 سم³) من الميثانول المطلق ثم يرج لفترة (15 دقيقة) مع تسخين هادئ إلى حد ذوبان اليوريا , ثم يضاف إلى الدورق (15 غم) من النموذج المعالج ويسد بسداد محكم ثم يوضع في جهاز الرج الميكانيكي لمدة (55) دقيقة بدرجة (40م⁰) حيث يظهر معقد اليوريا مع البارافينات على شكل مادة هلامية بيضاء اللون ويترك المعقد ليستقر لمدة (15) دقيقة في ماء بارد ثم يرشح باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ثم يغسل المعقد المتكون جيدا بالميثانول المطلق البارد ثم يترك ليحجف على ورقة الترشيح بدرجة حرارة المختبر لمدة (24) ساعة ثم يفكك المعقد المتكون بإضافة (30 سم³) من الماء المقطر ثم يرج مع التسخين عند درجة حرارة (60-70م⁰) لحين إختفاء أية مادة صلبة وزوال التعكر ثم ينقل الخليط إلى قمع فصل حيث تهمل الطبقة المائية وتؤخذ الطبقة العضوية التي تمثل البارافينات المستقيمة وتجفف بإضافة كلوريد الكالسيوم اللامائي وتوزن وتحسب نسبتها المؤية.

ب- تقدير نسبة المركبات الاروماتية والاوليفينية باستخدام حامض الكبريتيك المركز⁽¹⁷⁾

يؤخذ (10) غم من النموذج المعالج في دورق سعة (50 سم³) ثم يضاف إليه (10 غم) من حامض الكبريتيك المركز قطرة - قطرة عند درجة (55 م⁰) في حمام مائي وبعد الانتهاء من الاضافة يرج المحلول لمدة (55) دقيقة عند درجة الحرارة نفسها بعدها يبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم ينقل إلى قمع فصل نلاحظ تكون طبقتين أحدهما بلون أحمر مائل إلى البني تمثل المركبات الاروماتية المسلفنة والآخرى عديمة اللون تمثل بقية المركبات الهيدروكربونية التي لا تتفاعل مع الحامض ويتم أخذ الطبقة الغير الاروماتية وتغسل بالماء المقطر غسلا جيدا وتجفف بواسطة كلوريد الكالسيوم اللامائي ثم يحسب وزنها ومن فرق الوزنين يتم حساب المحتوى الاروماتي للنموذج المعامل بدرجات حرارية مختلفة .

ج- قياس طيف الاشعة تحت الحمراء

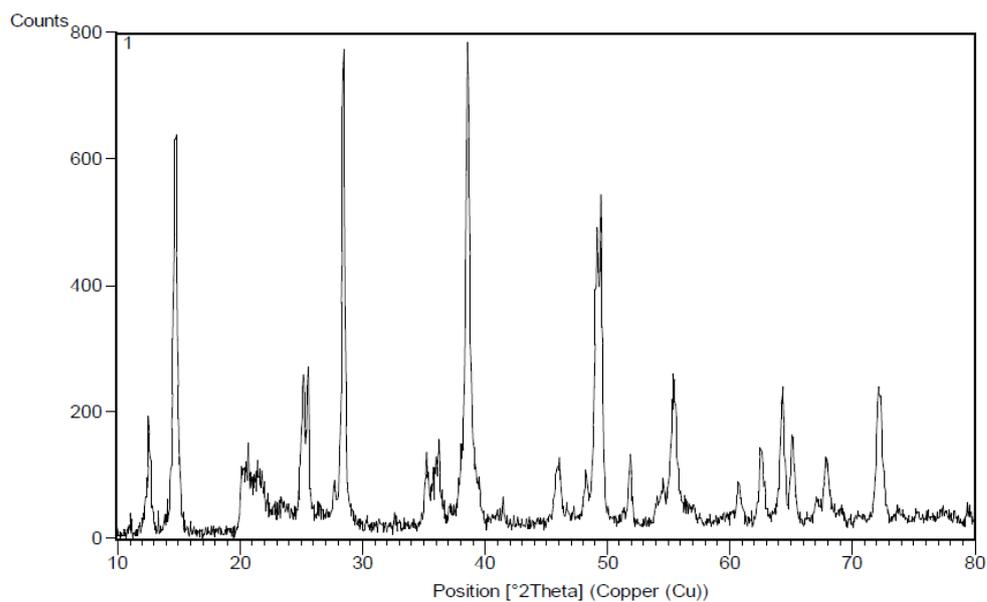
تم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء لغرض التعرف على طبيعة التغيرات التركيبية للكيروسين بعد إجراء المعاملة الحفازية وتم القياس باستخدام جهاز من نوع FT-IR 27 BRUCKER

د- قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي¹HNMR

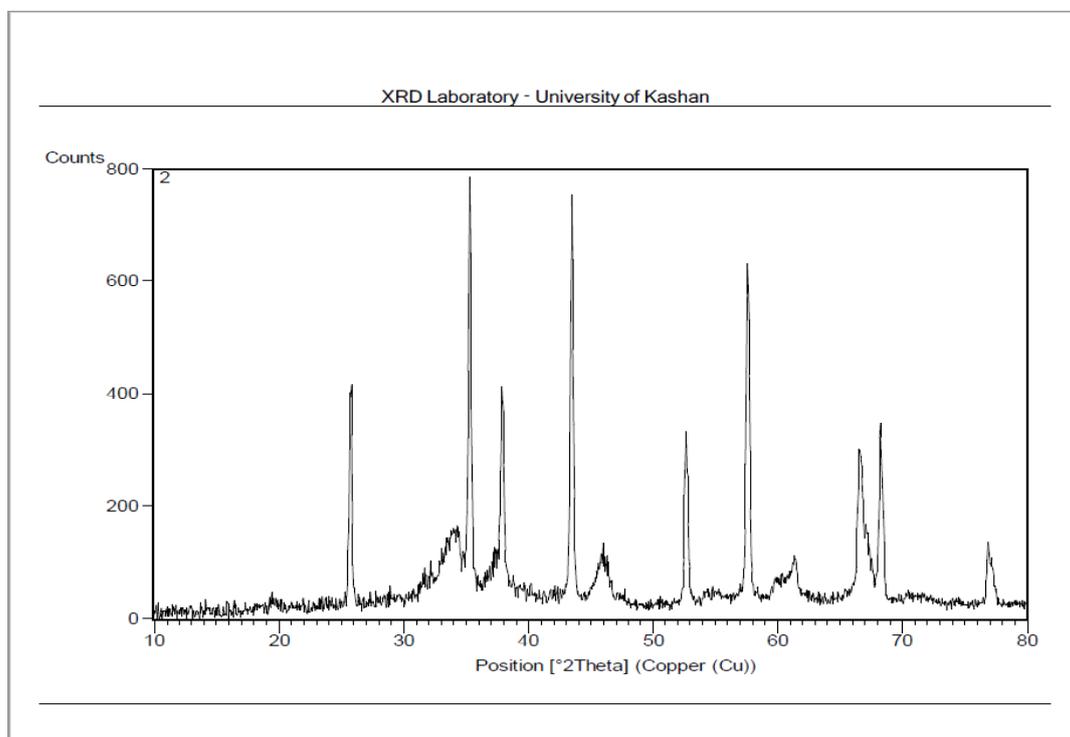
تم استخدام تقنية الرنين النووي المغناطيسي لغرض حساب التوزيع البروتوني والكربوني للبارافينات المستقيمة المفصولة من الكيروسين (الام) والمعامل بدرجات حرارية مختلفة وتم إجراء القياس في جامعة Karatekin في تركيا باستخدام جهاز 600MHz of Agilent brand

النتائج والمناقشة :

تؤدي الحفازات دورا مهما في انتاج المواد الاساسية في الصناعات البتروكيمياوية وكذلك دورها الهام في عمليات التكرير النفطي مما ادى إلى زيادة الطلب عليها وارتفاع اسعارها وبهذه الدراسة استعمل خام البوكسايت الذي يعد من الخامات الطبيعية المتوفرة بكميات كبيرة في المناطق الغربية من العراق والذي يمتاز بكونه غنيا بمعادن الالمنيوم ولذلك أستخدم كمصدر للحصول على الالومينا التي عوملت حراريا بواسطة فرن كهربائي إلى درجة (700م⁰) لغرض تحويلها إلى ألومينا متعادلة التي تمتاز بالاستقرار الحراري ثم أستخدمت كمادة سائدة للحفاز بعد تحميلها بمعادن البلاديوم وقد تم دراسة الخام والحفاز باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية لغرض التعرف على نوع المعادن الطينية وغير الطينية وذلك من خلال شدة أنماط الحيود لكل معدن وكما موضح في الاشكال (1) و (2) والجدول (1) و (2).



الشكل (1): يوضح أنماط حيود الاشعة السينية للخام



الشكل (2): حيود الاشعة السينية (XRD) للحفاز

ويمكن توضيح قيم المسافات الذرية (d-spacing) والزوايا (2θ) بالجدول (1)

الجدول(1): قيم المسافات الذرية (d-spacing) والزوايا (2θ) للمعادن التي ظهرت في حيود الأشعة السينية لخام البوكسيت.

minerals	2θ	d-spacing	Peak Intensity	I/I ₁
Boehmite	14.7	6.013	635.1	81.39
	28.4	3.137	780.8	100
	38.5	2.334	773.3	99.10
	49	1.856	383.9	49.20
Gibbsite	20.1	4.405	98.2	12.60
	36.2	2.478	121.3	15.55
Kaolinite	12.6	7.022	139.3	17.86
	21.6	4.113	66.1	8.47
	25.1	3.540	221.3	28.36
	45.9	1.973	84.5	10.83
	51.8	1.762	110.1	14.12
Quartz	55.3	1.659	219.4	28.12
	67.8	1.380	83.4	10.69
Calcite	60.7	1.524	59.7	7.66
	64.3	1.448	215.8	27.67
	65.1	1.432	122.1	15.66
Hematite	49.4	1.841	502.5	64.40
	62.5	1.485	113.7	14.57
	72	1.309	182.9	23.44

حيث نلاحظ من الشكل (1) والجدول (1) أن خام البوكسيت قيد الدراسة يتكون بصورة رئيسه من أكاسيد الألمنيوم المائية وهي البوهمايت والجيبسايت فضلا عن الكاؤولينات والهيميتات والكالسايت وهذا يتوافق مع نتائج التحليل الكيميائي التي أجريت على الخام ذاته في دراسات سابقة⁽¹³⁾ مما يؤكد احتوائه على نسبة عالية من الألمنيوم بهيئته الأوكسيدية.

