# دراسة المعاملة الحفازية للنفثا الثقيلة (100–200 °م) باستخدام حفاز البلاديوم المحمول على گاما ألومينا

**قيدار سالم جرجيس عبد الله الحيالي**

*قسم الكيمياء، كلية التربية ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق*

**( تاريخ الاستلام: 2013/5/6 ---- تاريخ القبول: 2013/7/30 )**

**الملخص**

يهدف البحث الى تحضير حفاز من البلاديوم المحمول على الالومينا المتعادلة من نوع گاما المستحصل عليها من خام البوكسايت المتواجد في منطقة الحسينيات في محافظة الانبار والذي يمتاز بكونه غنيا بمعادن الالمنيوم. تم دراسة مكونات خام البوكسايت و الحفاز باستخدام تقنية الاشعة تحت الحمراء واجراء التحليل الحراري الوزني وقد استخدم في معالجة النفثا الثقيلة ذات مدى الغليان مابين (100–200°م) والمستقطرة من نفط خام كركوك ( ابار جمبور) عند درجات حرارية تتراوح مابين (150–300°م) وبنسب وزنية مختلفة من الحفاز وفترات زمنية مختلفة باستخدام مفاعل الاوتوكليف . تم دراسة المكونات الهيدروكاربونية للنفثا (الأم ) والمعاملة بالحفاز المحضر عن طريق معقدات اليوريا وعمليات السلفنة وعدم التشبع للتعرف على محتوى البارافينات المستقيمة والمحتوى العطري والاوليفيني ، وقد اظهرت النتائج قدرة الحفاز على اجراء عمليات الازالة الهيدروجينية واعادة التشكيل ( الريفورم ) .

**الكلمات الدالة :** النفثا، الحفازات،البلاديوم،گاما الومينا

**المقدمة**

يعد خام البوكسايت المصدر الرئيسي لانتاج الالمنيوم حيث ان (85%) من الخام يستهلك لهذا الغرض فضلا عن استخدامه لانتاج مادة الشب (كبريتات الالمنيوم المائية). تتكون رواسب هذا الخام في الطبيعة نتيجة تعرض صخور سيليكات الالمنيوم الى ظروف جوية رطبة تعمل على اذابة السيليكا وزيادة تركيز معادن الالمنيوم بهيئة الجبسايت $Al(OH)_3$ والبوهمايت والدايسبور AlO(OH) .[2،1]

تعرف الحفازات بانها مواد كيميائية تضاف الى وسط التفاعل بكميات قليلة وتعمل على تسهيل حدوث التفاعلات الممكنة من الناحية الثرموداينميكية وذلك عن طريق تقليل او منح التفاعل مسارا للطاقة اقل من المسار الاصلي ويمكن استعادة الحفاز في نهاية التفاعل من دون ان يطرأ علية أي تغيير كيميائي. [3]

إن الغاية من استخدام الحفّازات لا تكمن في زيادة كمية الإنتاج فحسب وإنما تؤدي إلى تحسين نوعية المنتوج من خلال تأثيرها على انتقائية التفاعلات الكيميائية فتعمل على تحفيز التفاعلات الرئيسة وتثبيط التفاعلات الجانبية وبالتالي نحصل على نواتج أكثر نقاوة وبكلفة اقل حيث يمكن الاستغناء عن خطوات لاحقة مثل التنقية والتركيز فضلاً عن تقليل الكلفة الناتجة عن استهلاك الطاقة حيث إن اغلب التحولات الحفّازية تحدث في درجات حرارية واطئة مما يؤدي إلى تقليل كلفة الإنتاج وتحسين اقتصاديات العمليات الصناعية على نحو كبير.[4]

تستخدم حفّازات العناصر الانتقالية بكفاءة عالية في عمليات الهدرجة والإزالة الهيدروجينية والأزمرة وغيرها من العمليات ونظرا ً لكلفة هذه المعادن يتم تحميلها على ساند ملائم لغرض توزيع المعدن على مساحة سطحية كبيرة وبالتالي حدوث امتزاز اكبر للمواد المتفاعلة على سطح الساند والذي بدوره يؤدي إلى زيادة فاعلية الحفّاز وباستخدام اقل كمية ممكنة من المعدن.[5،6] وتشير الادبيات الى العديد من الدراسات والبحوث التي تهدف الى استخدام حفازات ملائمة للتحسين النوعي والكمي للمشتقات النفطية مثل النفثا او الكازولين

تمكن (Hickey)[7] وجماعته من إجراء عملية التكسير الحراري بوجود الهيدروجين للنفثا وذلك بإمرارها على هيئة بخار وبانسيابية معتدلة على حفّاز من الزيولايت المطعم بالبلاتين والبلاديوم والروديوم وباستخدام الألومينا بوصفها مادة ساندة وأظهرت نتائج الدراسة كفاءة الحفّاز العالية في عملية التكسير الهيدروجيني .

وقام (Johns)[8] بإجراء عملية اعادة التشكيل ( الريفورم ) للنفثا الثقيلة باستخدام حفّازات من البلاتين والرينيوم المحمولة على ساند الألومينا ، وأظهرت نتائج الدراسة قدرة الحفّاز على زيادة العدد الأوكتاني للنفثا .

