

## تحضير حفاز يستخدم في عمليات الهدرجة

علي أعميري محمد<sup>1</sup>، نائر عبد هلو<sup>2</sup>، فرح خلف حمود الجبوري<sup>3</sup>

<sup>1</sup>قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق.

<sup>2</sup>قسم الكيمياء، كلية التربية للنبات، جامعة الموصل، الموصل، العراق.

<sup>3</sup>قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة كركوك، كركوك، العراق.

<sup>1</sup>ali.omairi69@yahoo.com, <sup>2</sup>thhl@ymail.com, <sup>3</sup>farah\_aljibory2003@yahoo.com

### الملخص

حضر في هذا البحث حفاز النيكل المحمول على كاما الومينا ذات المساحة السطحية العالية، حيث تم استخدام كبريتات النيكل كمصدر للنيكل المحمول. استخدمت طريقة التثقيب (Impregnation method) في التحضير وعلى مرحلتين لأنه كما هو معلوم لا يمكن استخدام هذه الطريقة لتحضير الحفازات ذات المحتوى العالي من الفلز على الرغم من سهولتها وبساطتها لذلك تم تجزئة محلول التثقيب الى جزئين وتحميل كل جزء على حدة، وذلك بتثقيب الالومينا في محلول كبريتات النيكل المذابة في الالاسيتون.

تم قياس نسبة النيكل في المحلول قبل وبعد التثقيب عن طريق جهاز الامتصاص الذري وكذلك اجريت مقارنة بين الحفاز المحضر والحفاز التجاري عن طريق صور المسح المجهرى الالكتروني (SEM) وانحراف الاشعة السينية (XRD).

الكلمات الدالة: الحفازات، عمليات الهدرجة، طريقة التثقيب.

DOI: <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.4.12>



## Preparation of A Catalyst Used in Hydrogenation Processes

Ali Omairi Mohammad<sup>1</sup>, Thaer Abd Hallo<sup>2</sup>, Farah Kh. H. Al-juboory<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, College of Science, University of Tikrit, Tikrit, Iraq.

<sup>2</sup>Department of Chemistry, College of Education for Girls, University of Mosul, Mosul, Iraq.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, College of Science, University of Kirkuk, Kirkuk, Iraq.

<sup>1</sup>[ali.omairi69@yahoo.com](mailto:ali.omairi69@yahoo.com), <sup>2</sup>[thhl@ymail.com](mailto:thhl@ymail.com), <sup>3</sup>[farah\\_aljibory2003@yahoo.com](mailto:farah_aljibory2003@yahoo.com)

### Abstract

In this paper, the preparation of nickel catalyst supported on gamma alumina with high surface area was done; nickel sulphate was used as a source of nickel. Impregnation method was used in the preparation with two-stage, as it is known cannot use this method to prepare catalysts with a high content of metal. Despite the ease and simplicity of it, so the solution is fragmented into two parts and download each part separately. Nickel content was measured in solution by atomic absorption device as well as the comparison was made between the prepared catalyst and commercial catalyst by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray deflection (XRD).

**Keyword:** Catalysts, Hydrogenation processes, Impregnation method.

**DOI:** <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.4.12>

## 1. المقدمة:

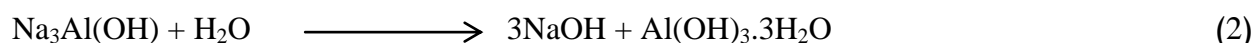
يمتاز معدن النيكل بمقاومته للتآكل ولذلك له استخدامات كثيرة كطلاء للسبائك وفي تصنيع العملات المعدنية و المغناط والعديد من الأدوات المنزلية والطبية وكعامل حفز في عملية الهدرجة وفي العديد من التطبيقات الأخرى. وبالرغم من وجود كثير من الخامات التي تحتوي على عنصر النيكل الا ان مركبات الكبريتيد والأكاسيد تعد أهم خامات النيكل الرئيسية اقتصادياً [1].

