الأكاديمية الليبية



مدرسة العلوم الأساسية

قسم الكيمياء

بحث بعنوان: دراسة إمكانية استحداث محفزات من البيئة الليبية لتفاعلات هدرجة غاز الأستلين.

Development of Catalyst Materials from Libyan Environment for Hydrogenation of Acetylene.

إعداد الطالبة : الخامسة ضو مصباح القاسمي

رقم القيد: 17541

لاستكمال متطلبات درجة الإجازة العالية (الماجستير) في الكيمياء

تحت إشراف: أ. د. عزالدين أحمد عرفة

ربيع 2016

الإهداء

إلى من عشت فيه عمراً وأشم في ترابه عطراً ...

" وطني الغالي "

إلى من لا أوفي قدرا و أرتقي لمكانتهما حتى ولو صعدت أعلى الجبال قمما...

" أمي وأبي "

إلى من لاتفارقكم عيناي نظرا وأسترد طفولتي معهم في أجمل صورا ...

" إخواتي وأخواتي "

إلى من التقطت لي الأيام معهم أروع صورا ولن يقف لساني عن حبي لهم

ذكرا...أصدقائي...

الشكر والتقدير

بسم الله الذي وسع كل شي علماً، والحمد لله حمداً كثيراً يليق بجلال وجهه الكريم وسلطانه العظيم، والصلاة والسلام على سيدنا ورسولنا محمد وعلى أله وصحبه أجمعين.

وبعد.... فيطيب لي بعد أن وفقني الله تعالى في أنجاز هذه الدراسة المتواضعة، أن أعترف مخلصة بالشكر لله أولا وأَخراً، وان أتقدم بأسمى آيات الشكر والتقدير إلى أصحاب الفضل الكبير، لما قدموه لي من نصح وإرشاد ومعونة وفي مقدمتهم أستاذي الجليل الدكتور عزالدين عرفة على أقتراحه مشروع البحث الذي سعدت بإشرافه ولقد أعطاني بإخلاص من وقته وجانب فكره، فجزاه الله عني خير الجزاء وجزيل العطاء وجعلني له تلميذة من أهل الوفاء.

والشكر كذلك موصول الى إدارة معهد النفط الليبي على موافقتهم على استخدام أجهزة مختبر المحفزات واخص بالذكر المشرف الفني المهندس سيف الأسلام مصطفى الورفلي والمهندسات أسماء فرج مرعي وأحلام الصادق بن حامد وفوزية رمضان الأحمر على مساعدتهم في تحليل نواتج هدرجة غاز الأستلين على محفزات تحت الدراسة بجهاز أشعة الحيود السينية والمجهر الألكتروني الماسح والمهندسة كريمة على جهاز كروموتوغرافيا الغاز.

كما يسرني إن اشكر أعضاء هيئة التدريس بالأكاديمية وأخص بالذكر الأساتذة الدكتور البشير الناجح والدكتور محمد الليد على مساعدتهم في تحليل بعض النتائج والشكر كذلك موصل ايضا الي الأستاذ ابوالقاسم قشوط على ضيافته بمنارة العريفي – جنزور خلال هذه الدراسة .

أتمنى أيضاً أن أشكر عائلتي على صبرهم ودعمهم المتواصل وأخص بالشكر أمي الغالية وكذلك إخواتي وأخواتي وأبنائهم حفظهم الله جميعاً.

شكر خاص للأستاذ أنور محمد بورتيمة على تعاونه ومساعدته لي والاخت عواطف صالح الغزيوي على مساعدتها لي.

قائـــــمة المحـــــــــتويـــــات

الموضوع	الصفحة
الإهداء	**أ**
الشكر والتقدير	**ب**
قائمة المحتويات	**د**
ملخص الرسالة باللغة العربية	**ط**
ملخص الرساله باللغة الإنجليزيه	**ل**
الباب الأول : مقدمة	
1-1. الخلفيه العلمية	1
1-2. الأنظمة المستخدمة في هدرجة غاز الأستلين	2
1-2-1. نظام الضغوط المنخفضة	2
1-2-2. نظام الضغوط العالية	4
1-3. المحفزات والتحفيز	5

1-3-1. تعريف المحفزات 6

1-3-2. خصائص المحفزات 8

1-3-3. أنواع المحفزات 9

1-3-4. تصنيف المحفزات 11

1-3-5. نقصان فاعلية المحفزات وإعادة تنشيطها وتسممها 14

1-3-6. إنتقائية المحفزات 17

1-3-7. مدلول المتغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية 17

1-3-8. حركية التفاعلات الكيميائية 22

2- أهداف البحث 23

الباب الثاني: الجزء العملي

3- المواد والتجهيزات 20

3-1-1. المواد المحفزة 20

3-1-2. الغازات المستخدمة 21

3-1-3. مواد أخرى 21

2-3.الأجهزة المستخدمة

21

3-2-1. وصف المنظومة المستخدمة

22

3-2-2. جهاز كروموتوغرافيا الغاز (G.C)

24

3-2-3. جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) 25

3-2-4. جهاز التحليل الحراري والوزني (TGA)

25

3-2-5. جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

26

الباب الثالث: النتائج والمناقشة

4-1-1. نتائج حيود الأشعة السينية على المحفزات تحت الدراسة

28

4-1-2 .حساب حجم جسيمات المحفزات تحت الدراسة باستخدام حيود الأشعة السينية

29

4-1-3. تفاعلات هدرجة غاز الأستلين على المحفزات عند درجات حرارة مختلفة

33

4-1-4. تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-0 34

4-1-5. تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-1 35

4-1-6. تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-2 36

4-1-7. تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh -3 36

4-1-8. حساب رتبة تفاعل هدرجة غاز الأستلين 37

4-1-9. تأثير المعالجة بألأكسجين على تفاعل هدرجة غاز الأستلين 39

4-1-10. تأثير المعالجة بأول أكسيد الكربون على هدرجة غاز الأستلين 40

4-2. دراسة الثوابت الثروموديناميكة وحركية تفاعل هدرجة غاز الأستلين 41

4-2-1. دراسة التغيرفي الإنثالبية لتفاعل هدرجة غاز الأستلين

4-2-2. دراسة التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل وطاقة التنشيط 43

4-2-3. دراسة التغير في الطاقة الحرة (ΔG) وحساب التغير في الأنتروبيا (ΔS) 43

4-2-4. التحليل الحراري والوزني للمحفزات التي تم استخدامها 45

4-3. دراسة الشكل الخارجي للمحفزات بواسطة المجهر الألكتروني الماسح 51

الباب الرابع

5- الاستنتاجات 55

5-1. آلية تكون غاز الإيثان 56

5-2. آليات تكون غاز الميثان وغاز وإيزوبنتان وغاز هبتان 57

5-3. التوصيات 59

5 -4. المراجع 61

الملخص

النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة لتفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفزات التي تم تحضيرها بنسب وزنية من خام حديد وادي الشاطئ والمعرفة كالتالي:- Sh-0 (خام حديد كما استلم) و Sh-1 (1خام حديد وادي الشاطئ :1 رمل قبرعون) و Sh-2 (1خام حديد : 4 رمل قبرعون) و Sh-3 (1خام حديد : 4 رمل قبرعون معالج 0.1M HCl). تفاعلات هدرجة غاز الأستلين على هذه المحفزات بينت إنتاجية عالية لغاز الإيثان (95± 3%) وأنتاجية منخفضة للغازات على التوالي ميثان، أيزوبنتان، هبتان .

نتائج حيود الأشعة السينية (XRD): بينت أن حجم الجسيمات يتراوح مابين 7 .381 الى 232.1 انجستروم ولا تعتمد على المعالجة الحرارية أو الأكسجين أو بغاز أول أكسيد الكربون أو خليط التفاعل (الأستلين والهيدروجين) .

نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM): أوضحت إن سطح المحفزات التي تم دراستها خشنة وغير متجانسة .

نتائج التحليل الحراري والوزني (TGA): أشارت إن نسبة الفحم المتكونة على أسطح المحفزات تحت الدراسة لا تتعدى 4.6% - 2.3% .

معالجة المحفزات بالأكسجين أو أول أكسيد الكربون لم تغير منِ أنتاجية أو أنتقائية هذه المحفزات أتجاه تفاعل هدرجة غاز الأستلين عند الظروف (H_2 :C_2H_2 (1:3 50°C و زمن 5 دقائق .

من خلال النتائج المتحصل عليها تم رسم آلية لتفاعل هدرجة غاز الأستلين على هذه المحفزات وأن التفاعل من الواضح غير محكوم بعامل ثرموديناميكا وهندسي وحساب المتغيرات الحرارية عند 50°C كالتالي :-

إنثالبية التفاعل ΔH عند درجة 50°C تساوي 130.18 جول/ مول و ΔE عند درجة 50°C و تساوي 135.5 جول / مول و E_a عند درجة 50°C وتساوي 124.83 جول / مول

ΔG عند درجة 50°C تساوي -35.50 ± 0.23 كيلو جول / مول و ΔS عند درجة 50°C وتساوي

0.4 كيلو جول / مول.

Abstract

The results which have been obtained in this study for the reaction of acetylene With the catalyst materials which have been prepared from Wadi- Elshati revealed which designated as Sh-0 (the raw material as received), Sh-1(1:1- Fe raw material: Gabor Oun sand), Sh-2 (1:4-Fe raw material: Gabor Oun sand) Sh-3(1:4 – Fe raw material: Gabor Oun sand treated with 0.1M HCl), The reactions of acetylene hydrogenation with these catalyst materials showed high productivity for ethane gas (95±3%) and very low yield for the gases, methane, isopentan and haptane .

The results of x-ray diffraction reviled low accuracy for the particle size between 232.1 A° to 381.7 A°, Treatment of catalysts with carbon monoxide, or oxygen or heat or reaction mixture did not change particle size.

The scanning electron microscope (SEM) results indicate that the surfaces of the catalysts studied have amorphous morphology and heterogeneous structure,

The Thermo gravi metric analysis (TGA) .indicates that the amount of coke formed on the catalysts surfaces did not exceed 2.3 – 4.6%.

Treatment of the catalysts with oxygen or carbon monoxide did not change the product distribution or selectivity of these catalysts towards the hydrogenation of acetylene at $1{:}3$ acetylene: hydrogen, 50°C, 5min.

From the results obtained, three mechanisms hare been drawn for the reaction of acetylene on these catalysts. The acetylene hydrogenation seems to be neither governed by thermodynamic nor mechanistic factors and the thermal parameters at 50°C have been calculated as follows:

$\Delta G = -35.50 \pm 0.23 KJ/mol$, $\Delta S = 0.4 KJ/mol$, $\Delta H = 130.18 J/mol$, $\Delta E = 135.5\, J/mol$, $E_{\mathrm{a}} = 124.83\, J/mol$.

المقدمة

1-1.الخلفية العلمية[12-18]

زيادة الطلب على إنتاج البلاستيك والألياف المنتجة صناعيا والمطاط الصناعي والأسفنج المستخدم في الإنشاءات وذلك لتخليق عدة جزيئات معقدة يتطلب ذلك كميات كبيرة من المواد الخام من المركبات الأوليفينية وخاصة على سبيل المثال وليس الحصر الإيثيلين والبروبلين اللذان يستعملان كأساس لتغذية التصنيع في إنتاج البوليمرات. لهذا تعتبر هذه الكيماويات ذات أهمية كبيرة جدا في تصنيع المواد الأولية لعدة صناعات على سبيل المثال تفاعلات الفيشر- تروبش: (Fischer–Tropsh) لإنتاج الميثان والميثانول من أول اكسيد الكربون والميثانول إلى أولفين والتكسير الحراري (للموائع) النفط الخام والزيوت. الجدير بالذكر أن الطريقة الصناعية الرئيسية لتوفير الإولفينات تكون عملية غير اختيارية ذلك لأنها تكون في حيز من درجات حرارة عالية وكذلك تعطي نسبة عالية من مكونات غير مشبعة مثلا الإلكينات والكاديينات وكذلك المكونات الإستيلينة والإوليفينية تكون حاضرة في مغذيات الإلكينات مثلا. في قطفة الإيثان نموذجيا تحتوي على 0.5-3% أسيتيلين مقارنة بقطفة البروبان التي تحتوي على2-8% بروبين

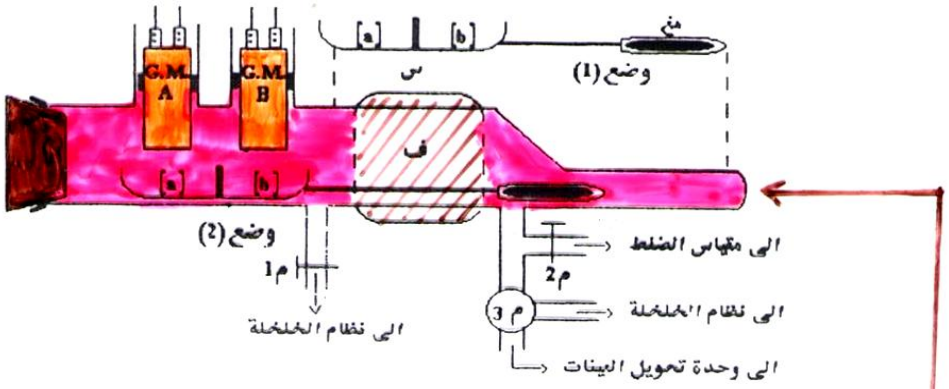
وبروباداين هذه المكونات التي يجب أن تنتزع تحت تركيز 5 جزء من المليون في بعض الحالات لتصنيع المواصفات المعمول بها لأجل تصنيع الكيمياويات والبوليمرات التي تتطلب التخلص من المركبات الأولفينية لتجنب التسمم الذي قد يحصل للمحفزات في عمليات التصنيع و التكرير. مقارنة بعدد البحوث المسجلة لتفاعل هدرجة غاز الأستلين على محفزات العناصر

الإنتقالية المدعمة على السليكا اوالألومينا للعناصرPt وIr وPd وRh ، لاتوجد تقارير عن تفاعل هدرجة غاز الأستلين على محفزات عنصر الحديد [11].

2-1.الأنظمة المستخدمة في هدرجة غاز الأستلين

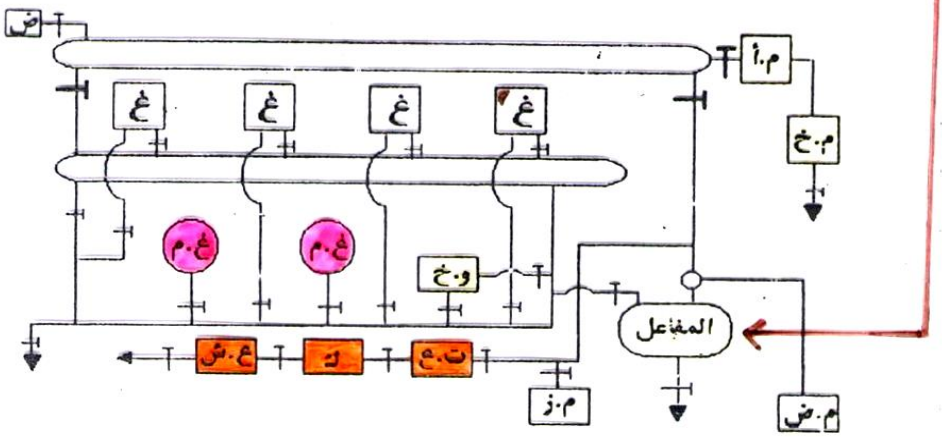
1-2-1.أنظمة الضغوط المنخفضة

الأنظمة المستخدمة في هدرجة غاز الأستلين وغيرها من الغازات في المجال الاكاديمي و التعليمي والبحثي عبارة عن تجهيز زجاجي يتكون من حاويات (bulbs) حجمها1 لتر تقريبا لتخزين الغازات المراد استخدامها وحاوية لخلط المتفاعلات بالنسب المراد مفاعلاتها وخلية التفاعل هي أسطوانية الشكل حجمها من(100- 400 سم^3) ومزودة بتجهيز إلكتروني حساس لقياس الضغط ومضخات لخلخة الهواء داخل المنظومة حتى 1×10^{-7}مم زئبق. مثل هذه المنظومة يمكن استخدامها عند ضغوط حتى 1.0 ضغط جوي لدراسة الديناميكة الحرارية وحركية التفاعلات الكيميائية[1] الشكل (1و2)



شكل 1 مفاعل امتزاز وهدرجة المواد الهيدروكربونية على المحفزات المدعمة

G.M. = عداد جايجر، مغ= مغناطيس، ف= فرن، م$_{3,2,1}$ = صنابير زجاجية.



