السيليكا المحلية (نينفايت) المطعمة باوكسيد الكروم الثلاثي ومجال استخدامها في تجزئة المشتقات النفطية

نجله هشام طاهر[١] و اكرم عبد القادر محمد[٢]

[١] فرع العلوم الصيدلانية، كلية الصيدلة، جامعة الموصل، الموصل، جمهورية العراق

[٢] قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة الموصل، الموصل، جمهورية العراق

الكلمات الدالة: السيليكا المحلية (نينفايت)، اوكسيد الكروم (٣+)، المشتقات النفطية.

الملخص:

اشتمل البحث على دراسة النموذج الصخري السيليكي بعد مفاعلته مع اوكسيد الكروم (٣+) وتحليل مكوناته وقد استخدم لغرض تجزئه بترولين نفط خام القيارة باستخدام جهاز الـ soxhelet واعتمادا على استقطابية المذيبات حيث اتضح من اطياف الـ I.R ان النموذج السيليكي المطعم باوكسيد الكروم (٣+) كان افضل في فصل المكونات وزيادة نقاوتها اذا ماقورن بنفس النموذج المفصول بوساطة النموذج السيليكي الطبيعي غير المعامل.

المقدمة:

تعد السيليكا من المكونات المعروفة في قشرة الارض وتستخدم في عالم المعادن كمواد موصلة او رابطة لنسيج الضام في الحيوانات وفي الياف النباتات ويطلق عليها ريسيكيولار او نباتات الارض المائية وعادة تكون على هيئة مسحوق او صخرة سهلة التكسير وفي الواقع ان النباتات المائية تحتوي على كتل من الهياكل السيليكية [١] وللسيليكا نوعان من التراكيب وهي السيليكا البلورية المتمثلة في كل من الكوارتز والترديمايت والكروستوبلايت وان هذه الاشكال البلورية يتم تحويلها من شكل الى اخر من خلال تسخينها ضمن برنامج حراري معين [٢] ، اما السيليكا غير البلورية فتعد بوليمرا متكاثفا لحامض السيليسك وتصنف عادة الى اربعة اصناف وهي : السيليكا جيل والتي تعد اهم الانواع والسيليكا الغروية والسيليكا المترسبة والسيليكا المصهورة ، تعتبر السيليكا جيل ذلك الجزء غير البلوري للسيليكا والذي يتميز بخصائص فريدة من تركيب مسامي ومساحة سطحية عالية وكثافة واطئة [٣] . اما السيليكا غير الطبيعية المعروفة بـ (نينفايت) حيث جاءت تسمية صخور النينفايت من قبل الباحثين الذين اكتشفوها لاول مرة وان المنشأ لهذه الصخور له علاقة وطيدة بوجود الكبريت والابار الكبريتية في هذه المنطقة وكذلك اعتمدوا على بعض النقاط الجيولوجية التي لاوجود لها في الدوريات [٤-٧].