ان مزايا اوكسيد الالمنيوم ( الالومينا ) الحرارية والكيميائية والفيزيائية تجعله في مقدمة المواد السيراميكية المستخدمة على نطاق واسع في الصناعة [2]. ان الطريقة الرئيسية لإنتاج الالومينا هي طريقة باير (Bayer) التي تستخدم خام البوكسايت (Bauxite) كمادة اولية [3]، تتضمن الخطوة الاولى تحضير المواد الاولية، حيث يؤخذ خام البوكسايت ويغسل بالماء لتخليصه من الشوائب ومن ثم يذاب الجزء المتبقي بعد التجفيف مع هيدروكسيد الصوديوم، اذ يتفاعل اوكسيد الالمنيوم ( $Al_2O_3$ ) فقط مع هيدروكسيد الصوديوم كما في المعادلة ادناه [4]:



وبمرور الوقت فإن هذا المركب يتفكك بوجود الماء منتجاً هيدروكسيد الالمنيوم وهيدروكسيد الصوديوم كما في المعادلة

الآتية :



بعد ذلك يتفكك هذا المركب بالتسخين الى درجة حرارة ( $1000^\circ C$ ) ليعطي الالومينا كما في المعادلة الآتية :



تقسم الالومينا الى عدة انواع من خلال الاختلاف في التركيب البلوري لها وهي الفاء، بيتا، كاما وثيتا-الومينا، تنتج هذه

الانواع من الالومينا من خلال المعاملة الحرارية لهيدروكسيد الالمنيوم او املاح الالمنيوم [5].

تكمن اهمية عملية الهدرجة للنفط او مخلفاته الثقيلة في انها تعمل على تحسين المخلفات النفطية وتكوين مركبات جديدة

وتحويل المواد قليلة الاهمية الى اخرى اقتصادية وتحويل المواد الثقيلة شبه الصلبة الى مواد سائلة مهمة [6].

ان الغاية من استعمال الحفازات هي تسهيل حدوث التفاعلات وبالتالي زيادة الانتاجية، ولا يقتصر استعمال الحفازات على هذا فحسب، بل تستخدم أيضاً لتحفيز التفاعلات الرئيسية وتثبيط التفاعلات الجانبية وهذا يؤدي الى زيادة وتحسين نوعية الانتاج من خلال زيادة الانتقائية للتفاعلات الرئيسية، علاوة على ذلك فان اغلب التفاعلات المحفزة تتم في درجات حرارة واطئة نسبياً مقارنة مع مثيلاتها غير المحفزة، ولهذه العملية مردود اقتصادي كبير، اذ يؤدي ذلك الى تقليل كلفة الانتاج وتحسين اقتصاديات العمليات الصناعية [7]. في عمليات تصفية النفط تستخدم الحفازات لغرض زيادة انتاج وتحسين نوعية مشتقات مثل الكازولين، الديزل، الكيروسين، المركبات الاروماتية والغازات المسالة (LPG). وتستخدم انواع مختلفة من الحفازات لهذا الغرض، مثل الحفازات المستخدمة في عمليات اعادة التشكيل المحفز والتكسير بالهيدروجين والازمرة، اذ تستخدم فيها حفازات حامضية متعددة المعادن، وتستخدم الحفازات احادية المعادن الحامضية في عمليات التكسير في حين تستخدم الحفازات المعدنية ذات الحامل الأوكسيدي في عمليات المعاملة بالهيدروجين لإزالة الكبريت والنتروجين والاكسجين من اللقيم (feed). ويبين الجدول 1 اهم العمليات المستخدمة في مجال تصفية النفط والحفازات المستخدمة في كل عملية [8].