شكل 2 تجهيز منظومة التقفى بالاثر الاشعاعى المستخدمة فى امتزاز وهدرجة المواد الهيدروكربونية على المحفزات المدعمة.

غ = خزانات تخزين الغازات الاعتيادية، غ.م.= خزانات تخزين الغازات المشعة، و.خ. = وحدة خلط، م.ط.= مقياس ضغط، م.ن.= مانومتر زئبق، ك=.كروموتغراف، ع.ش.= عداد تناسبى لقياس الاشعاع، م.أ.= مضخة انتشار زئبقية، م.خ.= مضخة خلخلة هواء، ض = موشر ضغط، L= صنبور زجاجى، ○ = صنبور بثلاثة اتجاهات.

الشكل (1 ، 2) يبين منظومة الهدرجة للأنظمة المنخفضة

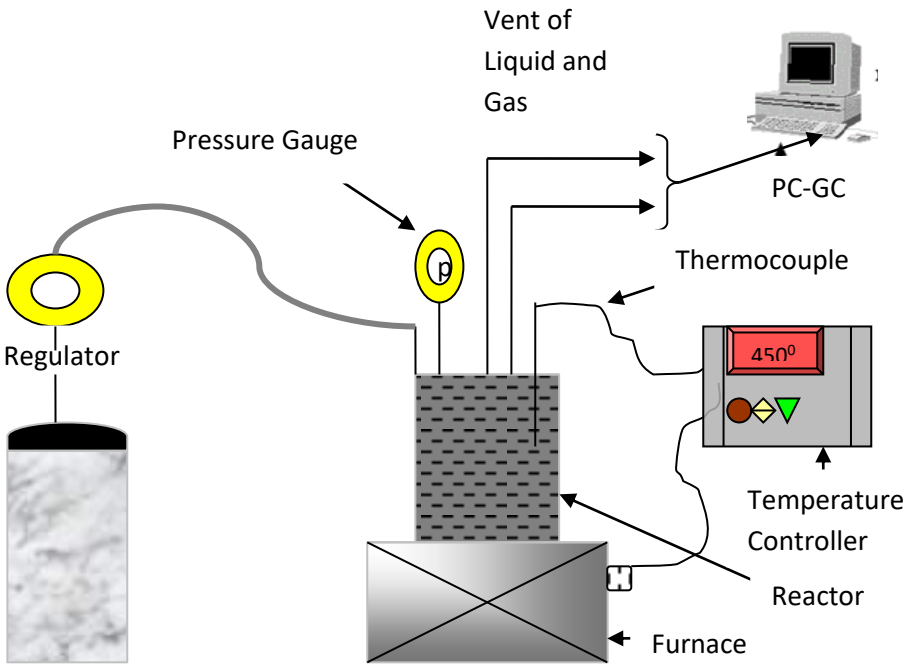
2-2-1.أنظمة الضغوط العالية

مفاعلات هدرجة غاز الأستلين هي عبارة عن مفاعل فولاذي أو مصنوع من السيراميك اسطواني الشكل حجمه (0.8 – 1 لتر) يوجد بداخله سرير لاحتواء المادة المحفزة وهذا النوع من المفاعلات يتم تشغليه معزولاً حراريا عن المحيط (أديباتي) ويوجد أيضا مفاعلات في صورة أنابيب تشتغل بنظام حراري مفتوح (أيزوثرمي)[2] .

كنموذج لمفاعلات الهدرجة من النوع الثاني والذي تم استخدامه في هذه الدراسة والموضح بالشكل(3) .

يتم وصل المفاعل بوحدات التحكم الحراري والتبريد المبرمج ويكون نظام المفاعل مربوط بوحدة لإدخال وتصريف الغازات المستخدمة والناتجة بجهاز كروموتوغرافيا الغاز لتحليل النواتج [2]

مثل هذه الأنظمة تشتغل عند ضغوط من1 حتى 30 ضغط جوي وتعتبر نموذجا كوحدة إنتاج مصغرة لدراسة تفاعلات الهدرجة والتكسير الحراري للمركبات الكيميائية والمشاكل الثرموديناميكية التي تحدث في الصناعات البتروكيميائية والنفطية .



(شكل 3) رسم تخطيطي كنموذج لمنظومات الهدرجة عند الضغوط العالية

3-1.المحفزات والتحفيز [7-9]

تُحدث زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية بسبب قدرة المحفزات على تخفيض طاقة تنشيط التفاعلات (أقل كمية من الطاقة تحتاجها الجزيئات المتفاعلة للوصول إلى المركب النشط، وتكوين نواتج).

يعود استخدام المواد المحفزة إلى عام 1831 م حيث استخدم البلاتين في عملية أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريت، و في عام 1838 م استخدم البلاتين أيضا في أكسدة النشادر إلى حمض الآزوت، وتتالت بعد ذلك الصناعات الكيميائية التي تقوم على استخدام

أنواع لا تعد ولا تحصى من المواد المحفزة و مازالت تتطور إلى يومنا هذا و خصوصا بعد اكتشاف النفط حيث أن للمحفزات أهمية بالغة في الصناعات البتروكيميائية من خلال عمليات التصنيع المختلفة (هدرجة، نزع هيدروجين، أكسدة، إرجاع، بلمرة، كربنة). حيث أنها تعمل على خفض تكلفة المنتج و تحسين الإنتاج.

1-3-1. تعريف المحفزات Catalysts

تعرف المحفزات بأنها مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة للتفاعل الكيميائي بهدف زيادة سرعته دون أن تغير في خواصه الكيميائية رغم إمكانية حدوث تغيرات في خواصها الفيزيائية.

وهي تسرع التفاعلات الكيميائية القابلة للحدوث من الناحية الحركية الحرارية (الترموديناميك) و هي لا تستطيع أن تغير من وضع التوازن في حال التفاعلات المعكوسة لأن فعلها الحفزي يسرع كلا التفاعلين الأمامي والخلفي بالمقدار نفسه.

وتتميز المواد المحفزة بمميزات وخصائص عدة منها:

1- المادة الحافزة لا تكون أحد النواتج بالتفاعلات الكيميائية

2- تحدث كمية صغيرة من المادة الحافزة تغيرا كبيرا في التفاعل الكيميائي

3- المادة الحافزة لا تؤثر على موضع التوازن

4- خصوصية العامل الحافز

5- الحافز لا يبدأ تفاعل مستحيل الحدوث

6- الحافز الذاتي- توجيه التفاعلات

تأثر المواد المحفزة ببعض المواد:

تتأثر المواد المحفزة ببعض المواد الموجودة في التفاعل وهذا التأثر إما ايجابي أو تأثر سلبي وهو نوعين:

1- المنشطات Activators or Promoters

وهي تعمل على زيادة نشاط الحافز وذلك عند إضافتها بكميات صغيرة وليس لها نشاط عند وجودها وحدها في التفاعل مثال ذلك في تفاعل تكوين النشادر يستخدم مسحوق الحديد كعامل حافز ولكن عند إضافة فلز المولبدنيوم أو التنجستن بكميات صغيرة فإنها تعمل على زيادة سرعة التفاعل وبالتالي زيادة محصول النشادر المتكون.

2- المثبطات (المسممات) Poisons

وهي مواد عند وجودها في بعض التفاعلات تثبط من عمل الحافز وقد تؤدي إلى توقف نشاطه (يحدث تسمم للحافز) مثال ذلك عند تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التماس والتي يستخدم فلز البلاتين أو التنجستن كعامل حافز وجد أن وجود مركبات الزرنيخ في أحد الغازات الداخلة في التفاعل تعمل هذه المركبات على تسمم الحافز وتثبيطه وبالتالي وقف نشاطه.

2-3-1. خصائص المحفزات:

للمحفزات خصائص عديدة من أهمها: الفعالية و الانتقائية و التسمم و فيما يلي التعرف بهذه الخصائص:

1- الفعالية: و تعرف الفعالية (Activity) بأنها قدرة المحفز على تحويل المواد المتفاعلة إلى نواتج، و تحسب بقياس السرعة النوعية (Specific Rate)

2- الانتقائية: و تعرف الانتقائية (Selectivity) بأنها قدرة المحفز على إنتاج المركب

المطلوب، دون تشكل مركبات ثانوية أخرى .

3- التسمم: يحدث التسمم (Poisoning) نتيجة وجود شوائب في المواد المتفاعلة أو في المحفز أو في كليهما، حيث يكون ارتباط هذه الشوائب بالمحفز أقوى من ارتباطها بالمواد المتفاعلة. و بالتالي لا يستطيع المحفز العمل .

3-3-1. أنواع المحفزات:

يمكن تصنيف المحفزات حسب نوع المحفز و الوسط المستخدم فيه إلى نوعين:

1- محفزات متجانسة: و تعرف المحفزات المتجانسة (Homogeneous Catalysts) بأنها المحفزات التي توجد في طور واحد المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل، مثال: أكسدة الإيتيلين لتكوين CH_3COOH باستخدام $PdCl_2$ كمحفز في محلول $CuCl_2$. وتصنف المحفزات المتجانسة إلى عدة أصناف:

(أ) حامضية: وهي إما مواد قادرة على منح البروتونات مثل حمض الكبريت (المحفز لعمليات الأسترة و التصبن و إماهة الأوليفينات و تحضير المشتقات العطرية.

أو مواد قادرة على استقبال أزواج إلكترونية مثل ($AlCl_3$ و BF_3) و غيرها.

(ب) قاعدية: مثل (NaOH, KOH) و التي تدخل كمحفزات في تفاعلات التكاثف للمركبات الكربونيلية كالألدهيدات و الكيتونات.

(جـــ) عضوية معدنية: مثل محفز زكلر ناتا و الذي يتكون من [$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$] و الذي يعد من المحفزات الشائعة في بلمرة الأليفينات أحادية و ثنائية الرابطة

المضاعفة.

(د) معقدات : و تشمل العناصر الانتقالية مثل (Mo, W ,V, Co, Pd) .

2- محفزات غير متجانسة: تعرف المحفزات غير المتجانسة (Heterogeneous Catalysts) بأنها المحفزات التي توجد في طور مختلف عن طور المواد المتفاعلة فقد يوجد المحفز في الطور الصلب و المواد في الحالة السائلة أو الغازية، (مثل موضوع هذا البحث) و يتم التفاعل على سطح المحفز بامتزاز المواد المتفاعلة و عليه فهي أكثر فعالية عندما توجد على شكل مسحوق. و تتلخص آلية المحفز غير المتجانس في الخطوات التالية:

- انتشار جزيئات المواد المتفاعلة على سطح المحفز - امتزاز فيزيائي أو كيميائي للمواد المتفاعلة على سطح المحفز- تفاعل الجزيئات الممتزة على سطح المحفز لتكوين مركب وسطي- امتزاز المواد الناتجة من على سطح المحفز - انتشار المواد الناتجة بعيدا عن سطح المحفز.

و تصنف المحفزات غير المتجانسة إلى:

(أ) حمضية : مثل (SiO_2-Al_2O_3) و $M.(AlO_2)_x(SiO_2)_y.H_2O$ حيث M تمثل صوديوم أو أمونيوم وحيث قيم X و Y تعتمد على نوعية الزيولايت المستعملة في عمليات التكسير الحراري لمكونات النفط و (H_3PO_4) المدعم على الفحم الفعال في بلمرة البر وبلين

(ب) مؤكسدة: و تشمل الأكاسيد المعدنية التي منها: (V_2O_3) في أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت (MoO_3-Bi_2O_3) في تحضير سيانيد الأكريل من البر وبلين

(جـــ) قاعدية: كالمعادن أو بعض مركباتها كـــالكوبالت و النيكل و البلاتين و الفضة و

النحاس.. التي تمتلك غمامة الكترونية و تستخدم هذه المحفزات بشكل عام في عمليتي (

إضافة الماء و هدرجة الأوليفينات).

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{CuO} CH_3OH + H_2$$

$$C_2H_2 + H_2 \xrightarrow{Pt/Sio2} C_2H_6$$

4-3-1. تصنيف المواد المحفزة:

تصنف المواد المحفزة وفق المجموعات التالية:

1- الفلزات و الخلائط و المركبات المعدنية: ويمكن تفصيل هذا النوع من المحفزات فيما يلي:

- الفلزات: وتتصف بأنها تتفاعل بعنف مع الأكسجين و الماء. تعتمد الفعالية الحفزية للفلزات في تفاعلات الأكسدة او الإرجاع على خصائص الامتزاز الكيميائي، وبشكل عام تزداد الفعالية من اليسار إلى اليمين في الدورات من 4 إلى 6 في مجموعة الفلزات (8B) في الجدول الدوري.

- الخلائط : وهي عبارة عن مزيج من فلز فعال حفزيا مع فلز آخر فعال أو غير فعال يمكن أن يزيد أو ينقص من الفعالية. وتستخدم هذه الأنواع من مزائج الفلزات لتحسين فعالية أو انتقائية المادة المحفز

فعلى سبيل المثال تضاف كمية صغيرة من الذهب إلى الفضة لتحسين أدائه في أكسدة الإيتيلن.

- المواد الداعمة: و هي المواد التي توضع عليها المواد الفعالة و يكون الهدف من استخدامها :

1- تحسين مردود العملية الحفزية 2- الحصول على أعلى انتقائية و فعالية.

3- مقاومة أفضل للتثبيط الحراري و هي تتمتع بدرجة انصهار مرتفعة - سمية عالية- خصائص ميكانيكية ثابتة - وظائف ثنائية الفعالية و هي إما حامضية مثل SiO_3 أو قاعدية مثل MgO

أو متعادلة مثل $MgAl_2O_4$

– المثبطات: و يمكن استخدامها لتحسين انتقائية المحفزات الفلزية، من خلال تثبيط التفاعلات غير المرغوب فيها فعلى سبيل المثال: يضاف ثنائي كلور الإيثان كمثبط لمحفز الفضة المستخدم كمحفز في أكسدة الإيثيلن لتجنب احتراقه.

– المواد المنشطة: و تستخدم عادة بكميات قليلة للحصول على فعالية أو انتقائية أو ثباتية مرغوب فيها.

– المركبات الفلزية: وهي عبارة عن مجموعات من المعادن مثل ($LaNi_5$ – FeTi) و تتصف بامتزاز كيميائي مرتفع للهيدروجين لذلك فهي تستخدم في عمليات الهدرجة و تصنيع النشادر و الميثان.

2– الأمـــــــــــــــــلاح: تشمل الأملاح المستخدمة في عمليات التحفيز ما يلي:

– الهاليدات: مثل ($AlCl_3$) المستخدم في عمليات الألكلة و إعادة الترتيب

($CuCl_2$) المستخدم في عمليات الأكسدة المكلورة حيث يضاف له كلوريد البوتاسيوم

– الكبريتات: مثل كبريتات النحاس و كبريتات الألمنيوم المستخدمتين في تكسير الرابطة الثابتة

– الفوسفات مثل فوسفات النيكل و الكالسيوم ($Ca_8Ni(PO_4)_8$) المستخدمة في عملية نزع الهيدروجين من البيوتين وعمليات التعطير (Aromatization).

3– الكبـــريتيـــدات: So_2H عبارة عن مركبات كبريتية فلزية مثل NiS و CoS و FeS و MoS و WS حيث تستخدم في عمليات الأكسدة و الإرجاع و التفاعلات التي تحتاج إلى حفز حمضي، و من أهم التفاعلات التي تقوم بتحفيزها عمليات التكسير الهيدروجيني للسوائل الناتجة عن الفحم و بقايا التقطير الإسفلتي.

4- الأحمـــــــاض: و تتضمن أكاسيد عناصر الدورة الثالثة كأكاسيد الصوديوم و المغنزيوم و الألمنيوم و السيلكون و الفوسفور، حيث تبدي هذه المحفزات انتقالا من الصفة القاعدية و الإمفوتورية إلى الصفة الحمضية. وهناك نوع آخر من المحفزات الحمضية مثل حمض الكبريتك أو حمض الفسفور المحملين على السيليكا.

5- القـــــــــواعـــــد: و تتضمن أكاسيد و هيدروكسيلات و كربونات و سيليكات لفلزات المعادن القلوية و القلوية الترابية. تطبيقاتها قليلة مثل: تكاثف الأسيتون بوجود هيدروكسيد البار يوم. بلمرة البوتادئين بوجود فلز الصوديوم.