ودرست صالح[9] امكانية زيادة العدد الاوكتاني للنفثا العراقية من خلال إمرارها بالحالة الغازية على حفّاز من البلاتين المحمول على الألومينا ، وأظهرت نتائج الدراسة أن للحفّاز كفاءة عالية في إجراء عمليات الحل الحفّازي وتحويل المركبات البارافينية المستقيمة ذات العدد الاوكتاني الواطئ إلى مركبات متفرعة واوليفينية وارومانية ذات عدد اوكتاني عالٍ.

وتمكن (Carlos)[10]وجماعته من اجراء عملية اعادة التشكيل ( الريفورم ) للنفثا بأستخدام حفاز من البلاتين والرينيوم والقصدير المحمولة على ساند الالومينا واظهرت النتائج فاعلية الحفاز تجاه تفاعلات اعادة التشكيل ( الريفورم ) .

وقام شيخو[11] بإجراء معالجة حفّازية للنفثا العراقية المشتقة من نفط خام كركوك عند درجات حرارية تتراوح بين (300–600 °م) باستخدام حفّاز من البوكسايت وأظهرت نتائج الدراسة قدرة الحفاز على احداث تغيرات في محتوى النفثا من البارافينات المستقيمة والمركبات الاروماتية والاوليفينية وبحسب درجة حرارة المعاملة وذلك عن طريق اجراء تفاعلات الازمرة والازالة الهيدروجينية وعمليات اعادة التشكيل (الريفورم) مما يدل على امكانية استخدام الحفاز في التحسين النوعي للنفثا الثقيلة .

**طريقة العمل**

**1- تهيئة النموذج**

يؤخذ وزن معين من خام البوكسايت ويطحن يدويا" بصورة متجانسة ثم يغربل باستخدام منخل بحجم (200 mesh) وتعاد عملية الطحن والغربلة على الأجزاء غير المطحونة بشكل جيد ويضاف خلال عملية الطحن الكحول الاثيلي لضمان عدم حدوث التهشم الحراري للتراكيب البلورية نتيجة الحرارة الناتجة عن عملية الطحن[12] .

**2- تحضير گاما الومينا ($\gamma$-$Al_2O_3$) من خام البوكسايت**

**Preparation of γ-alumina from Bauxite Ore**

يؤخذ (100غم) من خام البوكسايت ويوضع في دورق سعة (500 سم$^3$) ويضاف اليه (200 سم$^3$) من محلول (4%) ثنائي ثايونايت الصوديوم وتجرى عملية التصعيد الحراري لمدة (3) ساعات باستخدام مكثف عاكس ثم يبرد الدورق الى درجة حرارة الغرفة ويرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر ثم يعامل مع (100 سم$^3$) من حامض الهيدروكلوريك المخفف ( 0.05N ) وتجرى عملية التصعيد الحراري لمدة (4) ساعات باستخدام مكثف عاكس ثم يترك الدورق ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ويرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر ثم يجفف في فرن كهربائي بدرجة (120 °م) لمدة (5) ساعات يبرد الى درجة حرارة الغرفة ويضاف اليه (150 سم$^3$) من ثنائي كبريتيد الكاربون ($CS_2$) على شكل دفعات مع الرج المستمر ثم يرشح الراسب ويجفف في فرن كهربائي بدرجة (110°م) لمدة (3) ساعات ثم ينقل الى بيكر سعة(500 سم$^3$) ويضاف اليه (100سم$^3$) من الماء المقطر الساخن وبعد ذلك يضاف (100سم$^3$) من حامض الكبريتيك المركز ويرج الخليط ميكانيكيا" لمدة (4) ساعات بدرجة ( 110°م) ثم يترك ليستقر لمدة (24) ساعة ثم يرشح المحلول باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ، يؤخذ الراشح ويضاف اليه بضع قطرات من دليل الفينولفثالين ويعادل بمحلول مركز من هيدروكسيد الأمونيوم (25%) قطرة – قطرة مع التحريك المستمر الى ان يتغير لون الدليل إلى اللون الوردي الفاتح ثم يسخن الخليط الى درجة الغليان لمدة (5) دقائق ويترك الراسب ليستقر لمدة (15) دقيقة ثم يرشح باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ويجفف في فرن كهربائي بدرجة (120 °م ) لمدة (3) ساعات ثم تنقل ورقة الترشيح الى جفنة خزفية وتحرق على مصباح بنزن ويتم اكمال عملية الحرق في فرن كهربائي بدرجة (500 °م) لمدة (2) ساعة ثم يوزن النموذج الذي يمثل اوكسيد الالمنيوم من نوع گاما[13،14].