**جدول 1: اهم العمليات المستخدمة في تصفية النفط وحفازات كل عملية.**

الحفاز	ظروف التفاعل	العملية
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Zeolites	500-550 °C 1-20 bar	تكسير الكيروسين وبقايا التقطير الجوي للنفط الخام لإنتاج الكازولين
MoO <sub>3</sub> /CoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	320-420 °C 100-200 bar	التكسير بالهيدروجين للمقطرات الفراغية لإنتاج الكازولين وانواع اخرى من الوقود
NiS/WS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoS/MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300-450 °C 100 bar H <sub>2</sub>	ازالة الكبريت بالهيدروجين من النفط الخام
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bimetal/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470-530 °C 13-40 bar H <sub>2</sub>	اعادة التشكيل المحفز للنفثا
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	400-500 °C 20-40 bar	ازمرة الكازولين الخفيف وميتا زيلين الى اورثو- بارا زيلين
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /active carbon	200-240 °C 20-60 bar	بلمرة الاولييفين لإنتاج الكازولين

تحضر الحفازات بطرائق مختلفة اعتماداً على التركيب الكيميائي للحفاز وكذلك على شدة العمليات الكيميائية اثناء عمليات التشغيل، وأهم هذه الطرائق هي التتبع (Impregnation) و الترسيب (precipitation)، وتوجد كذلك طرائق اخرى لتحضير الحفازات لكنها محدودة الاستخدام مثل طريقة الصهر (Fusion) وطريقة المعادن (Metals) [9].

## 2. الجزء العملي:

### 2.1 المواد الكيميائية المستخدمة :

كبريتات النيكل من شركة (Scharlau) الاسبانية، اسيتون من شركة (Forpro) الهندية، هيدرازين من شركة (Alpha) الهندية، كاما الومينا من شركة (UOP) الامريكية، حفاز تجاري (15-20% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) من شركة (Shanghai chemical technology).

### 2.2 الاجهزة المستخدمة :

جهاز الامتصاص الذري من نوع (Varian) الامريكي، فرن حرق، فرن تجفيف، جهاز المسح المجهرى الالكتروني (Scanning electron microscopy)، جهاز حيود الاشعة السينية (X-Ray diffraction).

### 2.3 تحضير حفاز النيكل/ كاما الومينا باستخدام الاسيتون كمذيب [9]:

يجب تجفيف مادة كبريتات النيكل المستخدمة وذلك بوضعها في فرن تجفيف ثم اذابتها بنسبة معينة ومحسوبة في الاسيتون حتى يتم الحصول على نسبة تحميل (20%) من النيكل، وقد تمت عملية التحضير وفقاً لما يأتي:

1. أخذت كمية من الالومينا (10 mg) واطيف اليها الاسيتون بكمية تتيح له تغطية الالومينا بالكامل، ويجب مراعاة عدم اضافة زيادة من الاسيتون لأنها ستسبب فقدان في نسبة النيكل المحمل على الالومينا، بعدها وزنت الالومينا مع الاسيتون، اذ ان فرق الوزن بين الاسيتون والالومينا من جهة والالومينا من جهة اخرى هو الاسيتون اللازم لإذابة كبريتات النيكل والتي سيتم تحميلها بنسبة (20%) من النيكل على (10 mg) من الالومينا.

2. حسب وزن كبريتات النيكل اللازم لتحميل (20%) من النيكل وفقاً للمعادلات التالية [10]:

$$\text{وزن كبريتات النيكل/الوزن الجزيئي لكبريتات النيكل} = \text{وزن النيكل/الوزن الذري للنيكل}$$

$$\text{وزن كبريتات النيكل} = 20 \times \text{الوزن الجزيئي لكبريتات النيكل/الوزن الذري للنيكل}$$

تم تجزئة وزن كبريتات النيكل المحسوبة الى جزئين واذابة كل جزء بنفس كمية الاسيتون المحسوبة في الفقرة (1)، وذلك لإكمال محاليل التنقيح لغرض تحميل النيكل على مرحلتين، حيث انه سيتم تحميل (10%) من النيكل في كل مرحلة، حسب نسبة النيكل المذابة في الاسيتون في كل محلول قبل عملية التنقيح باستخدام جهاز الامتصاص الذري وكذلك نسبة النيكل في الاسيتون المتبقي بعد عملية التنقيح لغرض تحديد كمية النيكل المحملة.