6- معقدات التساند الفلزية: (Metal Coordination Complexes) و تستخدم فيها الفلزات الانتقالية لتحفيز عدد كبير من التفاعلات، حيث تبدي انتقائية عالية و تعد من المحفزات المتجانسة، وكأمثلة:

- محفزات: $[RuCl_6]^{-2}$ و $Fe(CO)_5$ المستخدمان في الهدرجة - المحفز: $[Co(CO)_4]$ المستخدم في عملية الهيدروفورملة (Hydro formulation).

5-3-1. نقصان فاعلية المحفزات وإعادة تنشيطها وتسممها

سبب نقصان فاعلية المحفزات بصفة عامة تنقسم إلى ثلاثة أنواع : كيميائية وميكانيكية وحرارية. الآلية الجوهرية الفعلية لنقصان نشاط المحفز هي التسمم والتلوث أو الإعاقة والتكسير الحراري والتكسير الكيميائي لتفاعلات الكيميائية والقصور الميكانيكي لألية التفاعل(نتيجة عدم حدوث تصادمات مؤثرة للمتفاعلات) وبالتالي يمكن أن يحدث تغيير في التفاعلات العكسية ومعدلات التفاعلات الكيميائية.

التسمم والتكسير الحراري عمليات تكون بطيئة في العادة وعكسية بينما نقصان نشاط المحفزات ينتج من تراكم الفحم علي المحفزات وهذه العملية سريعة وعكسية ويمكن تنشيط المحفز باستخدام الهيدروجين أو الأكسجين عند درجات حرارة مرتفعة.

إيقاف نشاط المحفزات يمكن تجنبه بسهولة (تنقية المواد المتفاعلة قبل دخولها إلى المفاعل) أكثر من عملية إصلاح والمعالجة (عملية تنشيط المحفز تعتبر عملية مكلفة)، عملية التسمم بالشوائب يمكن تفاديه بتنقية المتفاعلات، وعمليات التفحم يمكن تفاديه بالتحكم في ظروف التشغيل وتصميم المحفزات بعناية وكذلك التحكم في ظروف التفاعل لتقليل تأثير تكون الكربون على نشاطية المحفزات .

التسمم يمكن تصنيفه إلي ثلاثة أنواع :

1- المانعات (Inhibition) هذه التسممات لها تأثيرات وقتية عندما يقل تركيز العناصر والمركبات مثل الأكاسيد والأمينات والنيتروجين والكبريتات

2- المسممات الوقتية وهذه التسممات لها تأثيرات فرعية فقط بعد تنشيط المحفز واجتياز البخار التام والهواء مثل الأستلين والفوسفيتات والكلوريدات .

3- التسممات الدائمة وهذه التسممات لها تأثيرات لايمكن تخفيفها حتى بعد تنشيط المحفز بالهيدروجين أو الأكسجين و الحرارة مثل الزئبق والزرنيخ والعناصر الثقيلة .

من ناحية عملية فإن إعادة التنشيط والفاعلية للمحفز الخامل أو الذي فقد جزء من نشاطه له العديد من التطبيقات. الغاية الرئيسية هي نزع التسمم المؤقت من على سطح المحفز وإعادة مواقع الأمتزاز لتكون حرة بصفة عامة. إعادة التنشيط يمكن تصنيفه إلى نوعين : تنشيط

خارج المفاعل وفيه يتم تفريغ المحفز من المفاعل وعملية التنشيط تتم على سرير متحرك داخل غرفة مزودة بغاز الأكسجين ومصدر للحرارة أو وضع المحفز في إناء مخروطي دوار وتزويده بمصدر للأكسجين والحرارة. بينما النوع الثاني من التنشيط يعرف بتنشيط داخل المفاعل الذي لايحتاج إلى إخراج المحفز من المفاعل .الطريقة المستخدمة هي حرق المحفز بالأكسجين للتخلص من المسممات المؤقتة مثل الفوسفور والهيدروكربونات والمركبات النيتروجنية لإعادة نشاط المحفز. إعادة تنشيط المحفز يمكن الوصول إليها بتسخين المحفز في الهواء عند درجات حرارة أقل من500°C لحرق أي من مواد عضوية أو مواد متبلمرة أو الفحم[3] .

1-3-6. انتقائية المحفزات

مفهوم الانتقائية بمجال التحفيز والمحفزات يعني إنتاج مركبات إليفاتية ضمن نواتج التفاعل وبنسبة عالية فمثلا في تفاعل هدرجة غاز الأستلين من المرغوب إنتاج غاز الإيثلين بوفرة عالية لكي يستفاد منه لاستخدمه في العديد من التفاعلات لإنتاج مواد كيميائية كالبوليميرات أو المواد العضوية وغيرها فالانتقائية معرفة بالعلاقة التالية[1]:

$$\text{الانتقائية} = \frac{\text{الإلكينات}}{\text{الإلكينات} + \text{الكانات}}$$

1-3-7. مدلول المتغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية

تعتبر دراسة الكيمياء الحرارية للتفاعلات مهمة جداً حيث يمكن التعرف على المتغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعل الكيميائي ولهذه مدلول لمدى تلقائية التفاعلات الكيميائية

والمحتوى الحراري للتفاعلات والتغير في الطاقة الداخلية للتفاعل والطاقة اللازمة لحدوث التفاعل.[2]

فتلقائية التفاعلات تعتمد على التغير في الطاقة وما يعرف بطاقة جبس والمعرفة بـــ (ΔG) والتي من خلال إشارة قيمتها يمكن التعرف على ظروف التفاعل: فمثلا عندما تكون (ΔG) تساوي قيمة سالبة يعني هذا أن التفاعل تلقائي باتجاه النواتج .

$$A + B \rightarrow C$$

بينما إذا كانت (ΔG) تساوي قيمة موجبة فهذا يبين أن التفاعل غير تلقائي أي رجعي

$$A + B \leftarrow C$$

وعندما (ΔG) تساوي صفر فأن التفاعل في حالة أتزان

$$A + B \rightleftharpoons C$$

والجدير بالذكر أنه وبفضل التطور الهائل في علوم الحاسوب والتقنيات الهندسية والإلكترونية فأصبح من الممكن التنبؤ بإمكانية حدوث التفاعلات الكيميائية من عدمه باستخدام مايعرف بالتصميم والمحاكاة بالحاسوب (Computer design and simulation).

مدلول آخر للتعبير عن الانتقائية ممثل بما يعرف بالأنتروبيا (ΔS)) وهذا يمثل عشوائية نظام التفاعل (درجة الفوضى) فإذا كانت درجة الفوضى منخفضة فإن قيمة (ΔS) تكون

موجبة وإذا كانت درجة الفوضى عالية فتكون قيمة (ΔS) سالبة. أما إذا كانت قيمة(ΔS) تساوي صفر فإن التفاعل في حالة أتزان .

أما المحتوى الحراري وتعبيره مرتبط بما يعرف بإنثالبية التفاعل (ΔH) وهذه تخبرنا عما إذا كان التفاعل ماصاً أو طارد للحرارة. فإذا كانت قيمة (ΔH) تساوي قيمة سالبة فهذا يعني أن التفاعل طارد للحرارة وإذا كانت قيمة (ΔH) موجبة فهذا يدل على أن التفاعل ماص للحرارة ، وعندما قيمتها تساوى صفراً فأن المحتوى الحراري متكافئ (هذا يعني أن الطاقة الكامنة للمواد المتفاعلة تساوي الطاقة الكامنة للمواد الناتجة) .

الطاقة الداخلية (ΔE) مثل الإنثالبية فهي تمثل حالة النظام بمعنى أن قيمتها ثابتة عندما تتحدد حالة النظام فمثلا عينة من غاز الأستلين (C_2H_2) كميتها واحد مول عند الظروف25°C و ضغط واحد جوي لها قيمة ثابتة من الطاقة الداخلية وهي مجموع أنواع الطاقات التي تمتلكها جزئيات هذا المول من الغاز C_2H_2 وهذه تشمل : طاقات ترابط الذرات بجزئ الأستلين($H - C \equiv C - H$) وقوة التجاذب بين البروتونات والإلكترونات لذرات جزئ الأستلين. الجدير بالذكر أن هذه الطاقة الداخلية لايسهل حسابها أو تقديرها ولكن يمكن حساب مقدار التغير في هذه الطاقة (ΔE) من العلاقات[3] :

$$\Delta E = q - w$$

حيث ΔE هي التغير في الطاقة الداخلية

Q تمثل كمية الحرارة (إذا أمتصها النظام كانت موجبة و إذا فقدها النظام كانت سالبة)

W تمثلا لشغل (إذا بذل بواسطة النظام كان موجباً وإذا بذل على النظام كان سالباً)

من العلاقة: $\Delta E = \Delta H - \Delta n(RT)$

حيث ΔH تمثل المحتوى الحراري

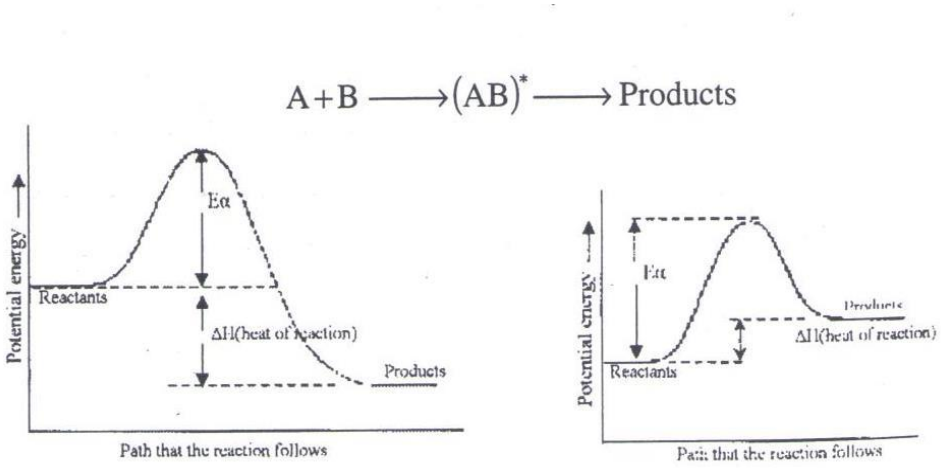
Δn تمثل الفرق في عدد المولات الغازية

R يمثل الثابت الغاز الحراري

T تمثل درجة حرارة التفاعل

والجدير بالملاحظة إذا كانت، $\Delta n = 0$ ، هذا يعني أن حجم النظام ثابت وأن $\Delta H \cong \Delta E$.

لحدوث أي تفاعل يجب أن يتوفر عاملان وهما أن يكون هناك تصادم مؤثر بين الذرات أو الجزئيات المتفاعلة وهذا يتطلب أن يكون لهذه المتفاعلات طاقة عالية (طاقة التنشيط E_a) وكذلك أن يكون للمتفاعلات وضع هندسي ملائم. أن طاقة التنشيط (E_a) تعتبر حاجز طاقة في مخطط الطاقة الكامنة للتفاعل وتكون حرارة التفاعل (ΔH) هي الفرق بين الطاقة الكامنة للمتفاعلات والنواتج كما موضح ذلك بالشكل (4) وعند أعلى قيمة لحاجز الطاقة يتكون مركب وسطي معقد نشط (AB*) يكون قادراً على التحول إلى نواتج إذا كان يمتلك الكمية الكافية من الطاقة التي تزيد قليلاً عن كمية حاجز الطاقة (E_a)[3].



الشكل (4): مخطط الطاقة الكامنـــة للتفاعل .

a) تفاعل طارد للحرارة . b) تفاعل ماص للحرارة

8-3-1. حركية التفاعلات الكيميائية.

يتعلق علم حركية التفاعلات الكيميائية والذي يطلق عليه أيضا الديناميكية الكيميائية بسرعات أو معدلات التفاعلات الكيميائية وفي هذا المجال من علم الكيمياء تُدرس العوامل التي تؤثر في سرعة حدوث التغيرات الكيميائية وهذه تشمل [4] :

1- طبيعة المواد المتفاعلة والنواتج : بالتجربة نجد أن بعض التفاعلات سريعة بشكل طبيعي وبعضها الأخر بطئ وذلك وفقا للتكوين الكيميائي للجزيئات أو الأيونات ذات العلاقة .

2- تركيز المتفاعلات: لكي تتفاعل الجزيئات مع بعضها البعض يجب أن يلتقيان ويتصادمان ويزداد حدوث ذلك في مزيج متجانس بزيادة تركيزها، أما في التفاعلات اللامتجانسة فيعتمد معدل سرعة التفاعل أيضا على مساحة التلامس بين الطورين .

كمثال على ذلك أن للجسيمات الصغيرة وكنتيجة لعددها فإن مساحة سطحها تكون أكبر بكثير من جسيم واحد كبير له نفس الكتلة الإجمالية وبالتالي تخفيض حجم الجسيمات المتفاعلة يودي إلى زيادة معدل سرعة التفاعل .

3- تأثير درجة الحرارة: بصفة عامة غالبية التفاعلات يتم حدوثها بسرعة أكبر عند زيادة درجات حرارتها (خاصة التفاعلات الماصة للحرارة)

4- تأثير المواد المحفزة: تتأثر معدلات سرعات العديد من التفاعلات الكيميائية في وجود المواد المحفزة والتي لاتستهلك أثناء حدوث التفاعل .

2- أهداف البحث

أهداف البحث تتضمن الآتي :-

دراسة خصائص المحفزات المستخدمة من خام حديد وادي الشاطئ والتي تم تحضيرها بنسب وزنيه (W/W%) والمعرفة كالأتي :

- Sh-0 (خام حديد وادي الشاطئ) و Sh-1 (1خام :1 رمل قبر عون)
- Sh-2 (1خام : 4 رمل قبر عون) و Sh- 3 (1خام :4 رمل قبر عون معالج بـــ 0·1M HCl)، كما تشمل أهداف البحث تحليل المحفزات تحت الدراسة لمحتوياتها من

العناصر الكيميائية باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية (XRD). ودراسة تفاعل هدرجة غاز الأستلين بنسبة (1:3) C_2H_2: H_2 عند درجة حرارة الغرفة 25 ±2°C ولفترة خمسة دقائق

3. المواد والتجهيزات

المواد المستخدمة في دراسة خواص المحفزات والتحفيز يجب أن تكون ذات درجة نقاوة عالية جداً وكذلك الأجهزة التي تستخدم في دراسة خواص المحفزات يجب أن تكون لها دقة وصحة قياس عالية.

3-1-1. المواد المحفزة:

المواد المستخدمة في هذه الدراسة هي عبارة عن مساحيق (حجم الجسيم يساوي 100 ميكرومتر) مصدرها صخور خام حديد وادي الشاطئ تم جمع العينات من منطقة أشكدة والتي تقع ضمن حدود مدينة سبها بالموقع المحدد بالأبعاد التالية: عند خط عرض مابين°27 و°28شمالاً وخط طول مابين °12 و°13.30 شرقاً .

تم طحن عينات الصخور بطاحونة (Grinding mill Siebteching Japan)

ومجانستها بجهاز (Panalutical–Nitherland)

وكبسها بجهاز (Briquetting–Pres smachin Siebteching Japan)

واستخدام رمل بحيرة قبر عون كمادة حاملة لتحضير المحفزات التالية :

Sh–0 مسحوق خام حديد وادي الشاطئ كما أستلم و Sh–1 (خلط 1 خام حديد: 1 رمل قبر عون غير معالج) و Sh–2 (خلط 1 خام حديد: 4 رمل قبر عون غير معالج) و Sh–3 (1خام: 4 رمل قبر عون معالج وزنا حيث تم تشبيع كمية من رمل قبر عون بمحلول 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك بعد ذلك تم تجفيف الخليط في فرن هوائي عند درجة حرارة 50°C).

2-1-3. الغازات المستخدمة

- غاز الأستلين C_2H_2 نسبة النقاوة % 99.9 مصدره شركة الإمارات العربية المتحدة.
- غاز الهدروجين H_2 درجة النقاوة 99.9% مصدره شركة الإمارات العربية المتحدة.
- غاز الأكسجين O_2 درجة النقاوة 99.9% مصدره شركة الإمارات العربية المتحدة.
- غاز أول أكسيد الكربون CO درجة النقاوة 99.9% مصدرهشركة الإمارات العربية المتحدة.
- غازا لنيتروجين N_2 درجة النقاوة % 99.9 مصدره شركة الإمارات العربية المتحدة .
- غاز الهليوم He درجة النقاوة 99.9% مصدره شركة الإمارات العربية المتحدة.