**3- تحضير حفاز البلاديوم المحمول على گاما الومينا**

**Preparation of catalyst Pd on $\gamma$-$Al_2O_3$**

يوضع (50 غم) من گاما الومينا المحضرة في الفقرة (2) في دورق دائري سعة (500 سم$^3$) ويضاف الية (200 سم$^3$) من الماء المقطر ويترك لمدة (24) ساعة ثم يرشح ويغسل الراسب بوساطة (100 سم$^3$) من الماء المقطر ويضاف الراسب الى (1 غم) من محلول كلوريد البلاديوم ($pdcl_4$) المذاب في (80 سم$^3$) من الماء المقطر ويرج الخليط ميكانيكيا لمدة (24) ساعة في حمام مائي بدرجة (30 °م)، يضاف الى الخليط (2%) من محلول حامض الخليك ويرج الخليط بهدوء لمدة (16) ساعة، يترك المحلول ليستقر لمدة (3) ساعات بدرجة حرارة الغرفة ثم يرشح باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ثم يجفف في فرن كهربائي بدرجة (500 °م) لمدة (6) ساعات، ثم ينقع في محلول مشبع من كاربونات الصوديوم لمدة (12) ساعة ثم يرشح باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ولغرض تحويل الحفّاز الى حبيبات يتم نقله الى بيكر سعة (250 سم$^3$) ويضاف اليه كمية مناسبة من الماء المقطر ثم ينقل الى محقنة مناسبة مسيطر عليها للحصول على الشكل الحبيبي ويترك على زجاج الساعة لمدة (24) ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم يجفف في فرن كهربائي بدرجة (130 °م) لمدة (3) ساعات لازالة الماء ثم تجري عملية الكلسنة في الفرن بدرجة (500 °م) لمدة (6) ساعات من اجل اكساب الحفّاز الصلابة وزيادة استقراره الحراري[15].

**4- تقدير كمية البلاديوم المحمول على الألومينا**

**Determination palladium on Alumina**

يوضع (5 غم) من الحفّاز المحضر في الفقرة (3) في جفنة خزفية وينقل الى فرن كهربائي بدرجة (600 °م) لمدة (5) ساعات ثم تبرد الجفنة الى درجة حرارة الغرفة، ينقل النموذج الى بيكر سعة (250 سم$^3$) ويضاف اليه (100 سم$^3$) من محلول (2M) حامض الهيدروكلوريك ويسخن الخليط على حمام مائي بدرجة (80 °م) لمدة (3) ساعات، يرشح المحلول ويؤخذ الراشح ليجفف على حمام مائي بدرجة (90 °م). ثم تنقل الجفنة إلى فرن كهربائي بدرجة(120°م) لمدة (3) ساعات ، توزن المادة المجففة التي تمثل كلوريد البلاديوم ومنها تحسب كمية البلاديوم [16].

**5- المعالجة الحفازية للنفثا**

يوضع (50 سم$^3$) من النفثا في مفاعل الاوتوكليف المحكم الغلق والمصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless steel) ثم يضاف (0.5 غم) (1%) من الحفاز ويوضع المفاعل في حمام زيتي يحوي على محرار لضبط درجة الحرارة بعدها يسخن الزيت الى درجة (150°م) وبعد استقرار درجة الحرارة يحسب الزمن لمدة ساعة واحدة ثم نوقف التسخين ونرفع المفاعل من الحمام الزيتي ويترك ليبرد الى درجة حرارة المختبر ثم يفتح وتؤخذ محتوياته وترشح باستخدام ورقة ترشيح لفصل الحفاز عن نواتج التفاعل التي يتم تحويلها الى حاويات خاصة ليتسنى دراستها لاحقا . تكرر نفس العملية بدرجات حرارية مختلفة (200،250،300°م)

**6- اعادة تنشيط الحفازات Reactivation of Catalysts**

تجرى عملية اعادة تنشيط الحفاز لغرض ازالة الترسبات الكاربونية المتراكمة على سطحه والتي تؤدي الى تقليل فاعليته، حيث يتم دورياً غسل الحفاز بالبنزين الساخن ثم يترك ليجف بدرجة حرارة المختبر ثم ينقل الى فرن كهربائي ليجفف بدرجة حرارة (120)°م لازالة الرطوبة التي امتصها من الجو وبذلك يصبح مهيأ للاستخدام مرة ثانية[17].

**7- الدراسات التي اجريت على النفثا الأم والمعالجة:**

**7-1- فصل البارافينات المستقيمة باستخدام معقدات اليوريا**

يوضع (20 غم) من اليوريا في دورق مخروطي سعة (250 سم$^3$) ويضاف اليها (50 سم$^3$) من الميثانول المطلق ثم يرج لمدة (15) دقيقة مع تسخين هادئ حتى ذوبان اليوريا، ثم يضاف الى الدورق (15 غم) من النفثا ويسد بسداد محكم و يوضع في جهاز الرج الميكانيكي لمدة (55) دقيقة بدرجة (40 °م) حيث يظهر معقد اليوريا مع البارافينات بشكل مادة هلامية بيضاء اللون ويترك المعقد ليستقر لمدة (15) دقيقة في ماء بارد ثم يرشح باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد رقم (42) ويغسل المعقد المتكون جيدا بالميثانول المطلق البارد

ويترك ليجف على ورقة الترشيح بدرجة حرارة المختبر لمدة (24) ساعة ، يفكك المعقد المتكون باضافة (30 سم$^3$) من الماء المقطر ويرج مع التسخين عند درجة حرارة (60-70 °م) لحين اختفاء أية مادة صلبة وزوال التعكر ثم ينقل الخليط الى قمع فصل حيث تهمل الطبقة المائية وتؤخذ الطبقة العضوية التي تمثل البارافينات المستقيمة وتجفف باضافة كلوريد الكالسيوم اللامائي وتوزن وتحسب نسبتها المئوية[18].