3. نعتت الالومينا بمحلول كبريتات النيكل المذابة في الاسيتون لمدة ساعتين مع التحريك البسيط كل خمس دقائق، بعدها رشحت الالومينا من المحلول ووضعت في الفرن في درجة حرارة (120 °C) لمدة (3 ساعات) في مرحلة التنقيح الاولى ولمدة (2 ساعة) في مرحلة التنقيح الثانية، ثم تتم كلسنة الحفاز في درجة حرارة (400 °C) مدة ساعتين وبعدها ترك ليبرد.

4. اختزل الحفاز المحضر باستخدام الهيدرازين (30%) لمدة ساعتين ثم فصل وجفف [10].

ان التحاليل التي اجريت على الحفاز هي :

1. قياس الكثافة (Density): وضعت الالومينا في وعاء بحجم (100 ml) مصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ وموزون مسبقاً (Mo) مع الرج باستخدام هزاز (Vibrator) حتى يتجانس المسحوق ويتوزع بانتظام داخل الوعاء وتتسكب الالومينا الزائدة الى خارج الوعاء، ازيلت الالومينا الزائدة بوساطة شفرة حديدية الى ان تصبح بموازاة حافة الوعاء العلوية، بعدها وزن الوعاء مع محتوياته (M) وحسبت الكثافة وفقاً للمعادلة التالية [11]:

$$\text{الكثافة الحجمية} = 100 / (Mo - M)$$

حيث ان : Mo = وزن الوعاء وهو فارغ , M = وزن الوعاء مع محتوياته

2. تحديد نسبة النيكل بوساطة جهاز الامتصاص الذري: حددت نسبة النيكل المحمل على الساند في الحفازات عن طريق قياس الامتصاص الذري للمحاليل الناتجة من اذابة كبريتات النيكل في الاسيتون قبل التنقيح والمحلول المتبقي بعد التنقيح. الغاز المغذي للشعلة هو غاز الاستيلين، والجهاز المستخدم من نوع (Varian) امريكي المنشأ.

3. قياسات اخرى: اخذت صورة المسح المجهرى الالكتروني (Scanning electron microscopy) وحيود الاشعة السينية (X-ray diffraction) للحفاز المحضر والحفاز التجاري ( $15-20\% \text{ Ni/Al}_2\text{O}_3$ ) من شركة (Shanghai chemical technology) لغرض المقارنة بينهما.

### 3. النتائج والمناقشة:

3.1. تحضير حفاز النيكل: اخذت كمية محسوبة من كبريتات النيكل اللازمة لتحميل (20%) من النيكل على الالومينا، ومن خلال الحسابات تبين ان (9 gm) من كبريتات النيكل سداسي الماء تكفي لتحميل (20%) من النيكل على (10 gm) من الالومينا حيث جزئت هذه الكمية الى جزئين لغرض تحميلها على مرحلتين.

3.2. كثافة الحفاز: بعد تحضير الحفاز حسبت كثافة الالومينا والحفاز كلاً على حدى، وتبين من خلال النتائج ان كثافة الحفاز اعلى من كثافة الالومينا وهذا يدل على ان الالومينا اصبحت محملة بالنيكل، حيث تم ترسيب النيكل على المسامات الموجودة في تركيب الالومينا وبذلك ازادت كثافة الحفاز واصبحت اعلى من كثافة الالومينا، والنتائج مبينة في الجدول 2.