3-1-3 . مواد أخرى

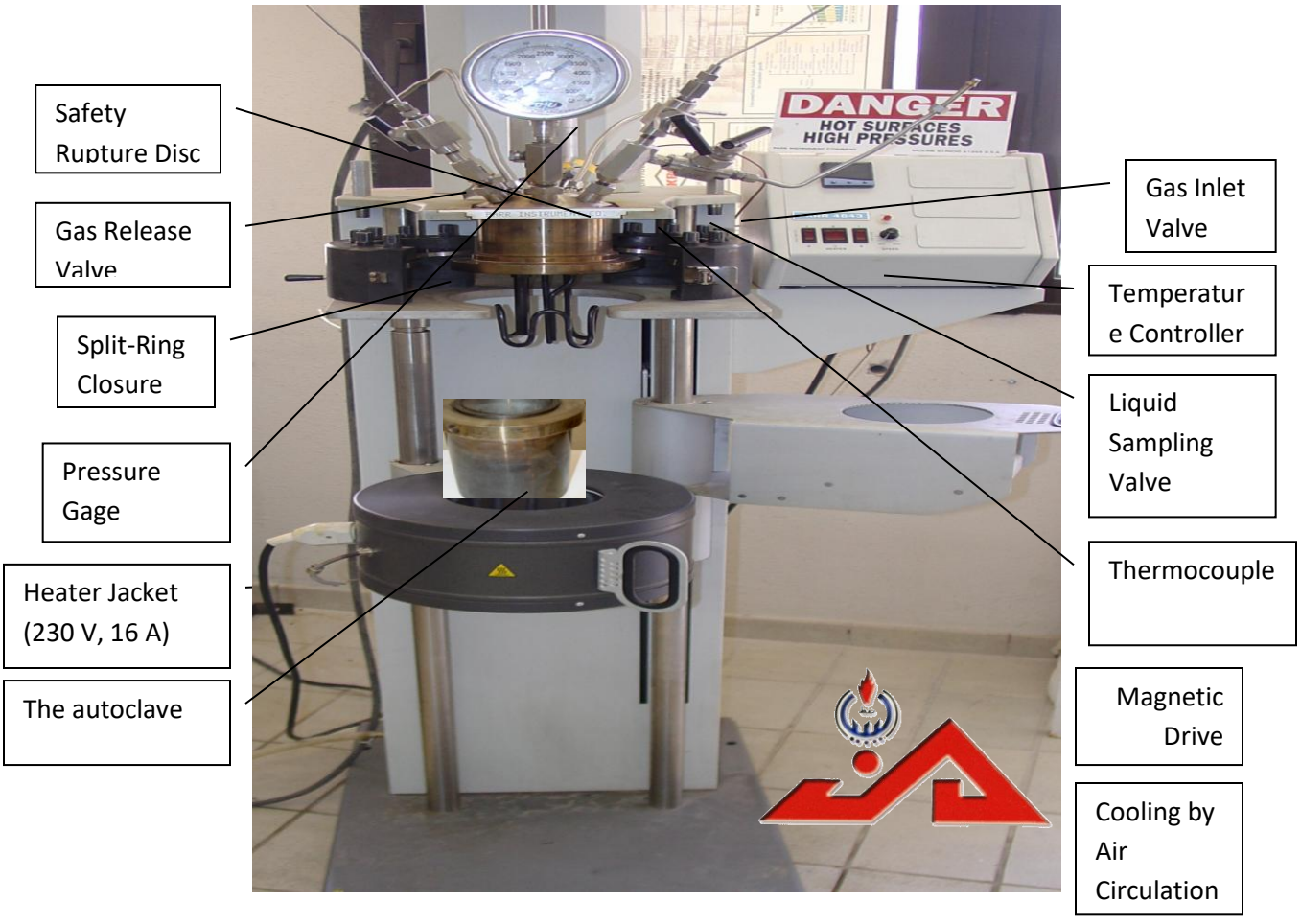
ماء مقطر – صابون سائل – أسيتون نقاوته 99.9% مصدره (BDH–U.K) فازلين نسبة النقاوة 99.9% .

2-3.الأجهزة المستخدمة

في الدراسات الأكاديمية والصناعية المتعلقة بالتحفيز أساسها المفاعل الذي يتم فيه إجراء التفاعلات الكيميائية وكذلك جهاز كروموتوغرافيا الغاز لغرض التعرف على نواتج التفاعلات التي تم أجراءها على هذه المحفزات وجهاز حيود الأشعة السينية لتعرف على مكونات المحفز وحجم جسيمات المحفز وكما يستخدم جهاز التحليل الحراري والوزني لغرض التعرف على نسبة الفحم المتكون وجهاز المجهر الإلكتروني الماسح لتعرف على الشكل الخارجي للمحفز.

1-2-3. وصف منظومة الهدرجة المستخدمة وتشغيلها

المفاعل الحراري الثابت المستخدم في هذا البحث هو عبارة عن مفاعل مصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ موصل بتجهيز للتحكم في درجات الحرارة المصنع من قبل شركة (USA– Fiek) موديل (4577). حجم المفاعل1 لتر و أبعاده : الطول= 19 سم وقطره = 9 سم يقع المفاعل في الفرن وأقصى ضغط للمفاعل هو345 بار وأقصى درجة حرارة للتشغيل هي 500 درجة مئوية من خلال منظومة للتحكم في درجة الحرارة، أما الضغوط والتدفقات الغازية فيتحكم بها يدويا.



شكل 3.3 صورة فوتوغرافية لمنظومة الهدرجة

ويتم تشغيل منظومة الهدرجة كالتالي :-

1. يتم وزن 2 جرام من المادة المحفزة و وضعها داخل المفاعل

2. تُرفع درجة حرارة المفاعل إلى 300 درجة مئوية بواسطة مبرمج الحرارة بعد إدخال 0.5 بار من غاز الهدروجين وتستمر عملية التنشيط هذه لمدة نصف ساعة هذا الأسلوب لتنشيط المحفز تم أتباعه على جميع المحفزات التي أجريت عليها تفاعلات هدرجة غاز الأستلين ثم يبرد المفاعل لدرجة حرارة 50 درجة مئوية (درجة حرارة تفاعل الهدرجة).

3. بعد تبريد المفاعل يتم إدخال 3 بار من غاز الهيدروجين و1 بار من غاز الأستلين ويترك الخليط للتفاعل لمدة 5 دقائق يتم سحب خليط التفاعل في أكياس ذات فُوهات محكمة الغلق لتحليلها بجهاز كروموتوغرافيا الغاز (G.C) .

4. الجدير بالتنبيه أنه يتم تكرر الخطوة الثالثة مرتين وبين كل تفاعل وتفاعل يتم إدخال 0.1 بار من غاز النيتروجين لغرض تنظيف المفاعل من خلال صمام إدخال الغازات لمدة دقيقة ومن بعد يتم سحب غاز النيتروجين من صمام سحب الغازات .

5. بعد الانتهاء من إجراء تفاعلات هدرجة غاز الأستلين عند ظروف التفاعل عند ضغط (3:1) $H_2:C_2H_2$ ،عند درجة حرارة 50°C و زمن 5 دقائق يتم إبعاد الفرن وخفض درجة حرارة الفرن لدرجة حرارة لغرفة وفك صامولات تثبيت المفاعل.

6. بعد فك صامولات تثبيت المفاعل لتنظيف المفاعل بالماء- والماء والصابون –الأستون وعندها يكون المفاعل جاهزاً لاستخدامه لدراسة تفاعل هدرجة غاز الأستلين على محفز أخر.

2-2-3. جهاز كروموتوغرافيا الغاز(G .C)

تم تحليل ناتج تفاعل الهدرجة بواسطة جهاز كروموتوغرافيا الغاز(G.C) موديل CP3800 والشركة المصنعة Varian باستخدام الكاشف الحراري (TCD) وكاشف ألتاين باللهب (FID) وغاز الهليوم كغاز حامل عند درجة حرارة 200°C ومعدل 45 مل بالدقيقة .

2-2-3. جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)

إن الأسباب الرئيسية لاستخدام جهاز حيود الأشعة في بحثنا هذا هو التعرف على نوع الطور الموجود في المحفز، وكذلك إمكانية حساب حجم الجسيمات التي يتكون منها الطور تم تحليل مساحيق المحفزات تحت الدراسة لمحتويتها من العناصر الكيميائية وكذلك للتعرف على حجم جسيمات هذه المحفزات بجهاز حيود الأشعة السينية موديل PW1800الشركة المصنعة (PHLIPIS Holland) وذلك لتصنيع قرص باستخدام 85 ملي جرام من مسحوق المحفز وكمية من المادة الشمعية للتثبيت (فازلين).

للتحليل بجهاز حيود الأشعة السينية XRD يتم تثبيت القرص المصنع (قطره 32 مم وسمكه 1-1.5 مم) في مكانه وتسليط فيض من الأشعة السينية الذي بدوره يتشتت ومن ثم نتحصل على طيف الأشعة السينية والذي من خلاله التعرف على العناصر الكيميائية والأطوار باستخدام الحاسوب وقاعدة بيانات .

3-2-4. جهاز التحليل الحراري والوزني (TGA)

لغرض التعرف على كمية الفحم المتكون على سطح المحفزات تحت الدراسة تم استخدام جهاز التحليل الحراري والوزني (موديل 2960 الشركة الصنعة –SETARAM USA) عند درجات حرارة بالمدى 25 – 600°C باستخدام الغازات O_2 وH_2.

تشغيل هذا الجهاز يبدأ بوضع كمية من المحفز35 ملجم إلي 40 ملجم ببوتقة والتي يتم وزنها ذاتياً و بدقة من قبل الجهاز ويتم إدخال 1.5 بار من O_2 أو H_2 ثم رفع درجة الحرارة من 25°C– 600°C تدريجيا بمعدل 10°C / دقيقة ثم يُبرد المحفز تدريجيا بمعدل – 30°C 10°C / دقيقة

3-2-5. جهاز المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

تم استخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) في هذه الدراسة لغرض التعرف على الشكل الخارجي للمحفزات قبل المعالجة وبعدها.[6]

توضع كمية من المحفز المراد فحصها داخل العمود المفرغ من الهواء في المجهر الإلكتروني الماسح حوالي (10 ملجم تقريبا) على شريحة زجاجية قطرها 1 سم بعد تغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب بواسطة ماكينة تدعى (Sputter Coater) "الطلاء البخاخ" بمادة موصلة للكهرباء لغرض توصيل التيار الإلكتروني، وتسليط فيض من الإلكترونات عليها ذات طاقة عالية وتنطلق الإلكترونات متجها إلى الأسفل عبر سلسلة من العدسات المغناطيسية التي تقوم بتركيز وتجميع الإلكترونات في موضع محدد ودقيق ومجموعة من الملفات المغناطيسية الماسحة التي تقوم

بدورها بتحريك الشعاع المركز من الالكترونات على المحفز وعند ملامسته لسطح المحفز تتحرر بعض الالكترونات وبذلك تتكون الصورة النهائية تبعا لعدد الإلكترونات المحررة من كل نقطة على سطح المحفز وبذلك تنشاء الصور بتكبير مختلف محاكية تماما للمحفز ومطابقة له.[6]

4.النتائج والمناقشة

التجارب التي تم إجراءها لغرض هذا البحث بينت أن النتائج بصفة عامة أن المحفزات التي تم دراستها غير انتقائية لتفاعل هدرجة غاز الأستلين حيث أن لم يكون غاز الإيثلين أحد النواتج.

النتائج التي سيتم عرضها في هذا الباب والحسابات القائمة عليها المبنية على أساس إجراء ثلاث تجارب و أخذ متوسط $(\bar{X})$ نتائج هذه التجارب وحساب درجة حيود نتائج هذه التجارب على أساس العلاقات التالية :-

$$\bar{X} = \frac{\text{مجموع القيم}}{\text{عددها}}$$

$$S.D = \frac{\sqrt{\sum(X_1-X)^2+(X_2-X)^2+(X_3-X)^2}}{N-1}$$

حيث $\bar{X}$ تمثل متوسط القيم

X_1 و X_2 و X_3 هي تمثل عدد مولات الإيثان في التجارب الثلاثة على التوالي

N تمثل عدد التجارب الثلاثة

1-1-4. نتائج حيود الأشعة السينية على المحفزات تحت الدراسة.

المحفزات موضوع هذه الدراسة تم تحليلها عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) للتعرف على محتويتها من العناصر الكيميائية والأطوار وهذا مبين بالجدول (1-1-4) والأشكال (1-5 - 1-8)

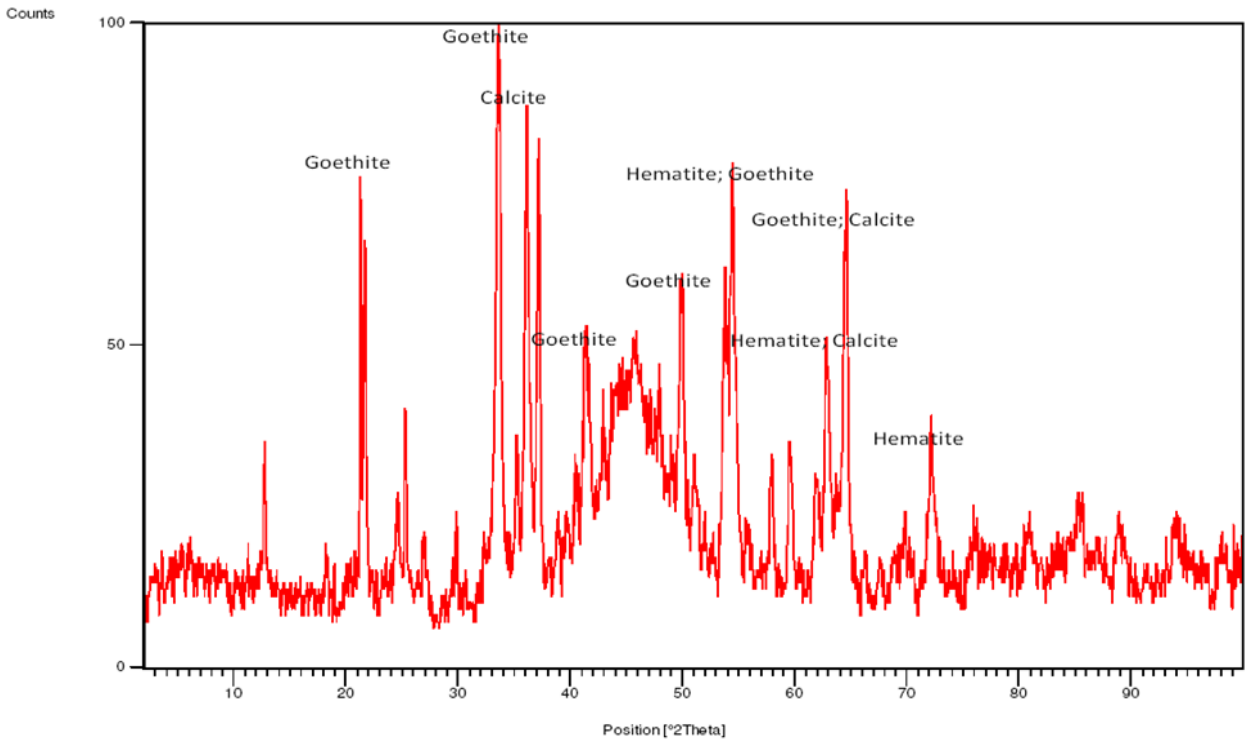
حيث كان خام حديد وادي الشاطئ يتكون من 24.28% هميتايت (Fe_2O_3) ومن 36.24% الجيوتايت FeO (OH) ومن 4.13% كربونات الكالسيوم $Ca\ CO_3$ ومن % 28.27 هيدروكسيدات سليكات الألومنيوم $Al_2\ \{Si_2O_5\ (OH)_4\}$ أما المحفزات التي تم خلطها بنسب مختلفة من رمل بحيرة قبر عون ومعالجتها بحامض الهيدروكلوريك (HCl) فهي كما هي مبينة بالجدول(1-1-4).

جدول (1-1-4) نتائج تحليل المحفزات لمحتويتها من العناصر.