وعند قياس حيود الأشعة السينية للحفاز المحضر والمتكون من البلاديوم المحمول على الألومينا المتعادلة من نوع الفا (Al_2O_3 - α) المحضر من خام البوكسيت لوحظ وجود تطابق تام مع النموذج القياسي من خلال انماط الحيود وقيم المسافات الذرية (d-spacing) والزوايا (2θ) لكل منها مع ظهور حزم ضعيفة تعود للبلاديوم بهيئته الأوكسيدية عند قيم (2θ) على النحو التالي (68.1,54.8,40.1,34.7) وكما مبين في الشكل (2)

الجدول(2): قيم المسافات الذرية (d-spacing) والزوايا(2θ) للحفاز المتكون من الألومينا المتعادلة ومقارنتها مع النموذج القياسي .

Standard Alumina From Literatures (20)	Prepared Alumina From X- ray Chart (20)	d-spacing (Å)	I/I ₁
43.29	43.29	2.09	100
35.16	35.29	2.55	99
57.60	57.59	1.60	82.7
25.59	25.73	3.48	52.2
37.96	37.91	2.37	46.8
68.48	68.39	1.37	43.8
52.59	52.60	1.73	39.8
66.82	66.76	1.40	30.3
76.88	76.86	1.23	15.1

قياس فلورة الاشعة السينية لكل من خام البوكسائيت والحفاز المحضر

Measurement of X- ray Fluorescence for Bauxite ore and Catalytic prepared

بعد التعرف على النسب المئوية للمعادن المكونة لخام البوكسائيت والحفاز بطريقة تشتت الطاقة بالاشعة السينية (EXD) تم تقدير نسب هذه العناصر بهيئتها الاوكسيدية من خلال قياس فلورة الاشعة السينية (XRF) لكل من خام البوكسائيت والحفاز وكما مبين في الجداول (3) و (4)

الجدول (3): النسب المئوية للعناصر الموجودة في خام البوكسائيت بهيئتها الاوكسيدية عن طريق قياس فلورة الاشعة السينية .

Oxides	Wt (%)
Al ₂ O ₃	59.29
SiO ₂	23.18
TiO ₂	8.35
Fe ₂ O ₃	2.22
CaO	0.6
MgO	0.76
Na ₂ O	0.54

نلاحظ من الجدول (3) إحتواء خام البوكسائيت على نسبة عالية من أكاسيد الالمنيوم والسليكون مما يدل على تكونه بصورة رئيسية من البوهمايت والجبسائيت والكاؤولينات والكوارترز وهذا يتفق مع قياس تشتت الطاقة بالاشعة السينية (EDX) كذلك تم إجراء نفس القياس على الحفاز المحضر من خام البوكسائيت وكما مبين في الجدول (4)

الجدول (4): النسب المئوية للعناصر الموجودة في الحفاز المحضر بهيئتها الاوكسيدية عن طريق قياس فلورة الاشعة السينية

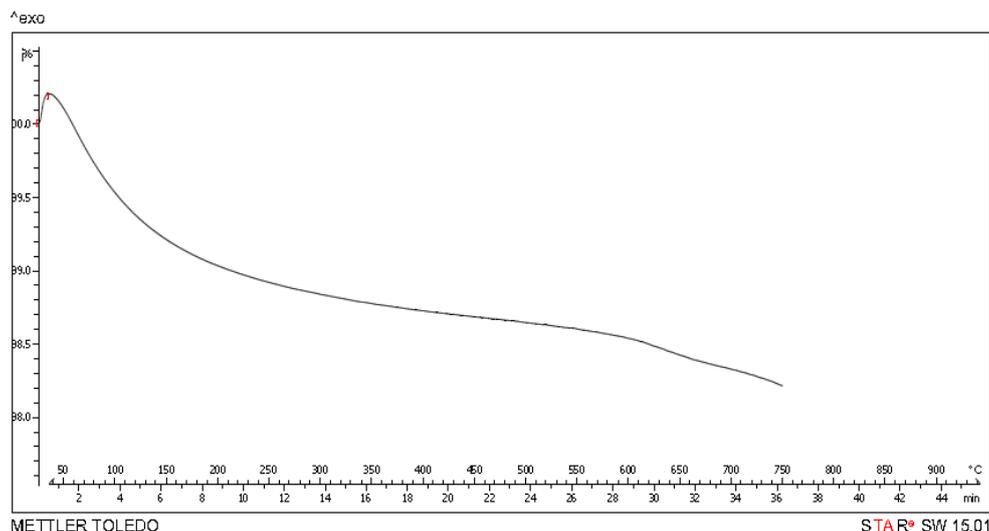
Oxides	Wt (%)
Al ₂ O ₃	85.93
SiO ₂	1.16
TiO ₂	0.48
Fe ₂ O ₃	1.38
CaO	4.34
MgO	0.39
Na ₂ O	0.55
PdO	0.99