#### جدول 2: كثافة الالومينا والحفاز المحضر.

رقم النموذج	النوع	الكثافة غم/مل
1	كاما الومينا كروية جديدة	0.322
2	الحفاز المحضر	0.855

### 3.3. نسبة النيكل المحمل على الالومينا:

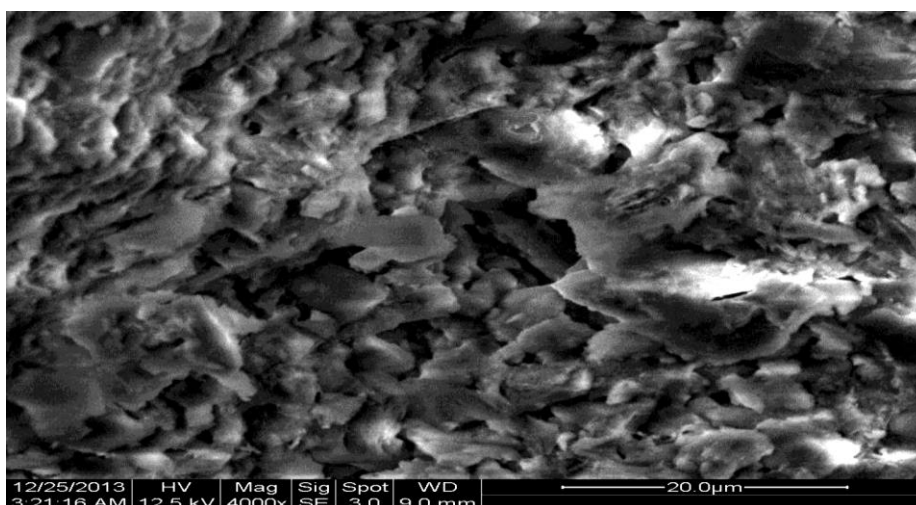
اخذ المحلول قبل عملية التتقيع (كبريتات النيكل مع الالاسيتون) وحسبت كمية النيكل الموجود في المحلول بالجزء لكل مليون (ppm) باستخدام جهاز الامتصاص الذري في كل من المرحلتين , وبعد اتمام عملية التتقيع اخذ نموذج من المحلول المتبقي وحسبت كمية النيكل المتبقية بعد عملية التتقيع ايضاً، و الجدول 3 يوضح نتائج هذا القياس

جدول 3: نتائج الامتصاص الذري للمحاليل قبل وبعد عملية التنقيع

ت	الالومينا المستخدمة	وزن الالومينا (gm)	وزن كبريتات النيكل gm	المذيب	وزن محلول التنقيع gm	تركيز النيكل (ppm) قبل التنقيع	فترة التنقيع (ساعة)	تركيز النيكل (ppm) بعد التنقيع	فترة التجفيف (ساعة)	فترة الكلسنة (ساعة) في (400°C)
1	الومينا المرحلة الاولى	10	4.5	اسيتون	50	23000	2	490	3	2
2	الومينا المرحلة الثانية	10	4.5	اسيتون	50	22600	2	530	2	2
1	الومينا المرحلة الاولى	20	9	اسيتون	100	23900	2	505	3	2
2	الومينا المرحلة الثانية	20	9	اسيتون	100	23900	2	545	2	2