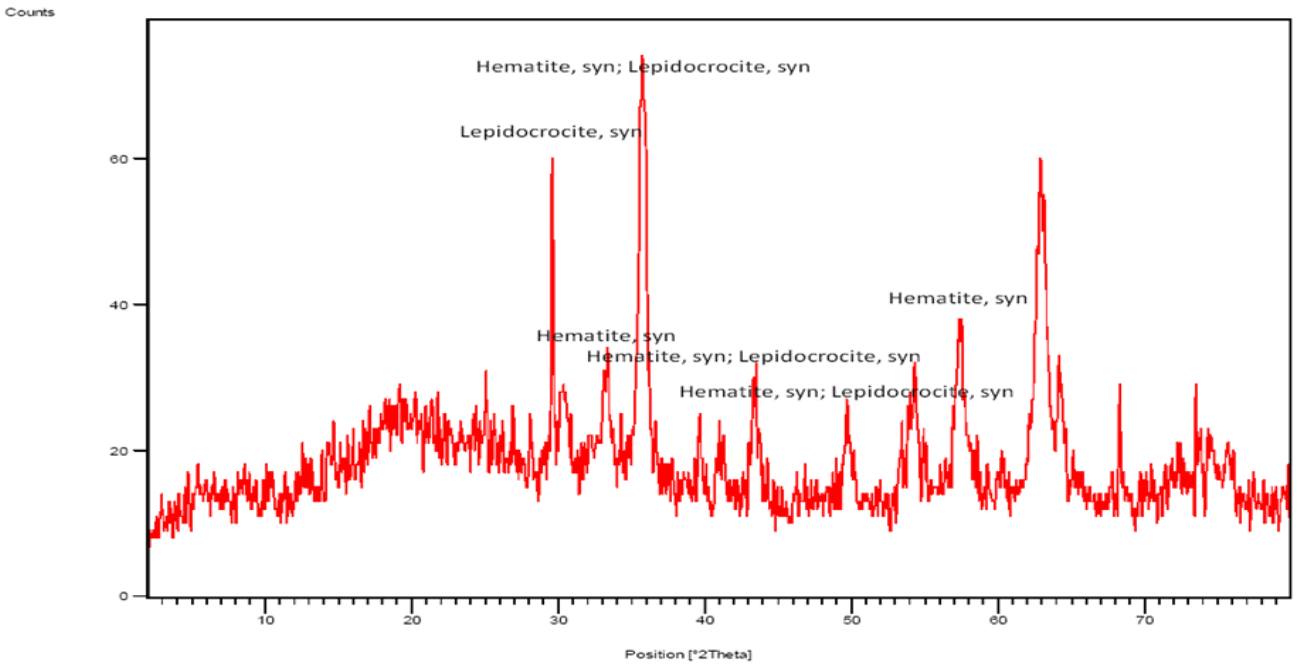
$Al_2\ \{Si_2O_5\ (OH)_4\}$	$CaCO_3$	FeS_2	$FeO(OH)$	SiO_2	Fe_2O_3	المحفز
28.77%	**4.13%**	***	**36.76%**	***	**24.28%**	Sh-0
***	***	**2.99%**	***	**90.98%**	**2.99%**	Sh-1
22.07%	**2.95%**	**18.66%**	**36.93%**	**0.92%**	**18.47%**	Sh-2
***	***	***	***	**85.86%**	**7.21%**	Sh-3

2-1-4. حساب حجم جسيمات المحفزات تحت الدراسة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD).

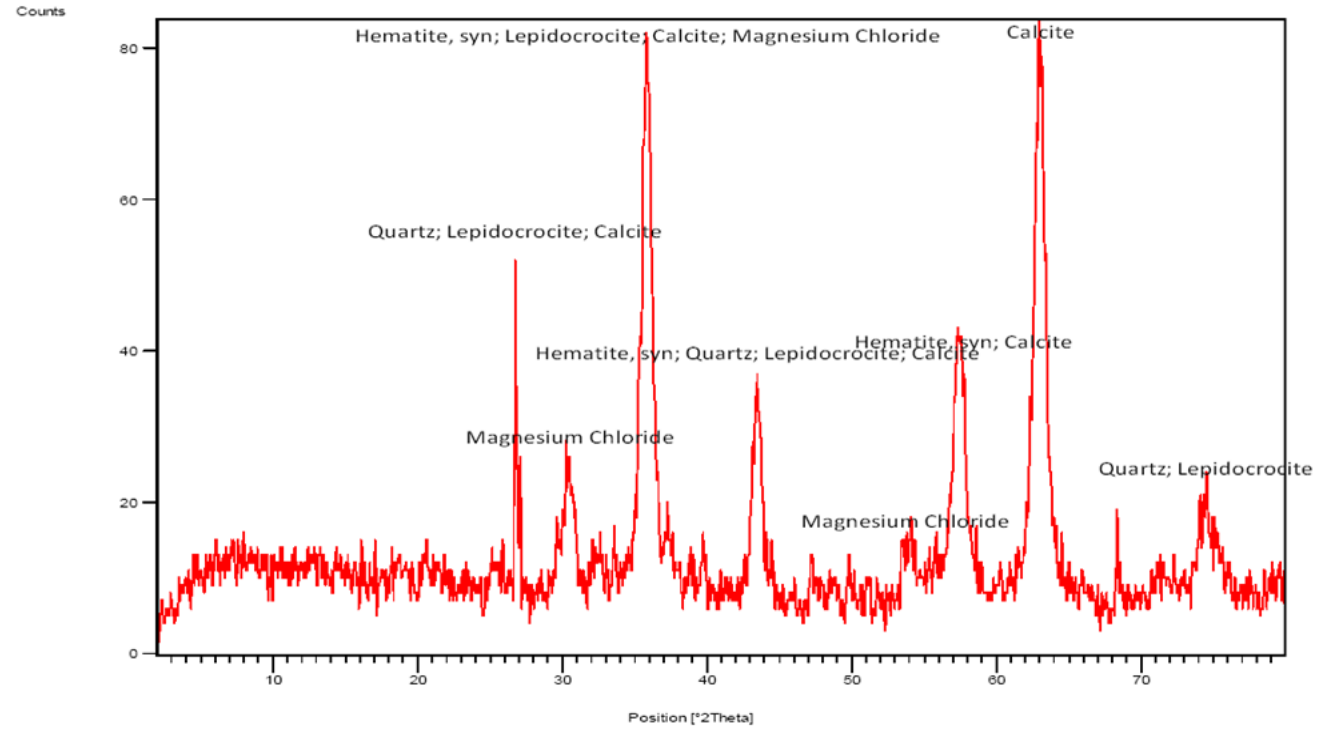
تم حساب حجم جسيمات المحفزات التي تم دراستها وهي Sh-0 خام و Sh-0 بعد تفاعلها عند الظروف من الضغوط بالبار (1:3) $C_2H_2:H_2$ و 50°C و 5 دقائق و Sh-0 معالج بـــ CO و Sh-0 معالج بـــ O_2 والتي عُرفت في الجزء (2 -3).



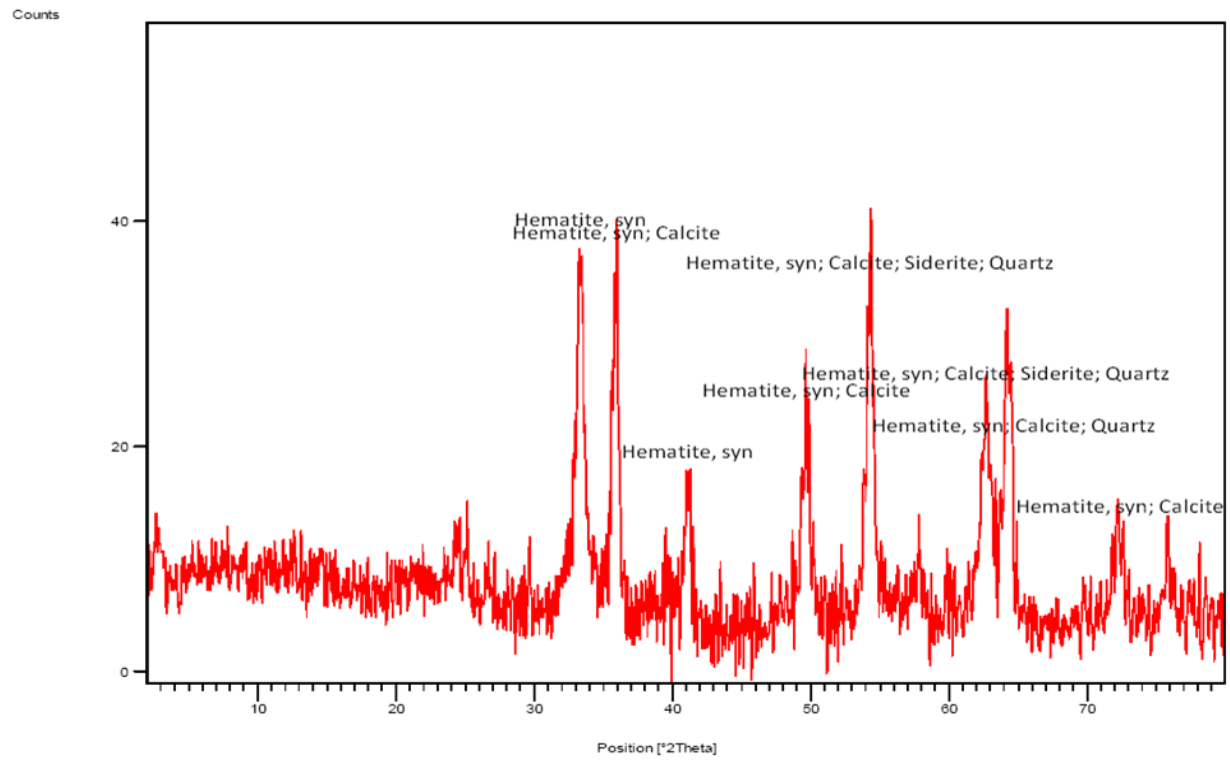
شكل 1-5 . XRD للمحفز Sh-0 خام



شكل .1-6 XRD للمحفز Sh-0 بعد تفاعل الهدرجة



شكل 1-7 . XRD للمحفز Sh-0 معالج بـــ CO



شكل 1-8 . XRD للمحفز Sh-0 معالج بـــ O_2

باستخدام معادلة Scherrer لحساب حجم الجسيمات

$$Dp = \frac{0.94\lambda}{\beta Cos\theta}$$

حيث أن :-

λ) تمثل الطول الموجي = 1·542A°

β تمثل العرض المنحنى(بوحدات Radiance)

2Θ تمثل زاوية الحيود

Dp (حجم الجسيمات بوحدات A°)

جدول (2-1-4) يبين حجم جسيمات المحفزات تحت الدراسة

D A°	Dṕ A°	B red	2Ɵ°deg	Name catalysts
	198.2	**0.472**	53.90	Sh-0 بعد تفاعل الهدرجة
381.7	**761.5**	**0.1181**	25.66	
	185.5	**0.472**	35.35	
	187.9	**0.472**	41.33	Sh-0 خام
232.1	**219.2**	**0.393**	24.60	
	289.4	**0.314**	38.93	
	103.3	**0.944**	53.70	Sh-0 معالجCO
321.1	**723.5**	**0.118**	26.73	
	136.5	**0.629**	35.90	
	170.3	**0.551**	54.39	Sh-0 معالج 2O
244.0	**278.2**	**0.314**	25.14	
	2837.	**0.314**	35.98	

ومن خلال نتائج التحليل للمحفزات بجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) المبينة بالأشكال (1-5 . 1-8) والجدول (10-1-4) بالطريقة التي تم وصفها بالجزء (2-3).

ومن نتائج جدول (1-1- 4) يتبين أن حجم الجسيمات يتراوح ما بين231 إلى 388.7 انجستروم ولا يعتمد على المعالجة الحرارية أو الأكسجين أو غاز أول أكسيد الكربون أو خليط التفاعل (الهدروجين و الأستلين).

3-1-4. تفاعلات هدرجة غاز الأستلين على المحفزات تحت الدراسة عند درجات حرارة مختلفة.

نواتج تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفزات تحت الدراسة بينت النواتج التالية حسب التفاعل المبين أدناه.

$$C_2H_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + C_2H_6 + {}_nC_5H_{12} + {}_i\text{-}C_5H_{12} + C_7H_{16}$$

جدول (2-1-4) يبين نتائج هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-0 خام حديد وادي الشاطئ كما استلم عند درجات حرارة مختلفة من 25°C الى 200°C باستخدام ضغوط بوحدة البار(1:3) $C_2H_2:H_2$ وزمن5 دقائق.

جدول 3-1-4 توزيع نواتج هدرجة غاز الأستلين عند درجات حرارة مختلفة .

T°C	ميثان	إيثان	بنتان	أيزوبنتان	هبتان
25°C	/	1·65%	/	/	0·13%
50°C	0·20%	96·20%	/	0·44%	0·01%
100°C	2·50%	2·03%	/	5·69%	10·34%
150°C	3·25%	18·52%	3·85%	1·79%	0·79%

0·41%	0·57%	1·91%	4·97%	/	200°C

كما هو واضح من النتائج المدرجة في هذا الجدول بأنه قد تكونت و كنتيجة لتفاعل الهدرجة على هذا المحفز الغازات ، ميثان و إيثان و بنتان و أيزوبنتان و هبتان وكان الإيثان ألا على نسبة في هذه النواتج (96%) وعند درجة حرارة 50°C التي تم تثبيتها كدرجة حرارة للتفاعل.

4-1-4. تفاعل هدرجة غاز الإستلين على المحفز Sh-0 عند ظروف (H_2(1:3): C_2H_2 عند درجة حرارة 50°C وزمن5 دقائق.

نواتج هدرجة تفاعل غاز الأستلين على هذا المحفز مبوبة بالجدول (4-1-4) .

جدول (4-1-4) توزيع نواتج هدرجة غاز الأستلين

نواتج التفاعل	تجربة 1	تجربة 2	تجربة 3	$\bar{X}$	S.D
ميثان	**0.17%**	**0.001%**	**0.002%**	**0.06**	**0.10**
إيثان	**91.95%**	**96.99%**	**98.19%**	**95.71**	**3.31**
أيزوبنتان	**3.88%**	**2.99%**	**1.81%**	**2.89**	**1.03**
هبتان	**3.99%**	**0.00%**	**0**	**1.3**	-

والتي تبين أن إنتاجية الغازات الناتجة متقاربة من نسب نواتج هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-0 عند درجة حرارة 50°C (جدول 3-1-4)

5-1-4 تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-1 (1خام حديد وادي الشاطئ : 1 رمل قبرعون)

عند ظروف التفاعل (1:3) $C_2H_2:H_2$ وعند درجة حرارة 50°C وزمن 5 دقائق كانت أعلى نسبة للنواتج هي للإيثان. كما هو و واضح بالجدول (5-1-4) أن أعلى إنتاجية للنواتج كانت للإيثان (96%) و تراكيز منخفضة جداً للنواتج ميثان و أيزوبنتان وهبتان .

جدول (5-1-4) توزيع نواتج هدرجة غاز الأستلين المحفز Sh-1 .

نواتج التفاعل	تجربة 1	تجربة 2	تجربة 3	$\bar{X}$	S·D
ميثان	**0.17%**	**0.185%**	**0.2%**	**0.185**	**0.015**
إيثان	**98.53%**	**93.93%**	**96.93%**	**96.463**	**2.335**
أيزوبنتان	**0.4%**	**4.6%**	**1.9%**	**2.3**	**2.128**
هبتان	**0.9%**	**0.599%**	**0.97%**	**0.823**	**0.197**

وهذا ربما يكون بسبب أن المواقع التي يمتز عليها غاز الأستلين كيميائيا ويتحول الى إيثان تمثل أعلى نسبة على المحفز .

4-1-6. تفاعل هدرجة غاز الإستلين على المحفز Sh-2 (1خام حديد وادي الشاطئ : 4 رمل قبرعون) عند ظروف التفاعل (1:3) C_2H_2: H_2 50°C ، وزمن 5 دقائق

جدول (4-1-6) يبين نواتج هدرجة غاز الأستلين عند ظروف التفاعل (1:3) 50°C C_2H_2:H_2 وزمن 5 دقائق على المحفز Sh-1

جدول (4-1-6) توزيع نواتج هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-2.

نواتج التفاعل	تجربة1	تجربة2	تجربة 3	$\bar{X}$	S·D
ميثان	**0.35%**	**0.26%**	**0.01%**	**0.21**	**0.17**
إيثان	**98.25%**	**96.93%**	**99.0%**	**98.06**	**1.04**
أيزوبتان	**0.56%**	**2.50%**	**1.30%**	**1.45**	**0.98**
هبتان	**0.11%**	**0**	**0.005%**	**0.04**	**0.06**

4-1-7. تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-3 (1خام حديد وادي الشاطئ: 4 رمل معالج بحامض HCl)

جدول (4-1-7) يوضح نتائج تحليل هدرجة غاز الأستلين على هذا المحفز والتي تقريبا نفس نسب نواتج هدرجة غاز الأستلين على المحفزات الآخرى.