**7-2- تقدير نسبة المركبات الأروماتية باستخدام حامض الكبريتيك المركز**

يوضع (10 غم) من النفثا في دورق سعة (50 سم$^3$) ويضاف اليها (10 غم) من حامض الكبريتيك المركز قطرة- قطرة عند درجة (55 °م) في حمام مائي وبعد الانتهاء من الاضافة يرج المحلول لمدة (50) دقيقة عند درجة الحرارة نفسها ثم يبرد الى درجة حرارة الغرفة وينقل الى قمع فصل حيث يلاحظ تكون طبقتين أحداهما بلون أحمر مائل إلى البني تمثل المركبات الأروماتية المسلفنة والأخرى عديمة اللون تمثل باقي المركبات الهيدروكاربونية التي لا تتفاعل مع الحامض، تؤخذ الطبقة غير الأروماتية وتغسل بالماء المقطر غسلا جيدا وتجفف بوساطة كلوريد الكالسيوم اللامائي ويحسب وزنها ومن فرق الوزنين يمكن حساب المحتوى الاروماتي للنموذج المعامل بدرجات حرارة مختلفة[19].

**7-3- تقدير نسبة المركبات غير المشبعة (الاوليفينية)**

يتم تقدير المركبات غير المشبعة عن طريق قياس عدد البروم حيث يوزن (5 غم) من النفثا وتوضع في دورق مخروطي سعة (50 سم$^3$) ثم تسحح مع محلول البروم القياسي (0.5 عياري) المذاب في الكلوروفورم وبعد ثبات اللون الاصفر المائل الى البرتقالي تؤخذ القراءة وتحسب كمية البروم وزنا باستخدام القانون الآتي[20]:

$$Br_2\ No. = \frac{N \times M.Wt \times V}{10 \times Wt.}$$

حيث ان :

N = عيارية البروم

M.Wt = الوزن الجزيئي للبروم

V = حجم البروم من السحاحة (سم$^3$)

Wt = وزن النموذج (غم)

**النتائج والمناقشة**

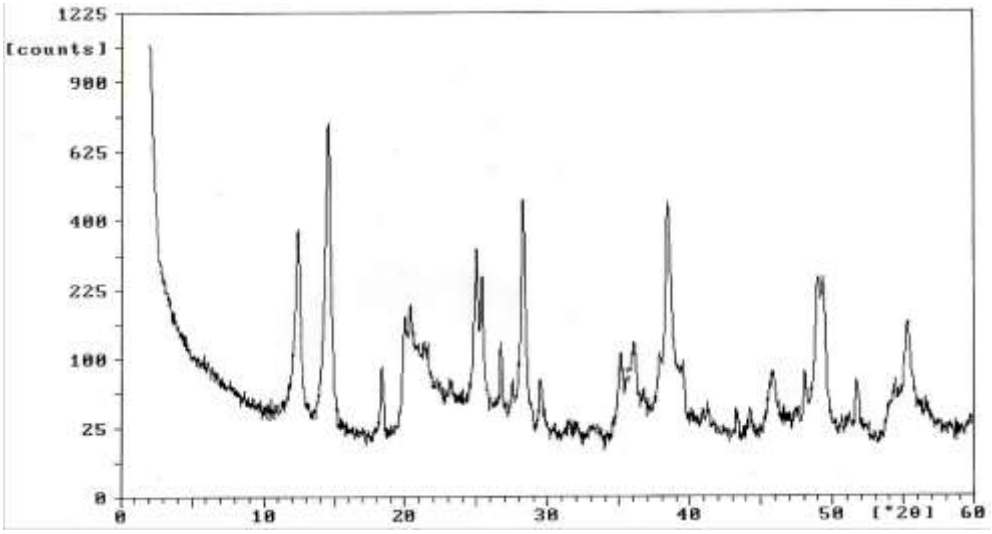
نظرا لما للحفازات من دور رئيسي في انتاج المواد الاولية الضرورية للصناعات البتروكيمياوية فضلا عن استخدامها الواسع في عمليات التكرير النفطي ، ادى ذلك الى تزايد الطلب على هذه الحفازات وبالتالي ارتفاع اسعارها التي تضيف كلفة الى كلفة الانتاج لهذا السبب تم استغلال خام البوكسايت في هذه الدراسة والذي يعد من الخامات الطبيعية والمتوفرة بكميات كبيرة وعلى مساحات شاسعة غرب العراق حيث استخدم الخام في تصنيع حفازات تستخدم لغرض التحسين النوعي للنفثا الثقيلة المستقطرة من نفط خام كركوك ( ابار جمبور).

وقد تم دراسة خام البوكسايت باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (X-ray Diffraction) لغرض التعرف على المعادن الطينية وغير الطينية كماً ونوعاً من خلال شدة انماط الحيود لكل معدن من المعادن المتواجدة في هذا الخام ويبين الشكل (1) حيود الاشعة السينية لخام البوكسايت ويمكن توضيح قيم المسافات الذرية (d-spacing) والزوايا (2θ) بالجدول (1).