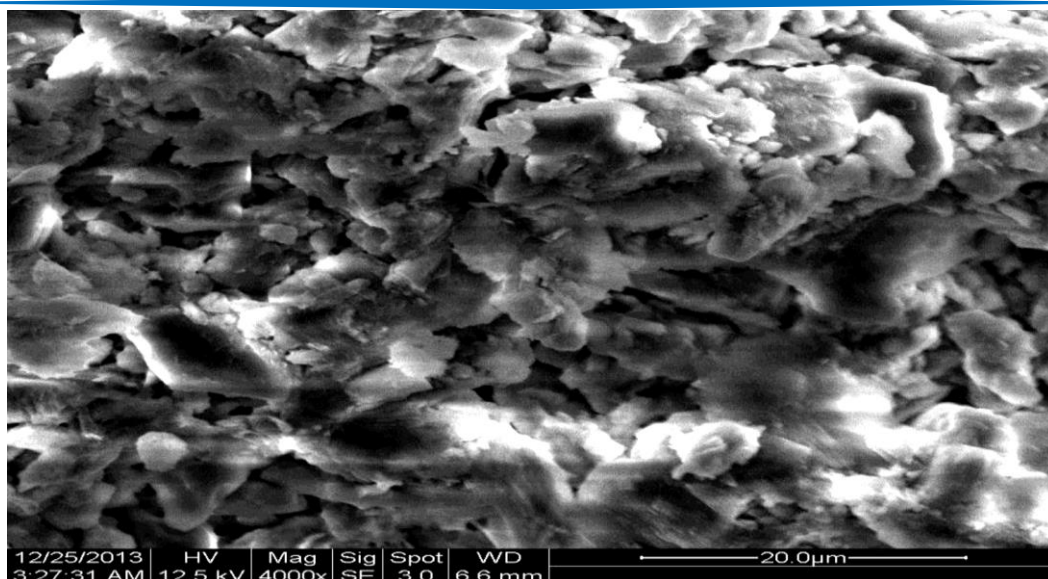
يتبين من ملاحظة الجدول اعلاه ان كمية النيكل في المحلول المتبقي بعد عملية التنقيع قد اصبحت قليلة جداً مقارنة مع

المحلول قبل التنقيع، وهذا دليل على ترسب النيكل على سطح الالومينا.

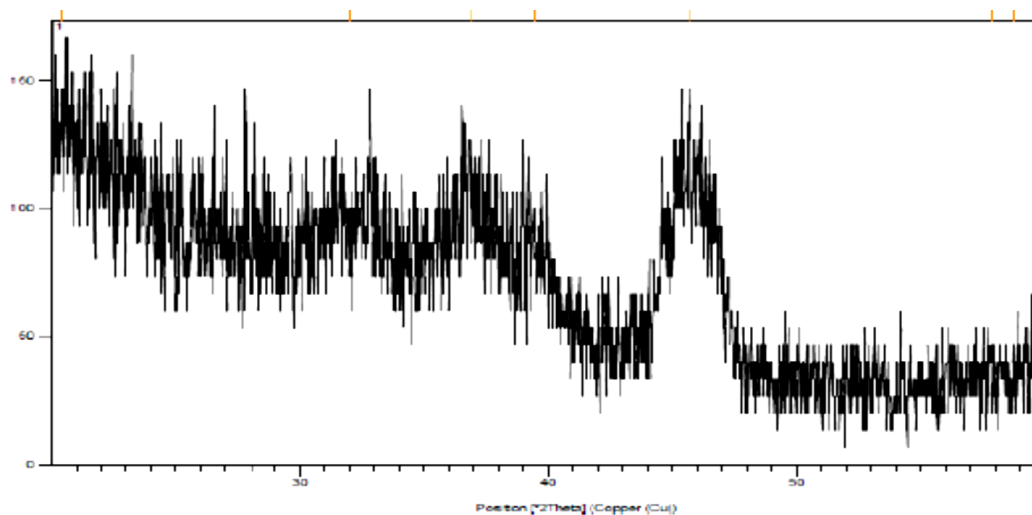


شكل 1: صورة المسح المجهر الإلكتروني لحفاز النيكل- الومينا المحضر.