جدول (7-1-4) توزيع نواتج هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-3 .

نواتج التفاعل	تجربة 1	تجربة 2	تجربة 3	$\bar{X}$	S·D
ميثان	**0.37%**	**0.21%**	**0.455%**	**0.34**	**0.11**
إيثان	**95.95%**	**98.42%**	**96.91%**	**97.09**	**1.24**
إيزوبنتان	**3%**	**0.67%**	**2%**	**1.89**	**1.16**
هبتان	**0.002%**	**0.015%**	**0.002%**	**0.006**	**0.007**

4-1-8. تأثير المعالجة بألاكسجين على تفاعل هدرجة غاز الأستلين عند الظروف (1:3) C_2H_2:H_2، 50°C وزمن 5 دقائق.

في هذه التجربة تم وضع 2 ملجم من المحفز في المفاعل وإدخال 0.5 بار من الأكسجين عند درجة حرارة 300°C لمدة نصف ساعة وبعد خفض درجة حرارة المفاعل الى 50°C وإدخال (1:3) H_2 : C_2H_2 في صورة خليط من هذه الغازات وبعد 5 دقائق من تفاعلات الهدرجة يتم سحب النواتج في أكياس محكمة الغلق ليتم لتحليلها بجهاز كروموتوغرافيا الغاز (G.C) . وتم إعادة التجربة مرتان لغرض حساب حيود إنتاجية هذه النواتج.

الجدول (8-1-4) يبين نواتج تفاعل هدرجة غاز الأستلين على المحفز Sh-0 المعالج بالأكسجين عند الظروف (1:3) H_2 :C_2H_2، 50°C وزمن 5 دقائق، والتي كالتالي إيثان 95% وميثان

0.1% وأيزوبنتان % 0.8 وهبتان % 3.8 وهذه القيم متقاربة من إنتاجية تفاعلات هدرجة غاز الأستلين على المحفزات الغير معالجة بالأكسجين.

الجدول (8-1-4) توزيع نواتج هدرجة غاز الأستلين على محفز معالج بالأكسجين.

نواتج التفاعل	تجربة 1	تجربة 2	تجربة 3	$\bar{X}$	D.S
ميثان	**0.25%**	**0.02%**	**0.07%**	**0.11**	**0.12**
إيثان	**93.95%**	**94.59%**	**96.91%**	**95.15**	**1.55**
إيزوبنتان	**0.93%**	**0.89%**	**0.65%**	**0.82**	**0.15**
هبتان	**4.86%**	**4.5%**	**2.32%**	**3.89**	**1.37**

4-1-9. تأثير المعالجة بأول أكسيد الكربون على تفاعل هدرجة غاز الأستلين عند الظروف(1:3) C_2H_2: H_2 و 50°C، وزمن 5 دقائق

في حالة معالجة المحفز Sh-0 بأول أكسيد الكربون تم وضع 2 ملجم من المحفز في المفاعل وإدخال 0.5 بار من أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة 300°C لمدة نصف ساعة و بعد خفض درجة حرارة المفاعل الي 50°C تم إجراء تفاعل هدرجة غاز الأستلين عند الظروف (1:3) H_2 : C_2H_2 50°C ولمدة 5 دقائق وسحب نواتج التفاعل في أكياس محكمة الغلق وتحليلها بجهاز كروموتوغرافيا الغاز (G.C) ومن خلال النتائج المدرجة بالجدول (9-1-4) تبين عدم ظهور نواتج جديدة غير النواتج التي أُنتجت على جميع المحفزات التي سبق دراستها.

جدول (9-1-4) توزيع نواتج هدرجة غاز الأستلين على محفز معالج بأول أكسيد الكربون.

نواتج التفاعل	تجربة 1	تجربة 2	تجربة 3	$\bar{X}$	S·D
ميثان	**0.28%**	**0.33%**	**0.51%**	**0.37**	**0.12**
إيثان	**98.79%**	**97.87%**	**95.96%**	**97.54**	**1.44**
إيزوبنتان	**0.6%**	**1.8%**	**2.34%**	**1.58**	**0.89**
هبتان	**0.32%**	**0**	**0.91%**	**0.41**	**0.46**

الجدير بالملاحظة أن معالجة المحفزات بالأكسجين أو بأول أكسيد الكربون لم تؤدي إلى تغيير إنتاجية أو انتقائية تفاعل هدرجة غاز الأستلين على هذه المحفزات عند الظروف من الضغط (1:3) $C_2H_2:H_2$ و 50°C وزمن 5 دقائق .

4-2. دراسة الثوابت الثروموديناميكية وحركية تفاعل هدرجة غاز الأستلين.

4-2-1. دراسة التغير في الإنثالبية لتفاعل هدرجة غاز الأستلين (ΔH).

لغرض حساب (ΔH) لتفاعل الهدرجة تم إجراء التفاعل عند درجات حرارة مختلفة وتحليل نواتج هذه التفاعلات بجهاز كروموتوغرافيا الغاز(G.C) والمبينة سلفاً (جدول 1-1-4) وباعتبار أن معدل سرعة التفاعل يمكن تمثيله بتركيز إنتاجية الإيثان. باستخدام نتائج التجارب (1،2) وكذلك (2،3) تم حساب (ΔH) من خلال معادلة كلاوزيوس – كليبيرون :-

$$\left[Ln\frac{R_2}{R_1}\right] = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

$$\left[Ln\ \frac{96.20}{1.65}\right] = \frac{\Delta H}{8.314}\left[\frac{323 - 298}{298 \times 323}\right]$$

إنثالبية التفاعل ΔH عند درجة 50°C = 130.18 جول/ مول

ΔH عند درجة 100°C = −33.013 جول/ مول

ΔH عند درجة 200°C = −43.19 جول/ مول

جدول (11−1−4) حساب إنثالبية التفاعل من خلال درجات الحرارة مختلفة.

التجربة	T°C	بنسة مولية $\bar{X}$	ΔH J/mol^{-1}
1	25°C	1·65	130·18
2	50°C	96·20	−33·013
3	100°C	2·02	−43·91
4	200°C	4·97	

من قيم أنثالبية تفاعل هدرجة غاز الأستلين يتبين أن (ΔH) تعتمد على درجة الحرارة بالمدى 25°C − 200°C .

2-2-4. دراسة التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل (ΔE) وطاقة التنشيط (E_a)

يمكن حساب (ΔE) من خلال العلاقة:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

وبالتالي: $\Delta E = \Delta H - \Delta nR\,T$

حيث Δn =(عدد المولات الناتجة – عدد المولات المتفاعلة) ومن خلال معادلة التفاعل:

$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$$

ومن نتائج الجدول (2-1-4) لتفاعل هدرجة غاز الأستلين عند 50°C

تم حساب ΔE عند درجة 50°C و تساوي 135.5 جول / مول

يمكن حساب طاقة التنشيط (E_a) من خلال العلاقة [5] :

$$E_a = \Delta H + nRT$$

حيث n تمثل متوسط عدد مولات غاز الإيثان عند تفاعل الهدرجة .

تم حساب E_a عند درجة 50°C وتساوي 124.83 جول / مول .

2-2-4 دراسة التغير في الطاقة الحرة (ΔG) وحساب التغير في الأنتروبيا (ΔS)

يمكن حساب (ΔG) لتفاعل هدرجة غاز الأستلين من التجارب المبنية بالجدول (1-1-4)

ومن خلال معادلة التفاعل : $C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$

ومن خلال العلاقة :- $\Delta G_{323} = p\Delta G°_{298} + nRT\ell nK$

وحيث أن: $\boldsymbol{Kp = \frac{P[C_2H_6]}{P[H_2]^2 P[C_2H_2]}}$

حيث Kp تمثل ثابت ألاتزان وللعلم أنه تم حساب ضغط غاز الإيثان بمعادلة فاندروالز

$\Delta G°_{298}$ = 33 – كيلو جول / مول[3]

n تمثل عدد مولات غاز الإيثان عند درجة حرارة 50°C

ΔG_{323} = −33 (−2.5) = − 35.5 كيلو جول / مول

ومن المعطيات المعملية بالجدول (2−1−4)

تم حساب الطاقة الحرة لهدرجة غاز الأستلين عند ظروف التفاعل.

ΔG عند درجة 50°C = 35.5 ± 0.23− كيلو جول / مول

ويمكن حساب (ΔS) لتفاعل هدرجة غاز الأستلين من خلال العلاقة التالية :

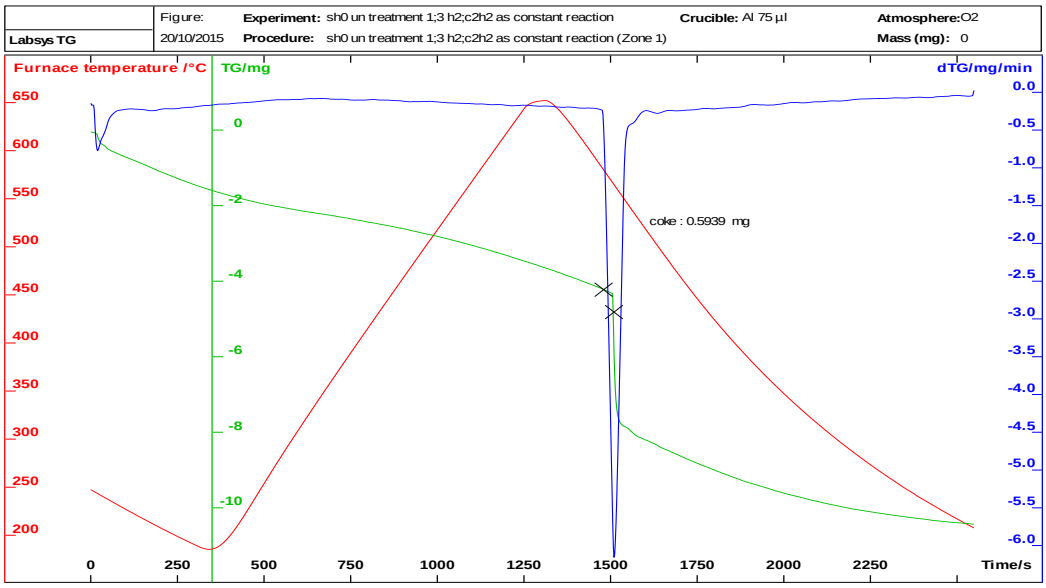
$$\boldsymbol{\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S}$$

تم حساب ΔS عند درجة 50°C وتساوي 0.4 كيلو جول /مول

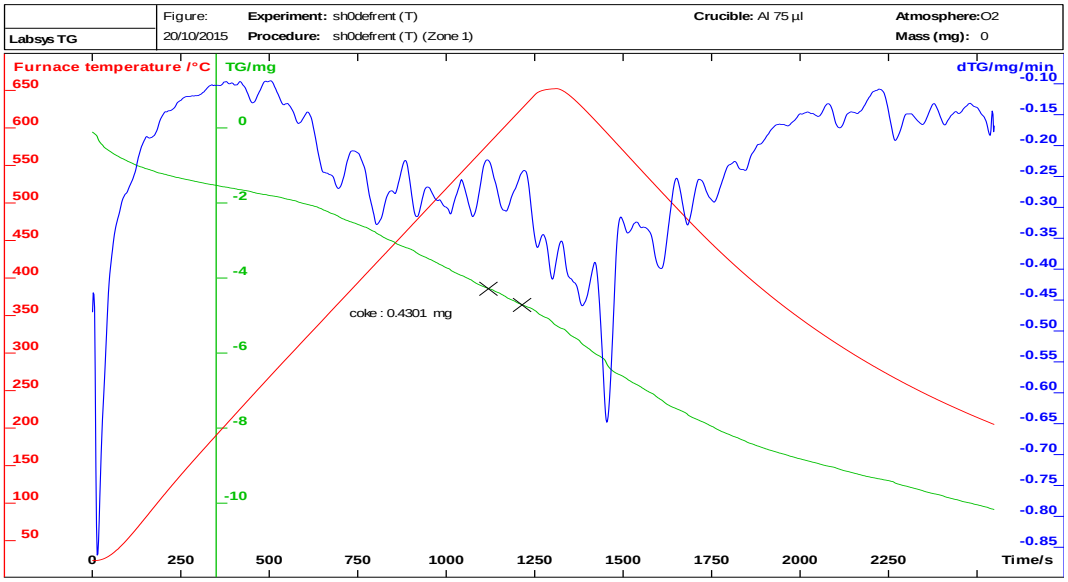
من خلال قيمة (ΔG) عند درجة حرارة 2 ± 50°C (يتبين أن التفاعل تلقائي).

4-3. التحليل الحراري والوزني (TGA) للمحفزات التي تم استخدامها

استخدمت تقنية التحليل الحراري والوزني (TGA) لغرض حساب كمية الفحم المتكون على سطح المحفزات التي تم استخدامها في تفاعلات هدرجة غاز الأستلين عند الظروف (1:3) $C_2H_2:H_2$ 50°C و زمن 5 دقائق كما تم توضحيه بالجزء (4-4). الأشكال من (1- 9 الي 4 - 10) تبين مخطط التحليل الحراري والوزني (TGA) للمحفزات التي تم تحليلها .



شكل (1 – 9) TGA



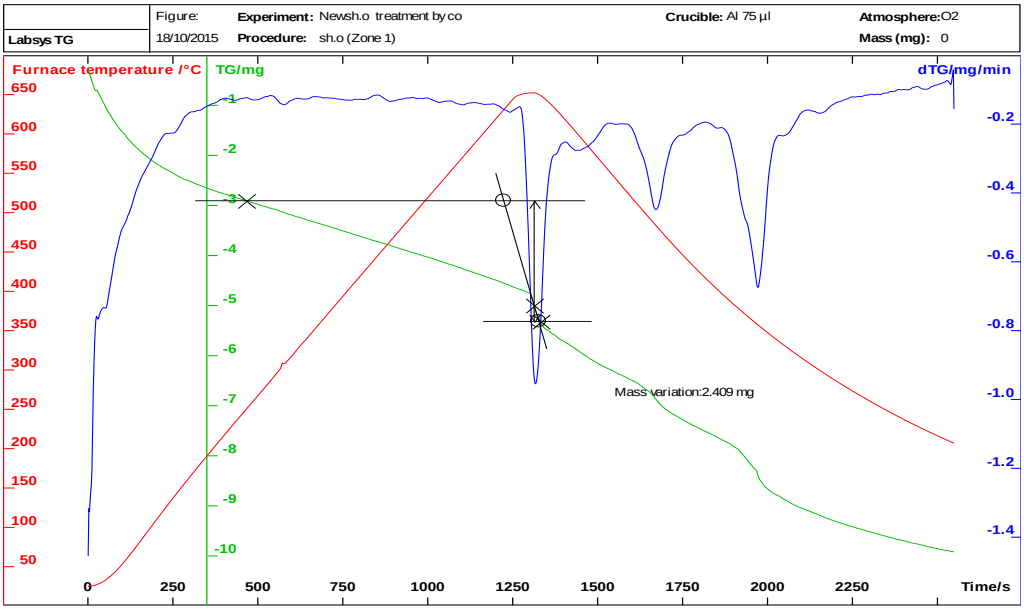
شكل (2 – 9) TGA

الشكل (1–9) يعرض التحليل الحراري والوزني للمحفز Sh–0 عند درجة حرارة 200°C والشكل

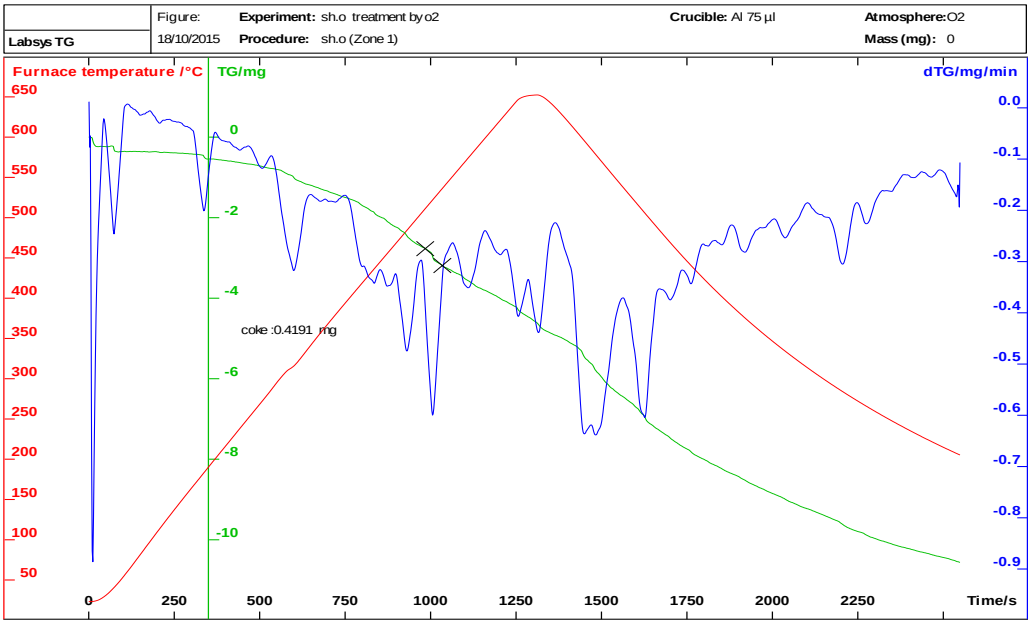
(2–9) يمثل التحليل الحراري والوزني للمحفز Sh–0 عند تفاعل هدرجة باستخدام الأكسجين .