**الجدول (1) قيم المسافات الذرية والزوايا (2θ) للمعادن من حيود الاشعة السينية لخام البوكسايت.**

| Minerals | 2θ | Peak intensity | d-spacing | $I/I_1$ |
|---|---|---|---|---|
| Kaolinite | 12.4 | 217 | 7.124 | 47.2 |
| | 21.4 | 90 | 4.144 | 13.5 |
| | 23.1 | 48 | 3.843 | 7.1 |
| | 25.3 | 225 | 3.514 | 33.5 |
| | 45.8 | 61 | 1.983 | 9.1 |
| | 51.6 | 49 | 1.772 | 7.3 |
| Boehmite | 14.5 | 671 | 6.08 | 100 |
| | 28.5 | 445 | 3.160 | 66.4 |
| | 38.4 | 416 | 2.348 | 62.0 |
| | 39.5 | 77 | 2.284 | 11.5 |
| | 48.9 | 222 | 1.864 | 33.1 |
| Gibbsite | 18.3 | 62 | 4.842 | 9.3 |
| | 20.3 | 193 | 4.631 | 28.8 |
| | 36.7 | 40 | 2.452 | 5.9 |
| Halloysite | 35.0 | 88 | 2.561 | 13.2 |
| Quartz | 26.6 | 112 | 3.344 | 16.7 |
| | 55.3 | 150 | 1.204 | 41.0 |
| Calcite | 29.4 | 49 | 3.036 | 7.3 |
| | 36.1 | 92 | 2.491 | 13.7 |

وقد تم حساب النسب المئوية لكل معدن من المعادن التي ظهرت في الجدول اعلاه من خلال وزن المنحنى الرئيس لكل معدن المتواجد في نمط الحيود ومن حساب نسبة وزنه إلى مجموع أوزان المنحنيات الرئيسة للمعادن مجتمعه نحصل على النسبة المئوية للمعدن ويوضح الجدول (2) النسب المئوية لهذه المعادن.




**الشكل (1) حيود الاشعة السينية (XRD) لخام البوكسايت العراقي**

**الجدول (2) النسب المئوية للمعادن المتواجدة في خام البوكسايت من خلال قياس حيود الاشعة السينية**

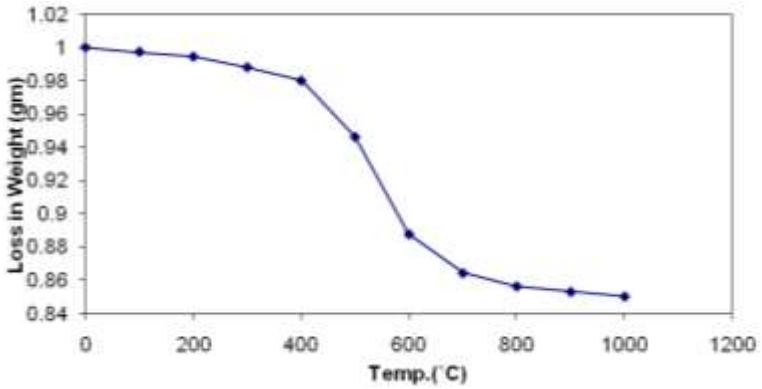
| Minerals | Percentage (%) |
|---|---|
| Boehmite | 36.166 |
| Kaolinite | 20.819 |
| Quartz | 14.511 |
| Halloysite | 12.055 |
| Gibbsite | 9.841 |
| Calcite | 5.480 |

## التحليل الحراري الوزني لخام البوكسايت والحفاز المحضر Thermo Gravemetric Analysis for Bauxite & Catalyst

تعد دراسة التحاليل الحرارية الوزنية للخامات الطينية مهمة للتعرف على كمية ونوع جزيئات الماء الموجودة فيها وكذلك يمكن التعرف على وجود الكاربونات والبيكاربونات المتواجدة على شكل معادن (الكالسايت والدولومايت)، اذ تفقد الخامات الطينية جزيئات الماء الممتزة على السطح عند درجة حرارة (110)°م، بينما تفقد بدرجة حرارة اعلى من (250)°م جزئيات الماء داخل قنوات التركيب البلوري المسامي وعند رفع درجة الحرارة الى اعلى من (350)°م يتم فقدان مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في تركيب الخامات على شكل جزيئات ماء، اذ تتحول كل مجموعتي هيدروكسيل الى جزيئة ماء تاركة ذرة اوكسجين واحدة على التركيب البلوري للخام، بينما يبدأ كلسنة الكاربونات عن طريق فقدان غاز $CO_2$ وتحول عناصرها الى هيئة اوكسيدية بعد درجة حرارة (450)°م وحتى درجة حرارة (700)°م تقريباً.