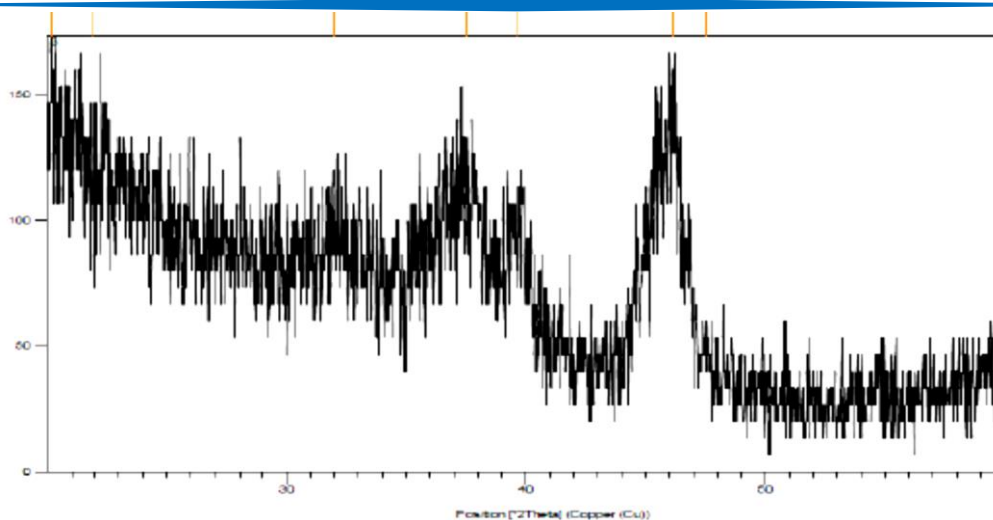




شكل 2: صورة المسح المجهر الإلكتروني لحفاز النيكل-الومينا التجاري.



شكل 3: حيود الأشعة السينية (XRD) للحفاز المحضر.



شكل 4: حيود الأشعة السينية (XRD) للحفاز التجاري.

من ملاحظة صور المسح المجهر الإلكتروني وحيود الأشعة السينية للحفازين المحضر والتجاري ومقارنتها يتبين ان هناك تقارباً كبيراً بينهما.

#### 4. الاستنتاجات :

امكانية تحضير حفازات النيكل ذات الاهمية الصناعية بطريقة التنقيح وبظروف لا تحتاج الى حرارة او تحريك وبتكلفة اقل , حيث تستخدم هذه الطريقة لتحضير الحفازات التي تحتوي على نسبة واطئة من الفلز بتجزئة كمية النيكل وتحميلها على مرحلتين .

#### المصادر

[1] عائض بن سعد مرزن الشهري و محمد علي خليفة الصالح، " كيمياء العناصر الانتقالية"، العبيكان للنشر، المملكة العربية السعودية (1986).

[2] K. Grjotheim and B. J. Welch,. "Aluminum smelter technology, pure and applied approach", 2<sup>nd</sup> Ed., Duesseldorf, (1988).



- [3] S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, M. Kaneno, **K. Nakano**, "*Alumina powder and their prices*", *Advanced Ceramics*, 36(4), 248 (2001).
- [4] A. N. Adomson and E. J. Bloove, "*Basic principles of bayer process design*", Interscience publishers, New york (1963).
- [5] S. Kato, T. Lag and S. Hatano, "*Effect of synthetic condition of  $NH_4HO(OH)HCO_3$  on sinter ability of alumina obtained by thermal decomposition*", *Yogo kykaish*, 84(6), 255 (1976).
- [6] S. Parkash, "*petroleum fuel manufacturing*" ..Mc Graw, Hill company, Inc 49 (2010).
- [7] I. P. Mukhlyonov and A. E. Gorshtein, "*Fundamental of chemical technology*" ..Mur publisher, Moscow,130 (1983).
- [8] "*Ullmans encyclopedia of industrial chemistry*", 5.Aufl,VCH.weinheim,, Heterogeneous catalysis, A5, 340 (1985).
- [9] Pierre, A.C. and Pajonk, G. M., "*Chemistry of aerogels and their applications*", *Chemical Reviews*, 102, 4243, (2002).
- [10] G. Erti, H. Knozinger and J. Weitkamp, "*Preparation of solid catalysts*".Wely-VCH. Weinheim, Germany, 3 (1999).
- [11] WHO." *Bulk density and tapped density of powder*". 4<sup>th</sup> Ed., of the international pharmacopeia, Document QAS/11.4551, (2011).