وقد قام العديد من الباحثين بدراسة فصل المكونات النفطية فقد استطاع Poll من فصل وتجزئة مكونات النفط الخام ذي الأساس الاسفلتي الى عدة أجزاء بعد فصل الاسفلتين بواسطة الهيدروكاربونات الاليفاتية الاعتيادية ذات الوزن الجزيئي الواطئ وفصل جزء الزيت بواسطة اطيان فلر بازاحته بالبنتان الاعتيادي اما جزء الراتنج فأزاحه باستخدام اطيان فلر بواسطة البريدين وثنائي كبريتيد الكاربون [٨] وقد قام Speight وجماعته بدراسة التركيب الكيمياوي للنفط الخام والمواد القيرية مع دراسة العلاقة بين الراتنجات والاسفلتين من المادة القيرية ، حيث فصلوا الاسفلتين بوساطة البنتان الاعتيادي وجزءوا المادة الذائبة من البنتان الاعتيادي الى زيوت وراتنجات باستخدام اطيان فلر من خلال جهاز الـ soxhelet وشخصوا الاجزاء المفصولة باستخدام طيف NMR [٩] كما درس Speight وجماعته التركيب الكيميائي للمادة القيرية لمنطقة اتاباشكا وذلك بتجزئتها الى اسفلتين بوساطة البنتان الاعتيادي وجزءوا البترولين الى زيوت وراتنجات باستخدام اطيان فلر من خلال جهاز الـ soxhelet وفصلوا الزيت الى مواد بارافينية وارومانية بواسطة عمود الكروموتوغرافيا لهلام السيليكا وشخصت النماذج باستخدام طيف NMR [١٠] ودرس رمضان مكونات المادة القيرية بمنطقة حمام العليل وجزئها باستخدام عمود الكروموتوغرافيا لاطيان فلر الطبيعية والمصنعة وحصل على المركبات البارافينية والاروماتية المستقطبة وتوصل الى ان هذه المادة القيرية يمكن ان تكون خاما جيدا للصناعات البتروكيمياوية [١١] ودرس رمضان المادة القيرية لمنطقة حمام العليل وجزئها باستخدام عمود الكروموتوغرافيا لاطيان فلر الطبيعية والمصنعة وهلام السيليكا والالومينا وحصل على المركبات المشبعة والاروماتية المستقطبة [١٢] . درس علي وجماعته المكونات الرئيسية الطبيعية لنفط خام القيارة اذ فصلت المواد القيرية وتم دراسة تركيبها الكيمياوي وتجزئة مكوناتها الرئيسية باستخدام اطيان فلر الكندية والفلوروسيل وهلام السيليكا والالومينا ولغرض التعرف على المكونات استخدموا تقنيات GC, NMR, IR, GLC والتحليل المطلق [١٣] . لقد تم اظهار اهمية النموذج الصخري السيليكي (نينفايت) من الناحية الاقتصادية والتجارية عند استخدامه للاغراض الصناعية بواسطة عمود الكروموتوغرافيا كمادة مازه في فصل مشتقات النفط الثقيلة الى مكونات ابسط [١٤] . وقد تم استخدام النموذج الصخري السيليكي المطعم باوكسيد الكروم (٣+) حديثا لفصل مكونات زيت الزيتون العراقي البكر بواسطة جهاز الـ soxhelet وقد تم الحصول على نتائج مشجعة في هذا المجال [١٥] ، واستخدم النموذج اعلاه لفصل المكونات النفطية لمادة البترولين المفصولة من المواد القيرية في حمام العليل وتم الحصول على اربعة مكونات بسيطة الى حد ما ، يمكن الاستفادة منها بعد اجراء بعض التحويرات والتحسينات الكيمياوية عليها وهي قيد الدراسة الآن .

مواد وطرائق البحث:

جمع النماذج:

تم الحصول على عدة نماذج من صخور السيليكا التي يعتقد انها ذات مواصفات فيزيائية وكيميائية وكذلك من خلال التشخيص البصري بالعين المجردة ليكون النموذج الجيد المختار لدراستنا هذه وتجد الاشارة الى ان الدراسة لكي تكون مركزة يجب ان تعتمد على اكبر عدد ممكن من النماذج

وهذا يتطلب امكانيات مادية لا قدرة لنا عليها ضمن مختبراتنا . حيث جرت دراسات اولية على صخور مختارة من منطقة القصر جنوب مدينة الموصل وضمن المنشأ الجيولوجي لصخور السيليكا المقصودة في دراستنا[٥] .

تحضير اوكسيد الكروم (٣+):

تم تحضير المادة اعلاه بالاعتماد على الطريقة المتبعة في الادبيات [١٦] حيث اعتمدت الطريقة المتبعة على المعادلة الاتية :

$$2CrO_3 + 3\ C_2H_5OH\ (aq) \rightarrow Cr_2O_3\ (aq) + 3CH_3CHO + 3\ H_2O$$

تم اذابة 40 غم من اوكسيد الكروم (٦+) في 500 مل من الماء المقطر واضيف اليها 20 مل من الايثانول على هيئة دفعات مع التحريك المستمر ثم يترك المحلول مدة 4 ساعات بعدها يتم اجراء تصعيد حراري للخليط لمدة 16 ساعة مع الرج المستمر اثناء التسخين عندها يتم الحصول على راسب جيلاتيني بني مسود يترك في درجة حرارة الغرفة لمدة 6 ساعات ثم يرشح ويجفف عند درجة 110مْ ولمدة 24 ساعة.