المحور الصادي يمثل درجة حرارة الجهاز والمحور السيني يمثل الزمن بالثانية والمنحني باللون الأحمر يمثل التغير في درجة حرارة المحفز والمنحنى الموضح باللون الأزرق يمثل التغير في الكتلة بالنسبة للزمن والمنحى باللون الأخضر يمثل التغير بالنقصان في الكتلة عند مدى حراري معين مدروس.

الشكل (1 – 10) يعرض التحليل الحراري والوزني للمحفز Sh–0 المعالج بأول أكسيد الكربون بينما الشكل (2– 10) يمثل التحليل الحراري والوزني للمحفزSh–0 معالج بالأكسجين باستخدام الأكسجين.



شكل (4 – 9) TGA



شكل (3 – 9) TGA

بصفة عامة يمكن التخلص من الفحم المتكون على سطح المحفز (الكربون) بواسطة التفاعلات التالية :

$$C + {}^{1}/_{2}O_2 \rightarrow CO$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

وكمية الفحم المتكون تم حسابها وكانت كالتالي :-

النسبة المئوية للفحم = وزن الفحم المتكون / الوزن الكلي للفحم 100x

Sh-0 تفاعل هدرجة (1:3) C_2H_2: H_2 و 50°C و زمن 5 دقائق = 0.59 ملجم و وزن المحفز الكلي = 35 ملجم

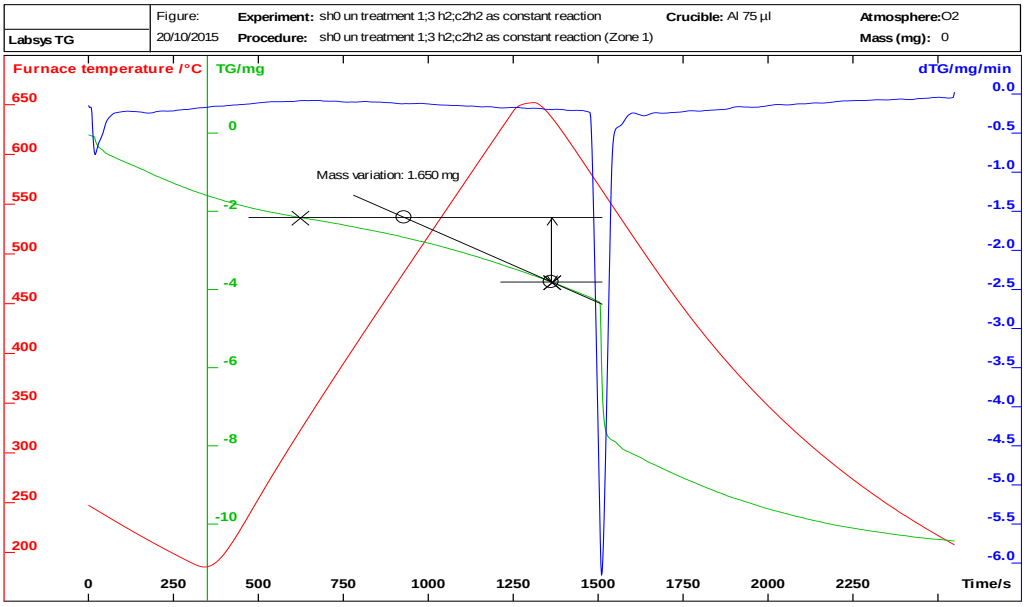
النسبة المئوية للفحم = 0.59/35 x 100= (1.6%)

Sh-0 عند 200°C = 0.43 ملجم/35 x 100 = (1.2 %)

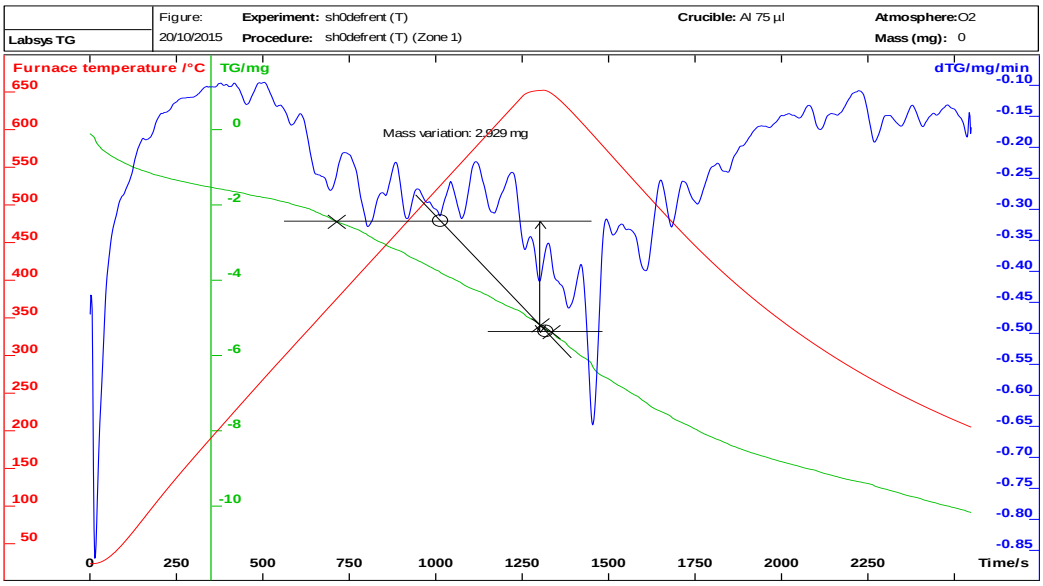
Sh-0 معالج بـــ CO = 0.89 ملجم/35 x 100= (2.2%)

Sh-0 معالج بـــ O_2 = 4.2 ملجم /35 x 100 = (12%)

الشكل (1 – 10) يعرض نتائج التحليل الحراري والوزني للمحفز Sh-0 لتفاعل هدرجة والشكل (2- 10) يعرض التحليل الحراري والوزني للمحفز Sh-0 عند 200°C باستخدام الهيدروجين.



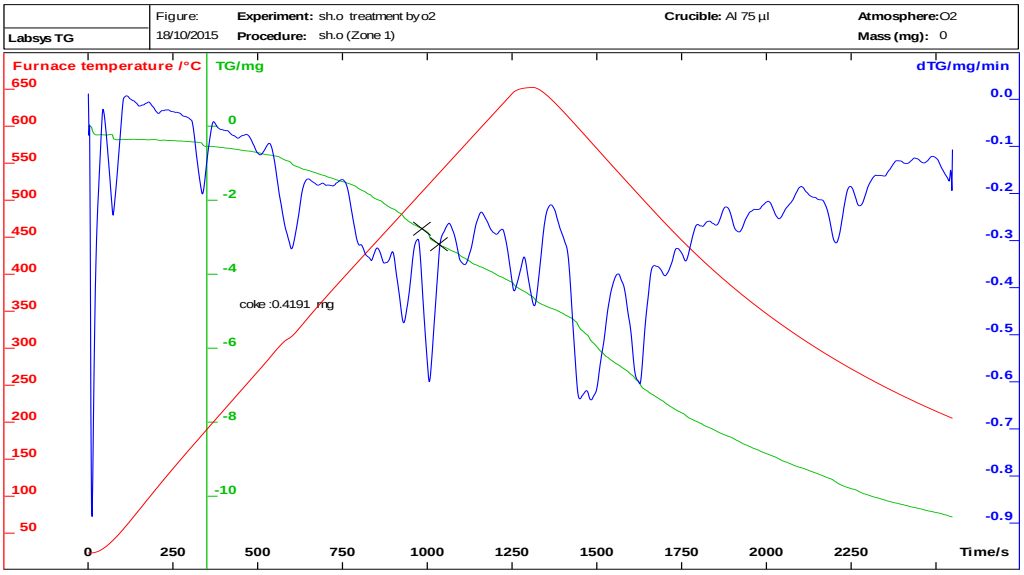
شكل (1 – 10) TGA



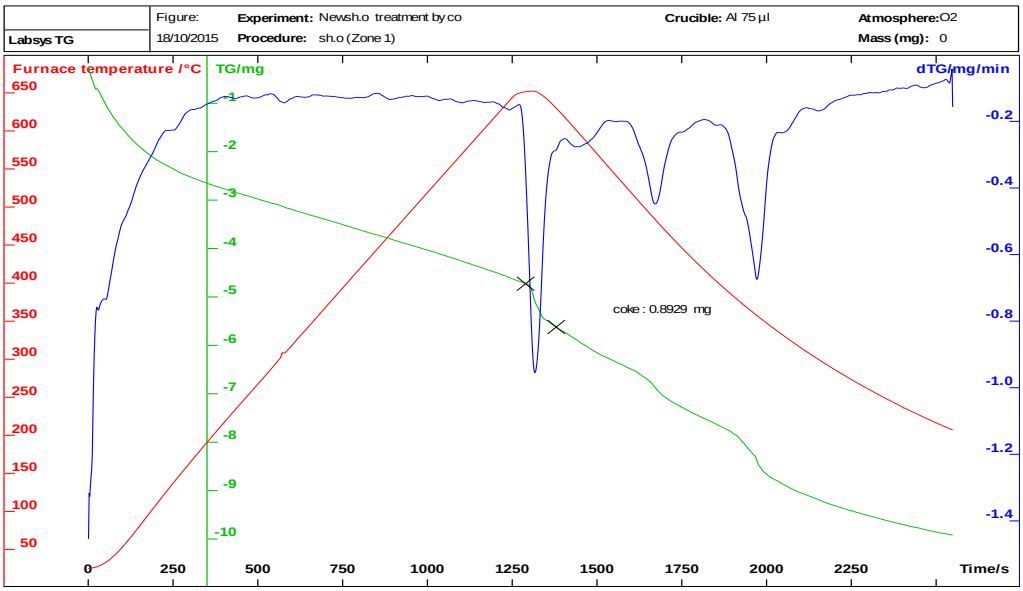
شكل (2 – 10) TGA

الشكل (3–10) يعرض نتائج التحليل الحراري والوزني للمحفز Sh–0 المعالج بـــ O_2 والشكل

(4–10) يعرض نتائج التحليل الحراري والوزني للمحفز Sh–0 المعالج بـــ CO باستخدام الهيدروجين.



شكل (10 – 3) TGA



شكل (10 – 4) TGA

مخططات التحليل الحراري والوزني التي تم عرضها بصفة عامة تشير إلي أنه يمكن التخلص من الفحم المتكون على سطح المحفز (كربون) بواسطة التفاعل التالي :-

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

وكمية الفحم المتكونة تم حسابها وكانت كالتالي :-

النسبة المئوية للفحم = وزن الفحم المتكون / الوزن الكلي للفحم 100x

Sh-0 تفاعل هدرجة = 1.6 ملجم /35x 100= (4.5%)

Sh-0 عند 200°C = 2.9 ملجم/35 x 100= (8.2%)

Sh-0 معالج بـــ CO = 1.6 ملجم/35x 100= (4.5 %)

Sh-0 معالج بـــ O_2 = 0.4 ملجم /35x 100 = (1.1%)

4-4. دراسة الشكل الخارجي للمحفزات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

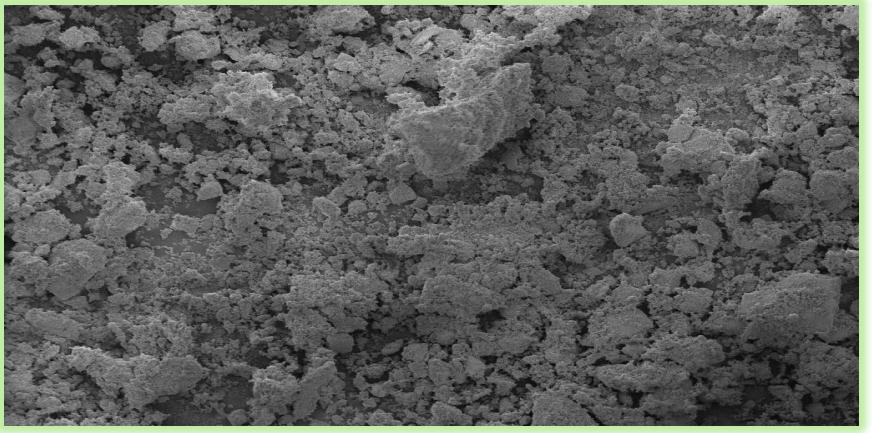
تم استخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح لغرض التعرف على الشكل الخارجي للمحفزات تحت الدراسة والتي تم تحضيرها كما سلف شرحه في الجزء (5-4).

الصور (monographs) التالية تعرض الشكل الخارجي للمحفزات تحت الدراسة .

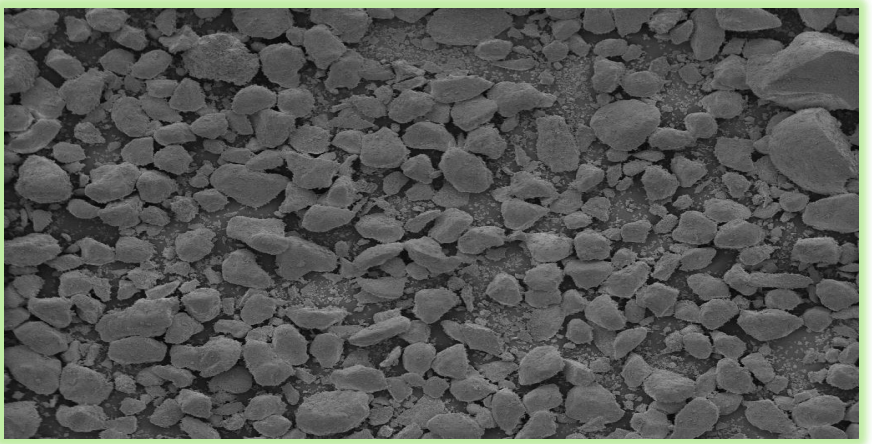
الصور المدرجة بالأشكال (1-13) Sh-0 خام و (2 – 13) Sh-1 و(3 – 13) Sh-2 و(4 – 13) Sh-3 و(1 -14) Sh-0 عند تفاعل هدرجة و (2- 14) Sh-0 عند 200°C و (3 – 14) Sh-0 معالج بـــ O_2 و (4 – 14) Sh-0 معالج بـــ C O