حيث نلاحظ من الجدول (4) إرتفاع في نسبة أوكسيد الالمنيوم نسبة (26.6%) مع إنخفاض واضح في نسبة (السليكا) بنسبة (22%) والتي تؤثر سلبا على جودة الحفاز وقدرته التحفيزية وهذا يتوافق مع قياس تشتت الطاقة بالاشعة السينية (EDX) التحليل الوزني الحراري للحفاز المحضر: (18)

تم اجراء قياس التحليل الحراري الوزني للحفاز المحضر لغرض معرفة مدى استقراره الحراري عند تعرضه لدرجات حرارة مختلفة حيث تم وزن كمية معلومة من النموذج في جفنة خزفية خاصة بجهاز التحليل وسخنه الى درجة (700 م°) بمقدار زيادة (100م°) لكل قراءة وكما مبين في الجدول (5)

الجدول (5): نتائج التحليل الحراري الوزني للحفاز المحضر

Temperature	Lossin Weight %
0	0.00
100	0.47
200	0.94
300	1.15
400	1.3
500	1.4
600	1.46
700	1.46



الشكل (3): منحني التحليل الحراري الوزني للحفاز المحضر

في الجدول (5) والشكل (3) لوحظ أن الحفاز عند درجة حرارة (100م⁰) يفقد من وزنه (0.47 %) بسبب فقدان جزيئات الماء الممتزة على سطح الحفاز .

ويفقد الحفاز من وزنه (0.94%) عند استمرار التسخين إلى درجة حرارة (205م⁰) وذلك بسبب فقدان جزيئات الماء الواقعة داخل القنوات الداخلية للحفاز وعند إستمرار التسخين إلى درجة حرارة (500م⁰) فإن الحفاز يفقد (1.4%) من وزنه وذلك بسبب فقدان مجاميع الهيدروكسيل الموجودة ضمن تركيب الحفاز ويلاحظ استقراره الحراري الى درجة حرارة (700م⁰)

تحديد الظروف الملائمة للمعاملة الحفازية :

تم تحديد الظروف الاولية للمعاملة الحفازية للكيروسين بإستخدام نسبة (1%) وزنا من الحفاز ولمدة ساعة واحدة وبدرجات حرارية تتراوح ما بين (150-300م⁰) وكما مبين في الجدول (6)

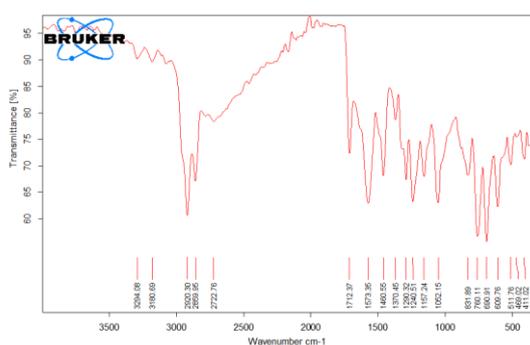
الجدول (6): الظروف والنتائج الاولية للمعاملة الحفازية للكيروسين

Sample	Temp °C	Reaction Tim (hrs.)	Catalyst Ratio(%)	n-Paraffin (%)	Aromatic +Olefin%	Other* Comp.	Density gm/cm ³	Refractive Index
Kerosene الام	39.5	15.4	45.1	0.786	1.409
	150	1	1	36.5	19.2	44.3	0.788	1.408
	200	1	1	34.1	22.8	43.1	0.791	1.412
	250	1	1	26.4	31.6	42	0.833	1.416
	300	1	1	31.9	11.5	56.6	0.782	1.406

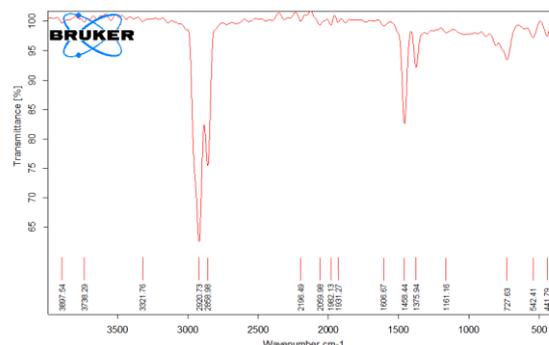
*المركبات البارافينية المتفرعة والنفثينية

نلاحظ من الجدول (6) إنخفاض في نسبة البارافينات المستقيمة مع ارتفاع ملحوظ في نسبة المركبات الأروماتية والأوليفينية بالخاص عند درجة حرارة (250م⁰) مما يدل على أن الحفاز يؤدي تفاعلات الحل الحفازي والإزالة الهيدروجينية والإصلاح التركيبي بكفاءة عالية عند هذه الدرجة وفيما يتعلق بالمركبات البارافينية المتفرعة والنفتينية فكانت أعلى نسبة لها عند درجة (300م⁰) دلالة على حدوث تفاعلات التحولق والأزمنة .