تم تقدير نسبة اوكسيد الكروم (٣+) في النموذج قيد الدراسة بالاعتماد على الطريقة المتبعة في الادبيات [١٧] وكانت نسبته % 8.96 من اصل % 80 سيليكا ورطوبة قدرها % 11.04

التطعيم:

تم وزن 48 غم من النموذج قيد الدرس ومزجه جيدا مع 16 غم من اوكسيد الكروم (٣+) المحضر ونضيف اليه 200 مل من الماء المقطر و 50 مل من الايثانول لمنع حدوث شد للمحلول اثناء التجفيف . يحرك المزيج اعلاه بصورة مستمرة باستخدام محرك مغناطيسي بعدها يجفف المحلول فوق سخان كهربائي ويوضع الراسب في الفرن عند درجة حرارة 110 م ولمدة 24 ساعة .بعدها تجري عليه عملية كلسنة عند درجة حرارة 760 مْ ولمدة 7 ساعات [١٨] .

عملية التجزئة باستخدام جهاز الـ Soxhelet :

يوضع 30 غم من النموذج الصخري السيليكي المطعم باوكسيد الكروم (٣+) ذات الحجم الحبيبي الذي يتراوح بين (120-150 mesh) في اصبع الاستخلاص والذي ينقل الى جهاز الـ soxhelet ، ثم يوضع ٣ غم من مادة البترولين فوق النموذج اعلاه ، وتتم عملية الفصل عن طريق الازاحة بالمذيبات العضوية التي شملت الهكسان الاعتيادي والتولوين والكلوروفورم والايثانول وتستمر عملية فصل كل جزء لحين استقرار لون المذيب العائد الى الدورق وتستمر نصف ساعة اضافية لضمان انتهاء ذلك الجزء ويتم الحصول على الاجزاء المفصولة بعد ازالة المذيب كليا وحساب وزنها ونسبتها المئوية ومقارنتها بالنموذج السيليكي غير المطعم.

اطياف I.R للاجزاء المفصولة:

تم اخذ اطياف I.R للاجزاء المفصولة باستخدام CCl_4 كمذيب وفي جهاز نوع TENSOR, 27, BRUKER وبالاعتماد على الادبيات [١٩-٢٠] .

النتائج والمناقشة:

تم استخدام النموذج قيد الدرس في مجال فصل مكونات النفط الثقيلة وخصوصا البترولين المحضر من المواد القيرية حيث اتبعت الطرائق المدونة في الادبيات [٢١] ، تم تعبئة جهاز الـ soxhelet بالنموذج السيليكي المطعم ودونت النتائج وقورنت مع تلك التي اخذت من النموذج السيليكي الخام (غير مطعم) وفصل البترولين الى اربعة مكونات ثانوية اعتمادا على قيمة القطبية لهما ودونت النتائج في الجدول (١) .

جدول (١): النسب المئوية للاجزاء الاربعة المستخلصة من عملية الفصل الكروموتوغرافي بوساطة النموذج الصخري السيليكي الخام والمطعم بواسطة اوكسيد الكروم (٣+) باستخدام ٣ غم من البترولين

المذيبات المستخدمة	%للاجزاء المفصولة بواسطة النموذج الصخري السيليكي الخام	%للاجزاء المفصولة بواسطة النموذج الصخري السيليكي المطعم
هكسان	21.33	27.33
تولوين	19.66	24
كلوروفورم	24.33	23.66
ايثانول	22	20.33
المفقودات	12.68	4.68