**الجدول (3) نتائج التحليل الحراري الوزني لخام البوكسايت**

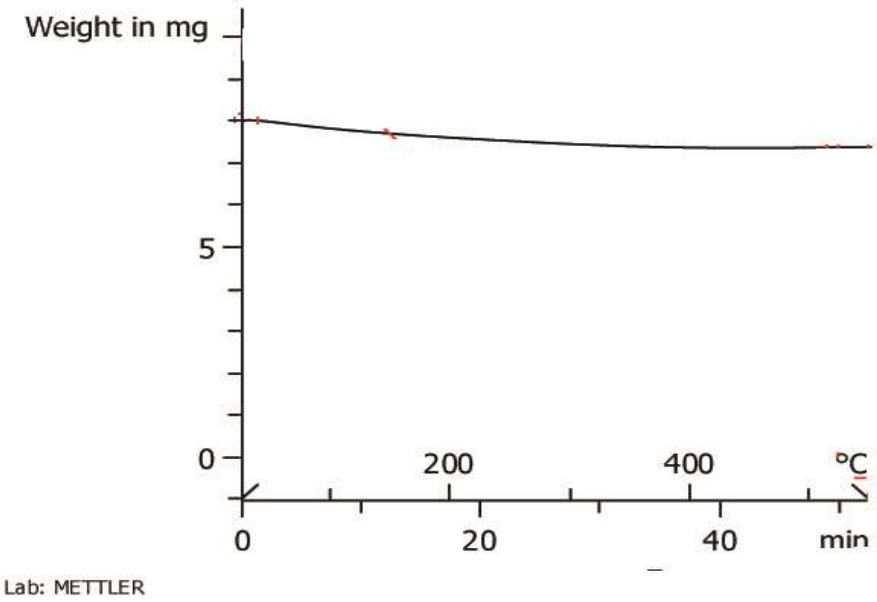
| Temp. °C | weight (gm) |
|---|---|
| 0 | 1 |
| 100 | 0.9973 |
| 200 | 0.9944 |
| 300 | 0.988 |
| 400 | 0.98 |
| 500 | 0.9261 |
| 600 | 0.8875 |
| 700 | 0.8641 |
| 800 | 0.8561 |
| 900 | 0.8528 |
| 1000 | 0.85 |




**الشكل (2) التحليل الحراري الوزني لخام البوكسايت**

يتبين من الجدول (3) والشكل (2) ان الماء الممتز على السطح يبلغ تقريباً (0.3%) من وزن خام البوكسايت عند درجة حرارة (100)°م ونلاحظ استمرار الفقدان حتى درجة (250)°م لتبلغ ما يقارب (0.7%) وهو يمثل فقدان جزئيات الماء داخل قنوات التركيب البلوري المسامي، اما فقدان جزيئات الماء الناتجة من تحول بعض مجاميع الهيدروكسيل الى جزيئات ماء فتبدأ من بعد درجة حرارة (300)°م الى (400)°م والتي بلغت (1.3%) من وزن الخام، وعند الاستمرار بالتسخين الى درجة حرارة (700)°م نلاحظ ان الخام يفقد في مدى الكلسنة (400–700)°م ما مقداره (11.6%) ويمثل هذا فقدان الكاربونات والبيكاربونات المتواجدة في الخام فضلا عن جزيئات الماء التي لم تفقد في عمليات التسخين الاولية.

وفيما يتعلق بالحفاز فقد لوحظ عدم حدوث تغيير ملحوظ في الوزن مع ارتفاع درجات الحرارة دلالة على استقراره الحراري وكما مبين في الشكل (3).




**الشكل (3) التحليل الحراري الوزني للحفاز المحضر**

**مواصفات النفثا قيد الدراسة**

تم الحصول على النفثا الثقيلة من شركة المصافي الشمالية في كركوك ضمن مدى الغليان(100–200°م) ويوضح الجدول الأتي المواصفات القياسية للنفثا:

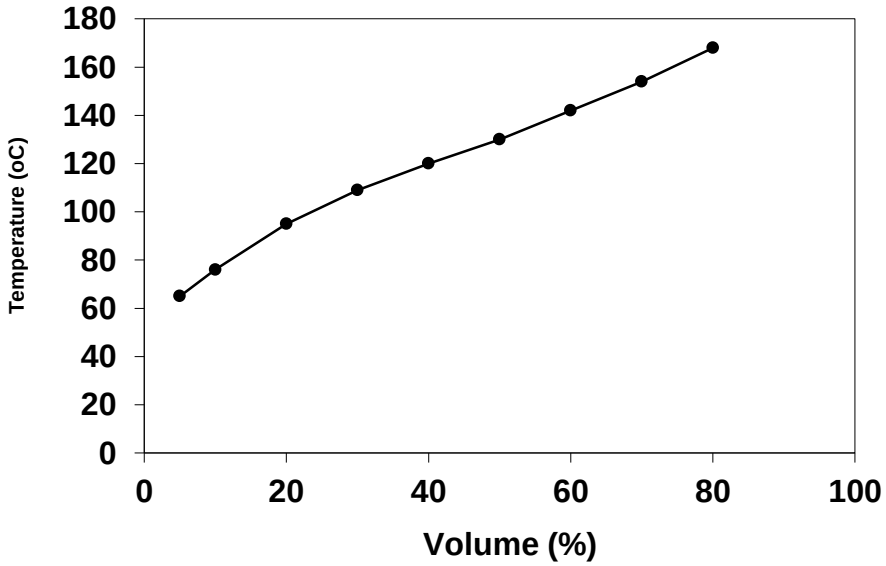
**الجدول (4): المواصفات العامة للنفثا الأم**

| | |
|---|---|
| Specific gravity at 60/60 °F | 0.7458 |
| A.P.I Gravity | 58 |
| Refractive Index at 20 °C | 1.42109 |
| Copper Strip Corrosion | 4 b |
| Ried Vapor Pressure at 100 °F | 2.8 |
| Kinematic Viscosity at 80 °F | 0.79326 |
| Kinematic Viscosity at 100 °F | 0.71190 |
| Kinematic Viscosity at 120 °F | 0.67122 |
| Acidity | 1.8775 |
| “K” factor | 12.00 |

ولغرض التأكد من مدى الغليان تم اخذ (50سم$^3$) من النفثا الخام واجريت عملية التقطير لها في حمام زيتي وجمع الحجم المتراكم وكما موضح في الجدول (5) والشكل (4).