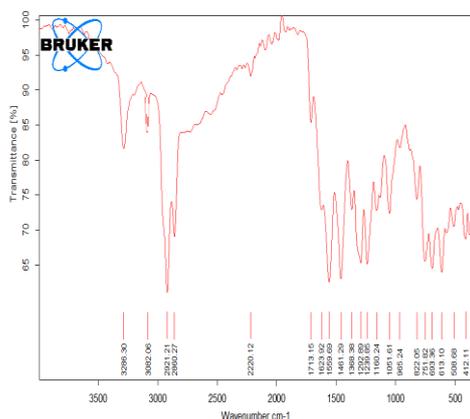
وعند قياس طيف الأشعة تحت الحمراء لوحظ وجود تغيرات واضحة في قيم الامتصاص وبالأخص في درجة (250 م⁰) حيث ظهرت حزم في المنطقة (3000-3100سم⁻¹) التي تعود إلى مط الأصرة C-H الأروماتية فضلا عن ظهور حزم إمتصاص عند (693 , 822, 751 سم⁻¹) العائدة إلى ثني الأصرة C-H الأروماتية وكذلك لوحظ ظهور حزمة إمتصاص عند (1559 سم⁻¹) العائدة إلى C=C للنظام الأروماتي وظهور حزم إمتصاص عند (1461-1623) سم⁻¹ دلالة على حصول عمليات الإزالة الهيدروجينية وتكوين الأوليفينات .



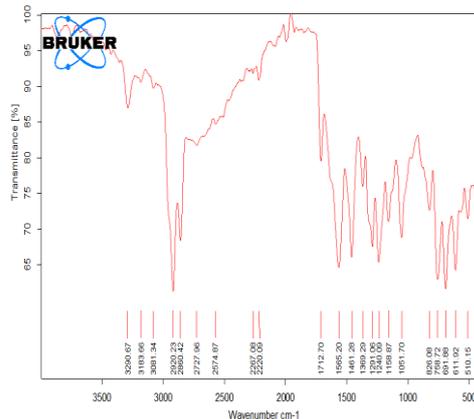
الشكل (5): طيف IR للكروسيين المعامل عند (150م⁰)



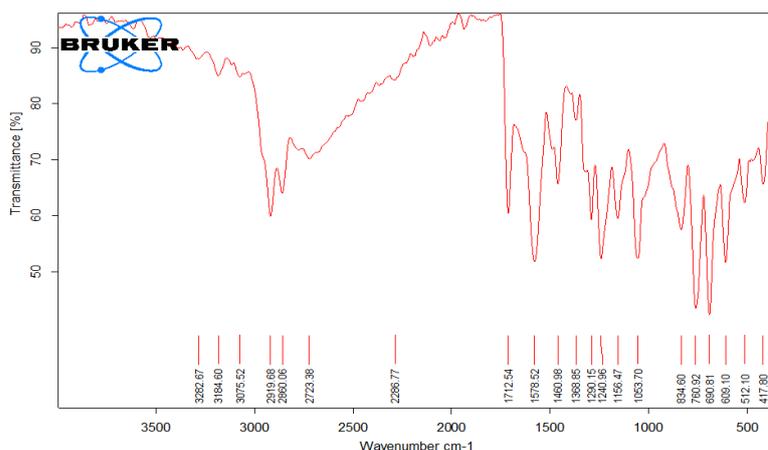
الشكل (4): طيف IR للكروسيين الام



الشكل (7): طيف IR للكروسيين المعامل عند (250م⁰)



الشكل (6): طيف IR للكروسيين المعامل عند (200 م⁰)



الشكل (8): طيف IR للكروسيين المعامل عند (300 م⁰)

بعد تثبيت درجة الحرارة عند (250 م⁰) تم تغيير نسبة الحفاز إلى (2%) وزمن تفاعل إلى (2 و3 ساعة) وكما مبين في الجدول (7)

الجدول (7): الظروف والنتائج المحصل عليها بعد تغيير كل من نسبة الحفاز وزمن التفاعل

Sample	Temp °C	Reaction Tim (hrs.)	Catalyst Ratio(%)	n-Paraffin (%)	Aromatic +Olefin%	Other* Comp.	Density gm/cm ³	Refractive Index
Kerosene الأم	39.5	15.4	45.1	0.786	1.409
	250	1	2	18.2	32.8	49	0.79	1.411
	250	2	2	12.1	41.6	46.3	0.88	1.42
	250	3	2	15.4	34.5	50.1	0.82	1.41