يتضح من جدول (١) ان استخدام النموذج الصخري السيليكي الخام الى حد ما، له كفاءة امتصاصية متساوية تجاه المذيبات الاربعة المستخدمة في الفصل، هذه النتيجة اختلفت باستخدام النموذج الصخري السيليكي المطعم حيث تبين النتائج الكفاءة الامتصاصية العالية تجاه المذيبات ذات الاستقطابية الواطئة وتتدرج القيم بالانخفاض وصولا الى المذيبات ذات الاستقطابية العالية. ويتضح من طيف الـ I.R عند استخدام البترولين مع السيليكا الطبيعية المعروفة بـ (نينفايت) والسيليكا الطبيعية المعاملة مع اوكسيد الكروم (٣+) ومقارنة اطياف الـ I.R للاجزاء المفصولة منها ، حيث ان السيليكا الطبيعية غير المطعمة اعطت فصلا معقدا حيث ظهرت امتصاصات المجاميع البارافينية والنفثينية والعطرية اضافة الى وجود بعض المجاميع الهيدروكسيلية والكاربوكسيلية اعلاه والتي تعود الى الاكسدة التي تعرض لها نفط خام القيارة اثناء فترة من فترات تكوينه عند تعريته الجوية ولكن عند النظر الى طيف الـ IR للجزء الاول المفصول بوساطة الهكسان الطبيعي وجد ان امتصاص الحلقة العطرية المقصودة كان واضحا اضافة الى الامتصاصات العائدة للحلقة العطرية عند 1457 سم$^{-1}$ ، 1550 سم$^{-1}$ و 1620 سم$^{-1}$ قد ظهر جليا في النموذج المطعم أي بعبارة اخرى وجود اوكسيد الكروم (٣+) ادى الى قلة حامضية واستقرارية الجزء المفصول وهذا ما دل عليه نسبتها المئوية بعد الفصل ، ان الفصل وخاصة للجزء الاول تركز على المركبات ذات الاستقطابية الواطئة جدا والاوزان الجزئية القليلة حيث ظهرت امتصاصات للاحماض الكاربوكسيلية والبارافينات والنفثينات على حد سواء ، اما عند استخدام التولوين لازاحة الجزء الثاني من العمود في الحالتين المطعمة وغير المطعمة وجد ان هناك تبسيط كبير في حالة البترولين المفصول على السيليكا بوجود اوكسيد الكروم (٣+) وقوة في الامتصاصية اضافة الى ظهور ثلاثة انواع من المجاميع البارافينية والنفثينية والعطرية وكذلك امتصاصات الحلقة العطرية النموذجية والامتصاصات عند ٧٩٠ سم$^{-1}$ و ٧٥٠ سم$^{-1}$ على هيئة مشطورة في حالة السيليكا المطعمة اذا ما قورن بالسيليكا غير المطعمة وهو دلالة على وجود مجاميع الكيلية كبيرة على النظام تؤدي الى ازاحتها مع الجزء الثاني ، اما عند استخدام الكلوروفورم مع الصخرة فقد وجد ان هناك فرق كبير في الطيفين من ناحية الشدة والبساطة حيث ان مجاميع CH المتنوعة ظهرت بصورة جلية وظهرت كذلك امتصاصات الحلقة العطرية ولكن عند استخدام

الايثانول اتضح جليا كما في الاجزاء الثلاثة الاخرى لعملية الفصل بواسطة السيليكا المطعمة. وكملاحظة عامة من خلال قيم النتائج الموجودة في الجدول (٢) للاجزاء المفصولة يتضح لنا ان المجاميع المستقطبة المنتشرة في الاجزاء الاربعة قد تركزت في الجزء الرابع وهو دلالة على حامضية اوكسيد الكروم وتقليله للقاعدية وامساكه لكافة المجاميع الوظيفية المستقطبة وهذا ما يؤيده ظهور النتائج بتفاوت كبير مع السيليكا غير المعاملة وفي دراسة مستقبلية سوف يتم معاملة السيليكا الطبيعية بتراكيز مختلفة من احد الاحماض المعدنية ومقارنة نتائجها مع اوكسيد الكروم (٣+) والسيليكا غير المطعمة هذا فضلا عن دراسة الفرق في الدالة الحامضية قبل وبعد الاستخدام.

جدول (٢) :قيم مواقع حزم الامتصاص لطيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات الاليفاتية ، النفثينية والاروماتية المفصولة من ٣ غم من البترولين بوساطة السيليكا الخام والمطعمة باوكسيد الكروم (٣+) (سم$^{-١}$)