**الجدول (5): قيم التقطير القياسي للنفثا من مصافي كركوك**

| Volume (%) | Temperature (°C) |
|---|---|
| I.B.P at °C | 39 |
| 5 | 65 |
| 10 | 76 |
| 20 | 95 |
| 30 | 109 |
| 40 | 120 |
| 50 | 130 |
| 60 | 142 |
| 70 | 154 |
| 80 | 168 |
| 90 | 191 |
| End point | 202 |




**الشكل (4) : منحنى التقطير القياسي للنفثا**

وقد تم دراسة النفثا بصورة تفصيلية مختبريا من ناحية المكونات الهيدروكاربونية المختلفة واطلق عليها النفثا (الأم).

**اختيار الظروف المناسبة للمعالجة الحفازية**

تم اختيار الظروف الاولية للمعالجة الحفازية وكانت كما في الجدول (6).

**الجدول (6) الظروف الاولية للمعالجة الحفازية**

| Temp. (°C) | Reaction Time(hrs.) | Catalyst Ratio (%) | n-Paraffin (%) | Aromatic (%) | Olefins (%) | Other Comp.* | Density gm/cm$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| النفثا ( الام) | _____ | _____ | 14.27 | 12.3 | 0.15 | _____ | 0.773 |
| 150 | 1 | 1 | 12.8 | 16.8 | 20.8 | 49.6 | 0.758 |
| 200 | 1 | 1 | 10 | 18.2 | 24.2 | 47.6 | 0.772 |
| 250 | 1 | 1 | 8.4 | 24.3 | 26.2 | 41.1 | 0.791 |
| 300 | 1 | 1 | 2.2 | 21.1 | 25.4 | 51.3 | 0.783 |

* Branched Paraffins and Naphthenic compound

يلاحظ من الجدول (6) ان افضل درجة حرارة هي (250°م) حيث تم الحصول على اعلى نسب من المركبات الاروماتية والاوليفينية عند هذه الدرجة ، بعد ذلك تم تثبيت درجة الحرارة كأفضل درجة حرارة ونسبة الحفاز مع تغيير زمن التفاعل الى ساعتين وثلاث ساعات وكانت النتائج كما مبين في الجدول (7).

**الجدول(7) ظروف التفاعل للمعالجة الحفازية بعد تغيير زمن التفاعل**

| Temp. (°C) | Reaction Time(hrs.) | Catalyst Ratio (%) | n-Paraffin (%) | Aromatic (%) | Olefins (%) | Other Comp.* | Density gm/cm$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| النفثا ( الام) | _____ | _____ | 14.27 | 12.3 | 0.15 | _____ | 0.773 |
| 250 | 2 | 1 | 6.8 | 18.2 | 27.2 | 47.8 | 0.745 |
| 250 | 3 | 1 | 2.2 | 28.3 | 33.6 | 35.9 | 0.751 |

يلاحظ من الجدول (7) ان زيادة زمن التفاعل الى ثلاث ساعات ادى الى زيادة نسبة المركبات الاروماتية الى (28.3%) وكذلك زيادة نسبة المركبات الاوليفينية الى (33.6%) .

وعلى نفس المبدأ تم التعرف على تأثير زيادة نسبة الحفاز من (1%) الى (2%) بتثبيت درجة الحرارة عند (250°م) وزمن التفاعل (2) ساعة و(3) ساعات وكما مبين في الجدول (8) حيث لوحظ عند زمن تفاعل (2) ساعة نقصان في نسبة المركبات البارافينية بمقدار (1.4%) والمركبات الاروماتية بمقدار (5.2%) وكذلك نقصان في نسبة المركبات الاوليفينية بمقدار (2.4%) بالمقارنة مع الظروف الاولية للمعالجة الحفازية استخدام.

اما عند زيادة زمن التفاعل الى (3) ساعات لوحظ نقصان في نسبة المركبات البارافينية بمقدار (12%) مقارنة مع النفثا الام مايدل ايضا على ان للحفاز القدرة على اجراء تفاعلات الحل الحفازي للبارافينات وتحويلها الى غازات وكذلك يلاحظ زيادة في نسبة كل من المركبات الاروماتية والاوليفينية بمقدار(11%) و(25%) على التوالي مقارنة بالنموذج غير المعامل

**الجدول (8) ظروف التفاعل للمعالجة الحفازية بعد تغيير نسبة الحفاز ودرجة الحرارة**

| Temp. (°C) | Reaction Time(hrs.) | Catalyst Ratio (%) | n-Paraffin (%) | Aromatic (%) | Olefins (%) | Other Comp.* | Density gm/cm$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| النفثا ( الام) | _____ | _____ | 14.27 | 12.3 | 0.15 | _____ | 0.773 |
| 250 | 2 | 2 | 7 | 19.1 | 24.6 | 49.3 | 0.753 |
| 250 | 3 | 2 | 2.4 | 21.3 | 25.6 | 50.7 | 0.761 |

وعند زيادة نسبة الحفاز الى (3%) مع تثبيت زمن التفاعل عند (3) ساعات باعتباره أفضل زمن للتفاعل لم يلاحظ تغيير جديد عن الظروف السابقة وكما مبين في الجدول (9).