يتضح من الجدول (7) أن زيادة نسبة الحفاز إلى (2%) أدى إلى حصول تغيرات واضحة في نسبة المركبات الهيدروكربونية حيث نلاحظ إنخفاض في نسبة المركبات البارافينية المستقيمة وإرتفاع في نسبة المركبات الاروماتية والاوليفينية يرافقها ارتفاع في قيم الكثافة ومعامل الانكسار وعند زيادة زمن التفاعل لوحظ زيادة قدرة الحفاز تجاه تفاعلات الازالة الهيدروجينية وتكوين المركبات الاروماتية وبلغت أعلى نسبة لهذه المركبات عند زمن (2 ساعة) وعند زيادة نسبة الحفاز إلى (3%) مع تثبيت كل من زمن التفاعل ودرجة الحرارة لوحظ إنخفاض قدرة الحفاز تجاه تفاعلات الازالة الهيدروجينية وتكوين المركبات الاروماتية وكما مبين في الجدول (8)

الجدول (8): الظروف والنتائج المحصل عليها بعد تغيير نسبة الحفاز إلى (3%)

Sample	Temp °C	Reaction Tim (hrs.)	Catalyst Ratio(%)	n-Paraffin (%)	Aromatic +Olefin%	Other* Comp.	Density gm/cm ³	Refractive Index
Kerosene الأم	39.5	15.4	45.1	0.786	1.409
	250	2	3	36.2	21.5	42.3	0.787	1.411

بذلك يمكن الاستنتاج أن للحفاز المحضر القدرة على إجراء تفاعلات الازالة الهيدروجينية والحل الحفازي والاصلاح التركيبي من خلال التغيرات الواضحة في نسبة البارافينات المستقيمة والمركبات الاروماتية فضلا عن قيم الكثافة ومعامل الانكسار وأن أفضل الظروف كانت عند استخدام درجة حرارة (250 م⁰) وزمن تفاعل (2 ساعة) ونسبة حفاز (2%) وتتم دراسة البارافينات المستقيمة المفصولة من الكروسيين الام والمعامل بدرجات حرارية مختلفة وحساب التوزيع البروتوني وكما مبين في الجدول (9)

الجدول (9): يوضح التوزيع البروتوني النسبي للبارافينات المستقيمة المفصولة من الكيروسين الأم والكيروسين الأم المعامل بدرجات حرارة (150-200 - 250 م⁰) لمدة (2) ساعة وبنسبة حفاز (2%)

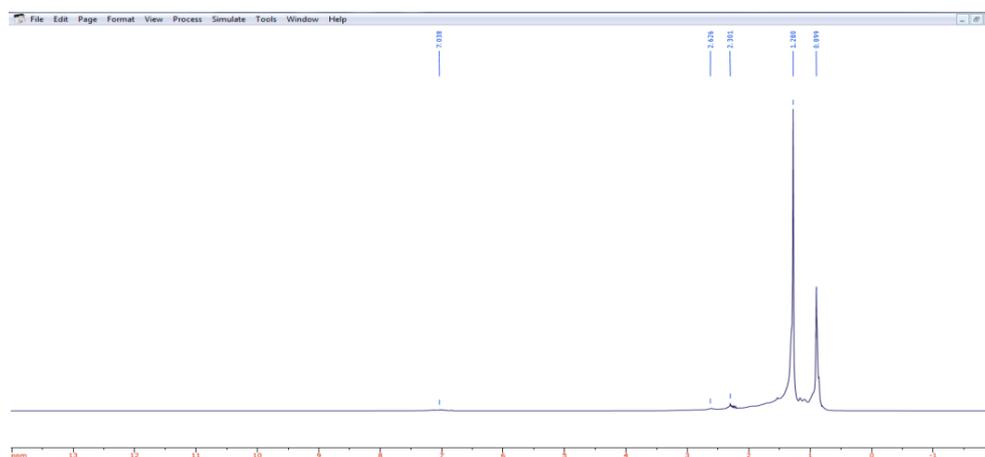
n- paraffine	H _{me} %	H _{my} %
Untreated Kerosene	23.80	76.19
⁰ C150	27.92	72.07
⁰ C200	25.12	74.87
⁰ C250	27.18	72.816

كما اشتملت الدراسة على تحليل البارافينات المستقيمة المفصولة من الكيروسين الأم والمعامل بدرجات حرارية مختلفة (150-200 - 250 م⁰) بالحفاز عن طريق دراسة التوزيع الكربوني النسبي لهذه المركبات باطيف الرنين النووي المغناطيسي وكما مبين في الجدول الآتي:

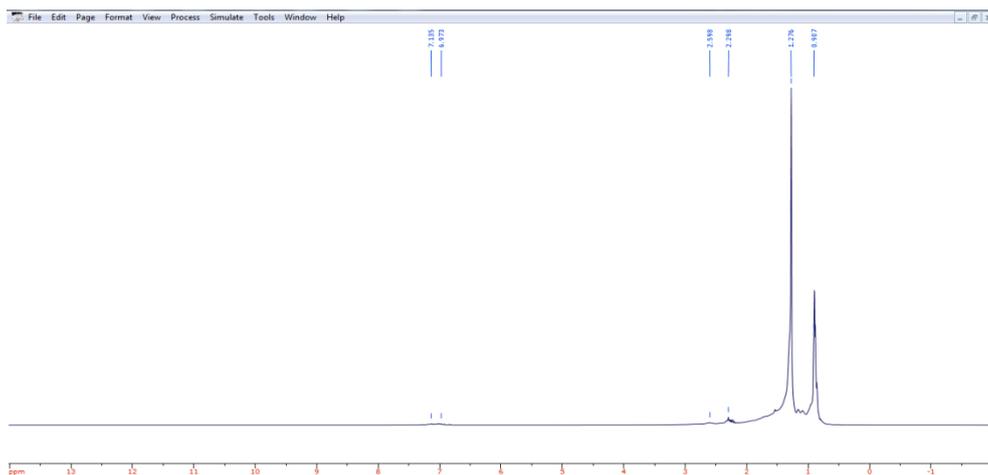
جدول (10): التوزيع الكربوني النسبي للبارافينات المستقيمة المفصولة من الكيروسين الأم والمعامل بدرجات حرارية (150-200 - 250 م⁰) لمدة ساعتين وبنسبة حفاز 2%

n- paraffine	C _{me} %	C _{my} %
Untreated Kerosene	7.9	38.09
⁰ C150	9.30	36.03
⁰ C200	8.37	37.43
⁰ C250	9.06	36.40

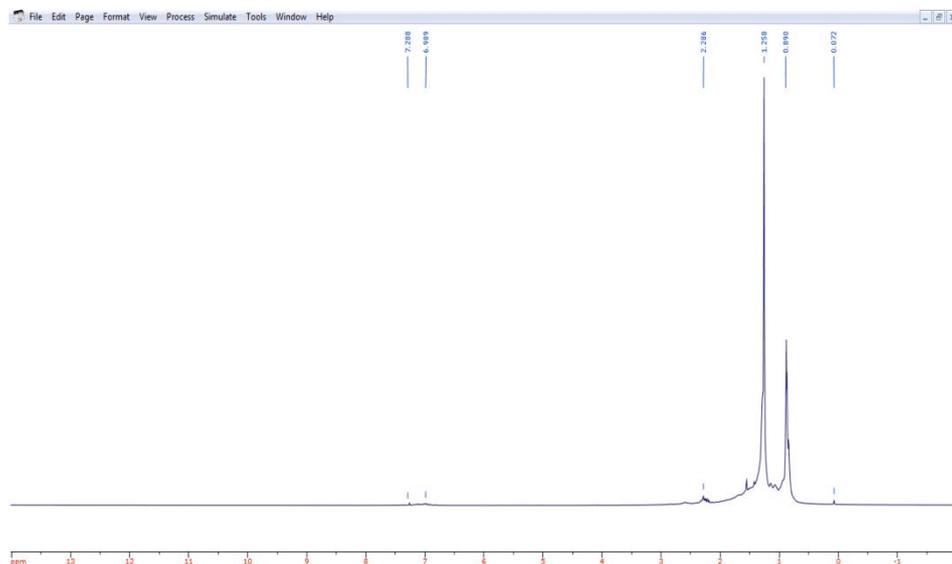
يتبين من الجدول (10) أن الكيروسين الأم يحتوي على نسبة من الأنظمة المثيلينية تساوي (7.9%) ونسبة من الأنظمة المثيلية تساوي (38.9%) وعند معاملة الكيروسين بدرجات حرارية مختلفة (150-200-250 م⁰) نلاحظ زيادة في نسبة المجاميع المثيلية وانخفاض في نسبة الأنظمة المثيلينية أي نقصان طول السلسلة لذلك من المتوقع حدوث بعض عمليات الحل الحفازي وتحول البارافينات لمستقيمة إلى أيزومراتها، وتوضح الأشكال (9-10-11-12) أطيف الرنين النووي المغناطيسي للكيروسين الأم والمعامل بدرجات حرارة (150-200-250 م⁰)



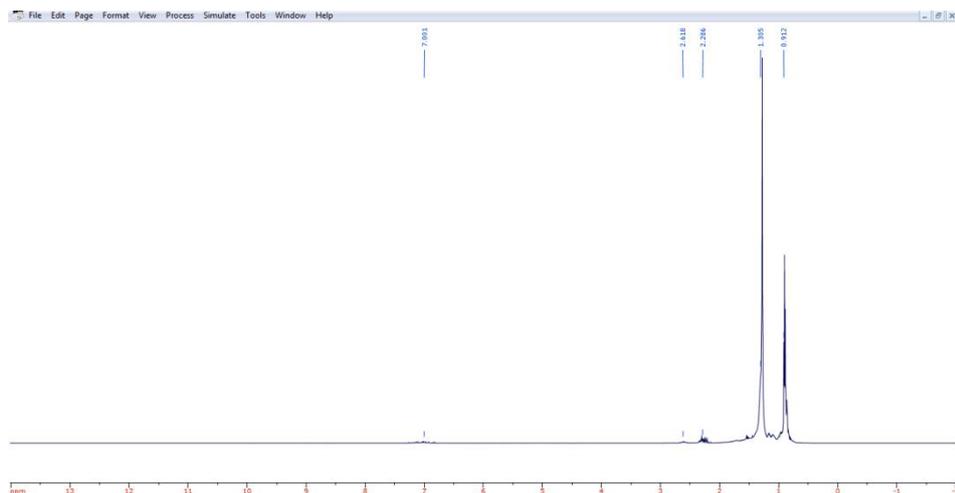
الشكل (9): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبارافينات المستقيمة المفصولة للكيروسين الأم