نوع السيليكا	المذيبات المستخدمة	المركبات الاليفاتية		المركبات النفثينية		المركبات الاروماتية	
		νC-H: CH3,CH2	**δC-H:CH_3,CH_2**	νC-H	δC-H	νC-H	νC=C
النموذج الصخري السيليكي المطعم باوكسيد الكروم (٣+)	هكسان	2927.59(s) 2856.51(s)	1377.37(s) 1457.80(s)	2850(s)	1450(s)	3020(w)	1558.06(m)
	تولوين	2926.99(s) 2856.16(m)	1377.54(m) 1457.72(m)	2855(s)	1440(s)	3010(w)	1557.87(m)
	كلوروفورم	2927.37(s) 2856.28(m)	١٣٧٧,٣٤(w) 1457.87(m)	2840(m)	1445(m)	3000(m)	1558.52(w)
	ايثانول	٢٩٢٧.92(vm) 2850 (w)	1370(vw) 1457.53(w)	2845(m)	1450(m)	3020(w)	1558.18(m)
النموذج الصخري السيليكي الخام	هكسان	2926.16(s) 2855.14(s)	1377.19(s) 1458.36(s)	2870(s)	1440(s)	3010(w)	1617.02(m)
	تولوين	2927.11(m) 2810(m)	1370(m) 1457.49(m)	2850(m)	1440(m)	3000(w)	1558.27(w)
	كلوروفورم	2927.64(m) 2805(m)	1370(w) 1457.56(m)	2880(s)	1445(s)	3005(m)	1558.08(m)
	ايثانول	2927.34(m) 2815(w)	1377(w) 1457.53(w)	2840(w)	1450(w)	3010(w)	1558.74(w)

المصادر:

1.Parkes, G.D. and Phil M.A., "Moller's Modern Inorganic Chemistry", Longamns, Green & Co. ,Ltd. London ,(1951).

2.Cotton F.A., and Wilkinson G., "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., John Wiley & Sons Inc. , New York , (1988).

3.Rochow E.G., "Comprehensive Inorganic Chemistry ", 1st.Ed. Vol.2,Pergamon Press, New York, (1973)4. Jassim S.Z., AL-Naqib S.Q., and Dawood Y., "Occurrences Porcellanite in Niniva Governerate, Salamina Area, S.O.M" Library, (1987).

5. Jasim S.Z., and AL-Naqib S.Q.M., J. Geol., Soc .Iraq , 22: 112 (1989).

6.AL-Naqib S.Q., and AL-Dabbagh T.H., "Some Physical & Geotchnical Properties of the New Rock Type Niniva", Rottenddam , ISBN 906191, 16 : 72 (1993).

7. Aswad K.J., Amine M.A., and AL-Naqib S.Q., Dirasat , 22b:1541 (1995).

8. Poll .H., Erdol and Teer , 7 : 350 (1931).

9. Koot J.A. , and Spieght J.G., Fuel ,54 : 179(1975).

10. Spieght J.G., and Moscohopedies S.E., Fuel, 55:187 (1976).

11. Ramadhan O.M., Fuel Science and Technology , Int. Personal Communication (2004).

12. Ramadhan O.M., M.Sc. Thesis, University of Mosul , (1978).

13. Ali L.H., AL-Ghannam K.A., and AL–Rawi J.M., Fuel ,69 :519 (1990).

14. Taher N.H., M. Sc. Thesis, University of Mosul (1998).

15. Taher N.H., Ph.D. Thesis, University of Mosul, (2004).

16. Femalius W.C., "Inorganic Synthesis", Vol.2, Mc-Graw Hill Book Company, Inc., London, (1946).

17. Vogel A., "A Textbook of Quantitative norganic Analysis", 4th. Ed. Longmans, Ltd., London, (1981).

18. Mc-Daniel, M., J. Polym, 19: 8,(1981).

19. Silverstein R.M, Basslar G.C, and Morrill, T.C, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th . Ed. John Wiley & sons, Inc., New York , (1981).

20.Williams, D.H, and Fleming, I., "Spectroscopic Methods Inorganic Chemistry", 4th. Ed. Mc-Graw Hill book Co., Ltd., London , (1991).

21. Ramadhan, O.M., Ph.D. Thesis, University of Manchester , (1987).

Silica Grafted with Cr_2O_3 and Their Application to the Separation of Petrolene

Najla H.Taher[1] and Akram A. Mohammed[2]

[1]*Department of Pharmaceutial, College of Pharmacy, University of Mosul, Mosul, Iraq*
[2]*Department of Chemistry, College of Education,University of Mosul, Mosul, Iraq*

Abstract:

In this research work natural Ninivite silica rocks reacted with chromium oxide (+3) at high temperature was used to separate Qaiyarah petrolenes employing solvents of different polarities using soxhelet extraction into several fractions and comparing the result from this sample with that of the natural untreated silica gel as indicated by I.R.