**الجدول(9) ظروف التفاعل للمعالجة الحفازية بعد تغيير نسبة الحفاز (3%)**

| Temp. (°C) | Reaction Time(hrs.) | Catalyst Ratio (%) | n-Paraffin (%) | Aromatic (%) | Olefins (%) | Other Comp.* | Density gm/cm$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| النفثا ( الام) | _____ | _____ | 14.27 | 12.3 | 0.15 | _____ | 0.773 |
| 250 | 3 | 3 | 6.6 | 20.1 | 25.2 | 48.1 | 0.736 |

وبذلك يمكن الاستنتاج ان للحفاز القدرة على التحسين النوعي للنفثا الثقيلة من خلال زيادة نسبة المركبات الاوليفينية والمركبات الاروماتية عن طريق تحفيز التفاعل تجاه عمليات الازالة الهيدروجينية وعمليات اعادة التشكيل (الريفورم) وان افضل الظروف كانت عند استخدام نسبة الحفاز (1%) ودرجة حرارة (250°م) وزمن تفاعل (3) ساعات .

**المصادر**


1. V. Kablik, "Characterization and Applications of Red Mud from Bauxite processing", Journal of Minerals, Vol.23, (2007). No.4, p.p.27-38.
2. T. Bolka, "Mineral of the month: Bauxite", Journal of The Chip and Lick Newsletter, Vol. 54, (2008), No. 7.
3. G. Rothenberg, "Catalysis", Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2008), p.10-16.
4. J.R. Regalbuto, "Catalyst Preparation : Science and Engineering", Taylor and Francis Group, LLC. ,(2007), pp.9-376.
5. G.P. Chiusoli, and P.M. Maitlis, "Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes," Published by The Royal Society of Chemistry,UK, (2006) PP.1-9,85.
6. W.H. Gispen ,"Support Effects in Heterogeneous Catalysis", Drukkerij Ponsen and Looijen, Wageningen , (2002), p.2.
7. J.Hickey, J., Karlton, B. Morrison, and R.A. Morrison, "Hydrocracking Naphtha Using mildly steamed , nobel metal – containing zeolite - beta", (1989), Abs.U.S. Patent, No.4812223.
8. W.F. Johns," Catalytic reforming process for heavy cracked naphtha" ,(1999), Abs. U.S. Patent, No. 5972207.
9. و.م.، صالح، "تحسين العدد الاوكتاني للنفثا العراقية"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل. (2002). العراق.
10. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Gimenez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel "Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt-Re-Sn/Al2O3 naphtha reforming catalysts", Catalysis Today, Vol.107, (2005), No. 108, pp.637-642.
11. أ.غ. شيخو، "تحضير حفازات من خام البوكسايت واستخدامها في التحسين النوعي للنفثا الثقيلة (100−200 م°)"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل،(2008)،العراق

16. B.A. Balvantrai,, B.H. Chand, and J.R. Vir, "Process for the recovery of Palladium from Spent Silica", U.S. Patent, (2006), No. 7108839.
17. Review of UOP Detal Process (1997). General Operating Manual, Nirma Ltd., Baroda, India.
18. A. Hoppe, "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Mc ketta(ed.) , Vol.8, Interscience Publishers, Inc. NewYork, (1964),pp.657-661.
19. Standard methods of the Institute of Petroleum IP 145/55,(1959),pp.35-36.
20. Imperial Petroleum Standard IP 275, (2004), England.
12. J. Sussman, "Physical Method in Determinative Mineralogy", 2nd ed., Academic Press, London, (1977), pp. 2-6.
13. Review of Johnson Matthey plc, U.K., "The Catalyst Technical handbook", (2008), pp.5-9.
14. س. م. الدباغ،،"انتاج الشب من خامات البوكسايت المحلية"، وقائع دورة التعليم المستمر ،جامعة الموصل،(2008)،العراق.
15. A.K. Talukdar, K.G. Bhattacharyya and S. Sivasanker, "Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts",Journal of Applied Catalysis, Elsevier Science Publishers, Vol.96, (1993), pp.229-239.

# Study of Catalytic Treatment for Heavy Naphtha (100-200°C) Using Palladium pillared γ-alumina catalyst.

**Q.S. Al-Hyali**
*Chemistry Department, College of Education, University of Mosul, Mosul, Iraq*
**(Received: 6/5/2013 ---- Accepted: 30/7/2013)**

## Abstract
This study was aimed to prepare Palladium pillared γ-alumina catalyst obtained from Iraqi bauxite Ore in ALhassainiat district near al-Anbar Government that has high aluminum metals. The prepared catalyst was studied using I.R and TG, which used in the catalytic treatment of heavy naphtha b.p. (100-200°C) derived from Kirkuk crude oil at reaction temperature ranged from (150-300°C) using autoclave reactor.

The hydrocarbon compositions of the treated naphtha and the Main feedstock were studied in order to determine the amounts of n-paraffins , aromatic content in addition to the unsaturated compounds .

The results showed that the activity of the catalyst prepared can be used for dehydrogenation and catalytic reforming processes .

**Key Word:** Naphtha, Catalysis, Palladium, γ-alumina .