الشكل (10): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبارافينات المستقيمة المفصولة للكبروسين المعامل بدرجة (150م⁰)



الشكل (11): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبارافينات المستقيمة المفصولة للكبروسين المعامل بدرجة (200م⁰)



الشكل (12): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبارافينات المستقيمة المفصولة للكروسين المعامل بدرجة (250م⁰)

Conclusion

الاستنتاجات :

- أظهرت الدراسة أن حفاز البلاديوم المحمول على الالومينا والمحصل عليه من خام البوكسائيت يمتاز بما يأتي:
- 1- للحفاز القدرة على إجراء التفاعلات التحويلية للمركبات الهيدروكربونية المختلفة الموجودة ضمن مشتق الكروسين وبحسب ظروف المعاملة المختلفة .
 - 2- أظهر الحفاز فاعلية إتجاه تفاعلات الحل الحفازي والازالة الهيدروجينية لتكوين المركبات الاوليفينية بدرجات (150-200 م⁰) ونسبة الحفاز 1% وبزمن (1) ساعة.
 - 3- أظهر الحفاز فاعلية كبيرة إتجاه الازالة الهيدروجينية والاصلاح التركيبي بدرجة حرارة (250م⁰) ونسبة حفاز (2%) وبزمن (2) ساعة.
 - 4- لوحظ تراجع في قدرة الحفاز على إجراء التفاعلات التحويلية بزيادة نسبته إلى (3%).

Acknowledgement

شكر وتقدير :

يتقدم الباحثان بالشكر والتقدير لقسم الكيمياء في كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة الموصل وإلى كلية الصيدلة جامعة الموصل - المعهد التقني الشمالية - قسم التقنيات الصناعات الكيماوية والنظفيه لتقديم التسهيلات اللازمة لاكمال هذا البحث .

المصادر : References

- 1- Chatterjee, k. k, "Uses of Industrial Minerals, Rocks and Freshwater", Nova Science Publishers, Inc. New York, pp.53-61 . (2009).
- 2- Bradossy, G . and Aleva, G. J. I. 'lateritic Buaxites: Development in Economic ' Elsevier Sci . ' publ ' pp. 642 . (1990)
- 3- Bolka ' T. ' "' Mineral of the month: Bauxite "' Journal of the chip anlick Newslett ' vol. 54 ' No. 7 . (2008) .
- 4- Bray ' E. L. "' Bauxite and Alumina Staistics and Information" 'u. s. Geological Survey' pp. 1-3(2007) .
- 5- Parkash, S., "Petroleum Fuels Manufacturing Handbook", McGraw-Hill Companies, Inc., p.49. (2010).
- 6- Dhnwn, A. A., Ph.D.Thesis, University of Mosul. (2000).

- 7- Salih , W.M., Master Thesis, University of Mosul. (2002).
- 8- Ghazal R.Y.," Thermal catalytic solution of Kirkuk oil kerosene by molecular sieves(5A⁰) Vol18,PP.20-30.
- 9- Ebdallh, Ph.D.Thesis, University of Mosul(2011).
- 10- Al-Jburi M .I., Master Thesis, University of Mosul (2013).
- 11- Sussman, J., "Physical Method in Determinative Mineralogy", Clay Minerals "PP. 317- 326. (1977).
- 12- Aldabbagh S.M "Producing alum from local bauxite ores", Proceedings of the Continuing Education Course , University of Mosul (2008).
- 13- Review of Johnson Matthey pic , u.k.," The Catalyst Technical handbook" , pp. 5-9. (2008),
- 14- Talukdar A.K, Bhattacharyya K.G. and Sivasanker S, "Hydrogenation of phenol over platinum and palladium catalysts",Journal of Applied supported Catalysis, Elsevier Science Publishers, Vol.96 pp.229-239.,(1993).
- 15- Seshu, N. Babu,N.Lingaiah,Rajesh Gopinath,p.siva sankar Reddy, and p.s.ai Prasad Inorganic and physical chemistry Division,India 8,2006:In Final Form:February21,(2007).
- 16- Hoppe,A., , " Advances in petroleum chemistry and Refining " , Mc Ketta (ed.) ,vol .8 Interscience publishers , Inc .New york , pp. 657- 661. (1964)
- 17- Standard methods of the Institute of petroleum Ip 145/55,(1959) , pp. 354-360.
- 18- Brow , M.E. , (2004) , "Introduction to Thermal Analysis" , 2nd . Ed." , Kluwer Academic Publisher , p.p. 19-28 . G7S 4K8 .