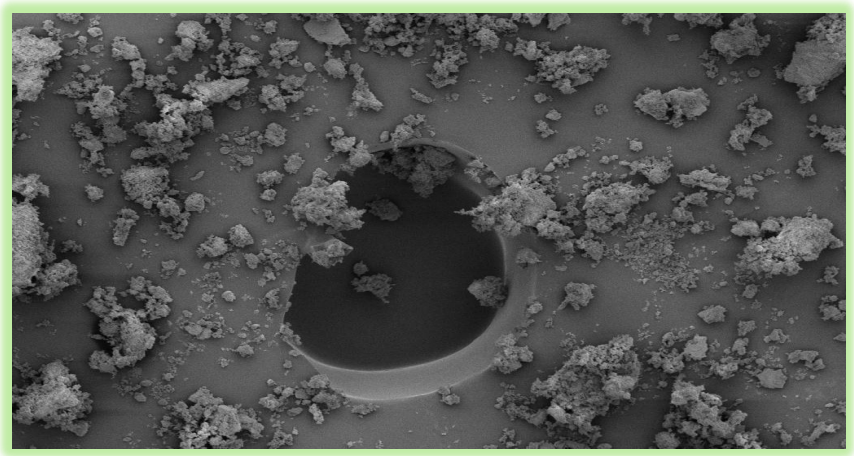
شكل (1- 13) SEM لـ Sh-0 خام



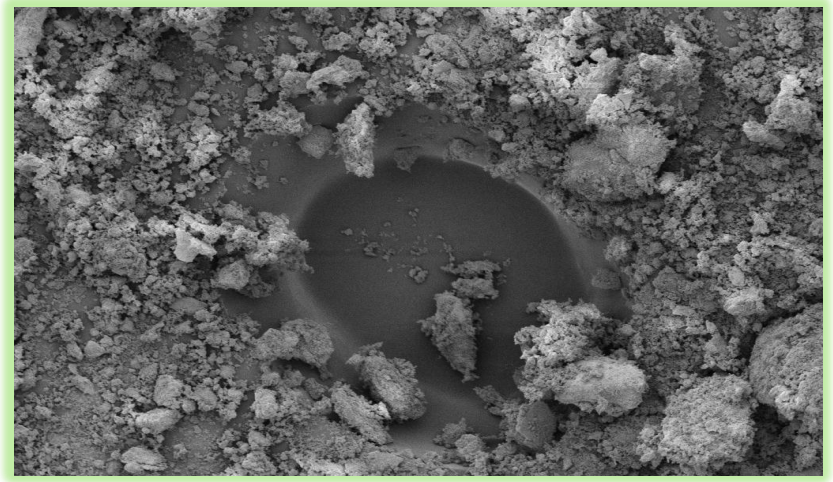
شكل (2 – 13) SEM لـ Sh-1



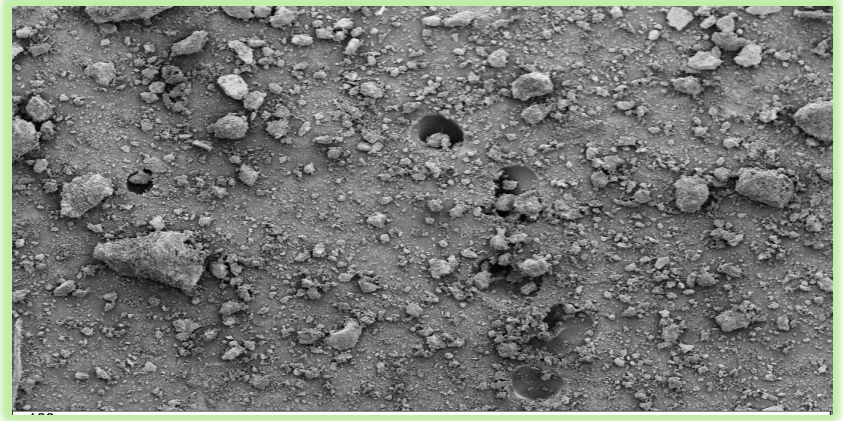
شكل (3 – 13) SEM لـ Sh-2



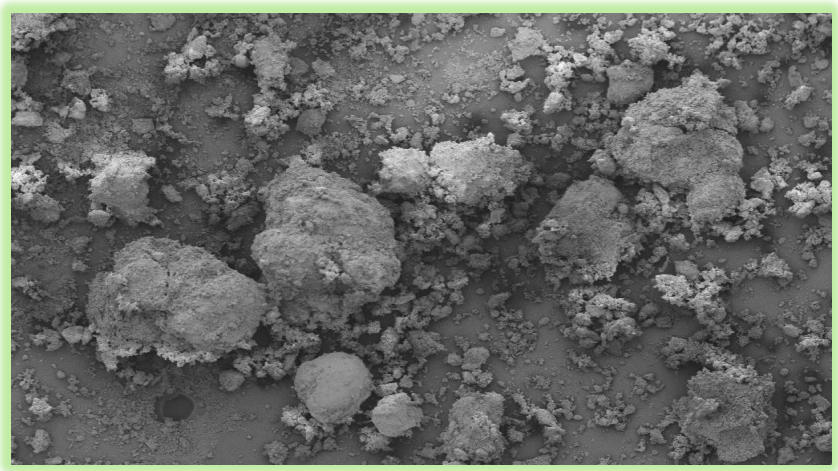
شكل (4 – 13) SEM لـ Sh-3



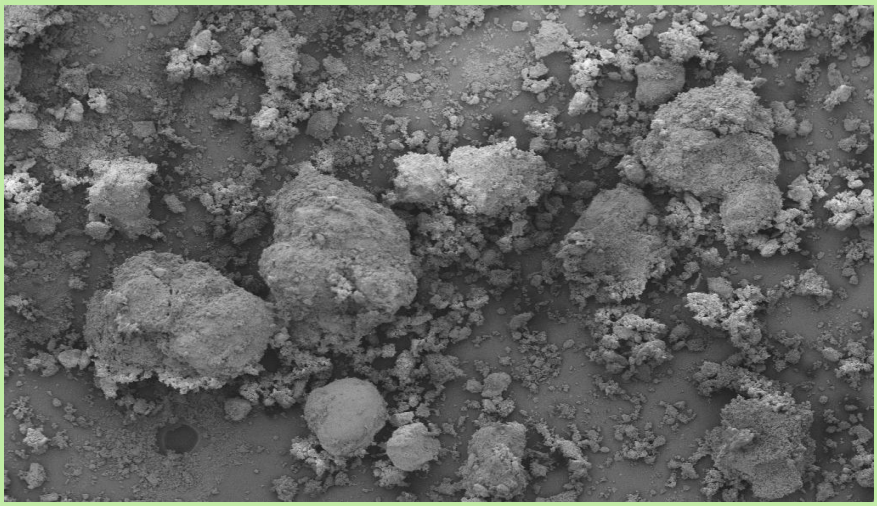
شكل (14-1) SEM لـ Sh-0 عند تفاعل هدرجة



شكل (14-2) SEM لـ Sh-0 عند درجة 200°C



شكل (3 -14) SEM لـ Sh-0 معالج بـ CO



شكل (4 – 14) SEM لـ Sh-0 معالج بـ O_2

من خلال نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) يمكن استنتاج أن الشكل الخارجي للمحفزات التي تم دراستها خشنة وغير متجانسة وظهور حفريات على المحفزات التي تم استخدامها في تفاعلات الهدرجة والمعالجة بالأكسجين وأول أكسيد الكربون والتي يمكن أن تكون مخازن للهيدروجين لاستخدامها في تفاعلات هدرجة غاز الأستلين.

الاستنتاجات

- هدرجة غاز الأستلين على المحفزات التي تم دراستها بينت إنتاجية عالية لغاز الإيثان (95 ± 3%) وإنتاجية منخفضة جداً على التوالي للغازات ميثان و إيزوبنتان و هبتان .
- نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) بينت نتائج لحجم الجسيمات بعد الهدرجة عند الظروف (1:3) $50°C.C_2H_2:H_2$ و زمن 5 دقائق Sh–0 D =381.7 A° و Sh–0 خام

D = 232.1 A° و Sh–0 معالج بـــ D =321.1 A° CO و Sh–0 معالج بـــ O_2

D = 244.1 A° ولكن يمكن استنتاج أن حجم الجسيمات يتراوح مابين 232.1 A° الى 381.7 A° ولا يعتمد على المعالجة الحرارية أو الأكسجين أو بغاز أول أكسيد الكربون أو خليط التفاعل (الأستلين و الهدروجين).

- نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أوضحت إن سطح المحفزات التي تم دراستها خشنة وغير متجانسة .
- نتائج التحليل الحراري والوزني (TGA) أوضحت،إن نسبة الفحم المتكونة على المحفزات تحت الدراسة لاتتعدى 4.6% – 2.3% .

تم حساب المتغيرات الحرارية عند 50°C وكانت كالتالي :

إنثالبية التفاعل ΔH عند درجة 50°C = 130.18 جول/ مول و ΔE عند درجة 50°C و تساوي 135.5 جول / مول و E_a عند درجة 50°C وتساوي 124.83 جول / مول

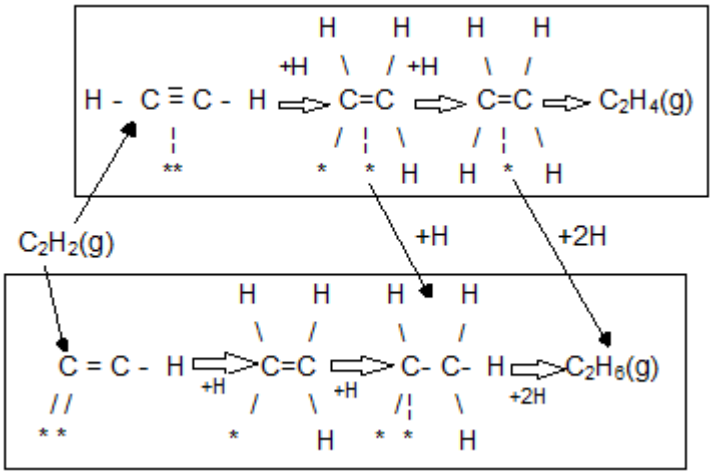
ΔG عند درجة 50°C = 0.23 ± 35.50− كيلو جول / مول و ΔS عند درجة 50°C وتساوي 0.4 كيلو جول / مول.

- معالجة المحفزات بالأكسجين أو أول أكسيد الكربون لم تغير من إنتاجية أو انتقائية هذه المحفزات اتجاه تفاعل هدرجة غاز الأستلين عند الظروف من الضغط(1:3)C_2H_2: H_2

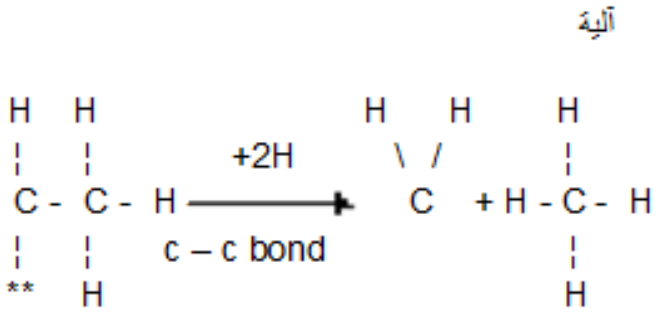
  50°C و زمن 5 دقائق .

- من خلال النتائج المتحصل عليها تم رسم آلية لتفاعل هدرجة غاز الأستلين على هذه المحفزات وأن التفاعل من الواضح غير محكوم بعامل ثروموديناميكي أو هندسي .

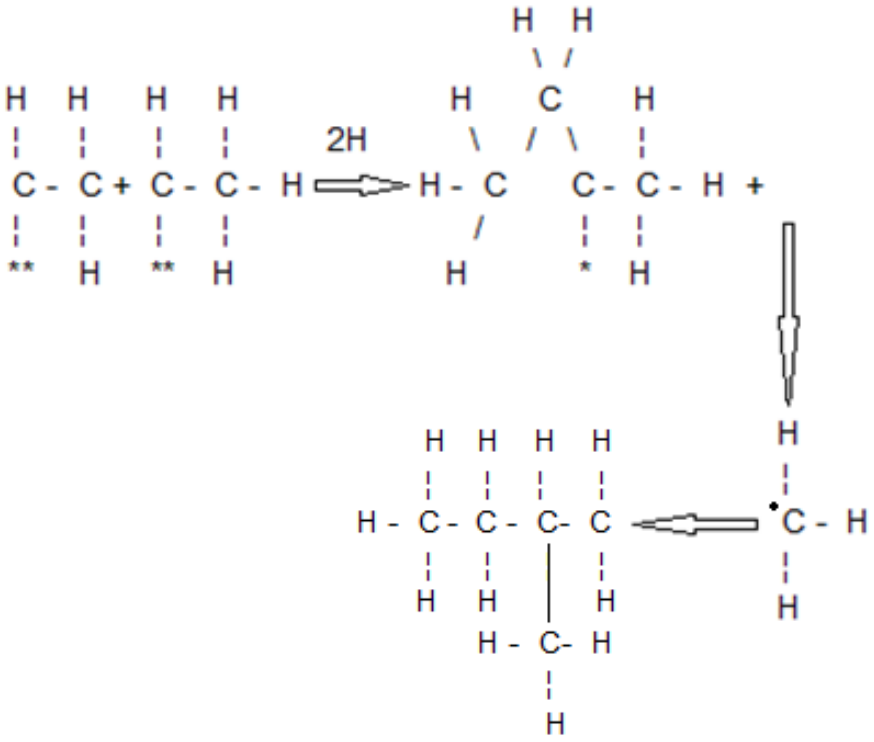
- آلية: تكوين غاز ألإيثان.



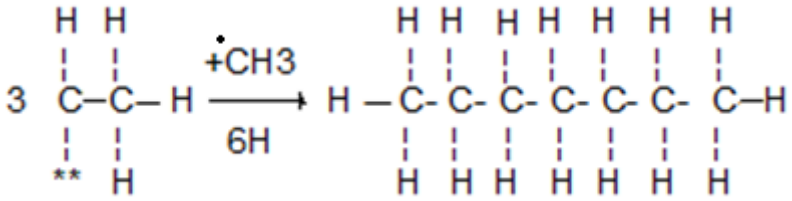
- آلية تكوين غاز الميثان.



- آلية تكوين غاز أيزوبنتان



- آلية تكوين غاز الهبتان.



التوصيات

الدراسة التي تم إجراؤها على المحفزات المستهدفة في مشروع البحث بينت نتائج هامة لتفاعل هدرجة غاز الأستلين ولكن توصي الباحثة بإجراء الدراسات التالية لزيادة فهم بعض الخصائص .

1. دراسة أيزوثرمات الغازات H_2 و C_2H_4 و C_2H_2 و CO على هذه المحفزات.
2. معالجة هذه المحفزات بغازات مختلفة مثل NH_3 وH_2S لإمكانية رفع درجة انتقائية هذه المحفزات.
3. دراسة مساحة السطح للمحفزات التي تم دراستها للتعرف على تأثير المعالجات المختلفة على مساحة السطح.
4. دراسة حجم الجسيمات للمحفزات باستخدام المجهر الإلكتروني إلانبعاثي (TEM).

و مقارنتها بالنتائج المتحصل عليها باستخدام جهاز حيود الأشعة السنية (XRD).

5. استخدام طريقة التقفي بالأثر الإشعاعي للتأكد من آلية التفاعل التي تم رسمها.

المراجع

1. E .A .Arafat, Petroleum Re. J. 11(1999) 51 -59: Petroleum Res .J. 12(2000) 47-56, Petroleum Res .J. 15 (2003) 21-27

2. G.C.Bond, in heterogeneous catalysis", principles and applications, oxford chemistry series, 1979

3. أسياسيات الكيمياء الفيزيائية – عبد العليم سليمان أبو المجد، فاطمة حافظ كمال محمد. الطبعة الأولى (2005).

4. الكيمياء العامة . المبادي والبنية الجزء الثاني . ترجمة سليمان سعسع ومأمون حلبي . مركز الكتب الأردني. 1992

5. Samuel H. Maron and Jarome B.Lauto: Fundamentals of physical chemistry, machmlan publishing .CO. Inc. 1974.

6. R. T. Murray In" characterization" of catalysts, J . M. Thomas and R .M . Lambert .eds. Jhon willey &Sons, 1980.

7.الكيمياء الفيزيائية المتقدمة "(حركية وسطوح)" د. عبد الرازق الفكي حمد النيل – دار النشر الدولي – الطبعة الأولى (2008 م).

8. الكيمياء المتقدمة الفيزيائية والصناعية الجزء الثاني تأليف: تأليف: توفيق ياسين، حسن كلاى تاريخ النشر: (2000)، الناشر: دار الكتب العلمية للنشر و التوزيع.

9. الكيمياء الفيزيائية، المؤلف: د. عبد الرازق الفكي حمد النيل، مؤلفون آخرون: دار النشر: مكتبة الرشد، رقم الطبعة: الأولى، سنة النشر: (2008).

10. A.S.AL – Ammar and G. Webb, J.Chen.Soc. Faraday, 1978,675

11. J.J. Phillpson, P. B. Wells. and G.R. Willams, Inorg. Phys. Theor.,1969,1351

12. Journal of Catalysis, Volume 202,Number 2, September 10,2001

13. Journal of Catalysis, Volume 169, Number 1, November 15, 2000

14. Journal of Catalysis, Volume214, Number2, March10, 2003

15. Gucz, L., Catal. Rev. –Sci. Eng. 23,329–376 (1981)

16. Jensen,J. B. and Massoth, F. E., J. Catal. 92 98 (1985)

17. Ellid, M., Y.Murayed, M. Zoto,S.Music, S.Poovic" Chemical reduction of hematite with starch" JRNC, Vo1258, NO2(2003)

18. Jensen,J. B. and Massoth, F. E., J. Catal. 92 109 (1985)