

## تحضير المحفز الزيوليتي الطبيعي السوري المحمل بأيونات الكبريتات ووصفه

الدكتور ابراهيم راهب\*

الدكتور وولفغانغ لوتس\*\*

الدكتور غسان داوود\*\*\*

حسام عزالدين الركاذ\*\*\*\*

(تاريخ الإيداع 22 / 10 / 2013. قُبِلَ للنشر في 2013/12/8)

### ملخص

حضرت مجموعة من العينات بتحميل أيونات الكبريتات على الخام الطبيعي السوري، بطريقة نفع عينات الخام بعد غسلها وتجفيفها في محلول مائي لكبريتات الأمونيوم مختلف التركيز، مع التحريك المستمر، وتركت لتجف في درجة حرارة الغرفة، ثم جففت العينات عند الدرجة  $110^{\circ}\text{C}$  وكست عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$ . درست خواص العينات الناتجة باستخدام طرائق الأشعة السينية X.R.D، الأشعة تحت الحمراء FTIR، التحليل الحراري الوزني التفاضلي TG-DTA وقياس المساحة السطحية النوعية. وجد أن عملية التحميل تؤدي إلى اختلاف في بنية العينات، إذ يظهر طور جديد من كبريتات العناصر الموجودة في بنية العينات الخام، وارتباطات ثنائية السن لأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  مع بعض العناصر المعدنية. تزداد الفعالية الحفزية للمحفز المحضر في تفاعل تكسير البولي إيثيلين ازيداداً واضحاً، مع اختلاف في انتقائية المركبات الناتجة عن التفاعل.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت الطبيعي، محفز، تحميل بالنقع، سلفنة، الفعالية الحفزية.

\*أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - سورية .

\*\*الأستاذ - جامعة براندنبرغ - ألمانيا .

\*\*\*دكتور - شركة مصفاة بانياس .

\*\*\*\*طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - سوريا .

## Preparation and Characterization of Sulfated natural Syrian Zeolite Catalyst

Dr. Ibrahim Raheb<sup>\*</sup>  
Dr. Wolfgang Lutz<sup>\*\*</sup>  
Dr. Gassandaood<sup>\*\*\*</sup>  
HussamAlrekad<sup>\*\*\*\*</sup>

(Received 22 / 10 / 2013. Accepted 8 / 12 / 2013)

### □ABSTRACT□

Sulfated ions loaded on natural Syrian zeolite were prepared by impregnation method of zeolite samples in aqueous solution of ammonium sulfate with different concentrations. After that, the samples were dried at 110<sup>0</sup>C Followed by calcinations at 600<sup>0</sup>C. The Characterization tests have been done of prepared catalysts using X.R.D, FTIR, TG-DTA methods and by measurement of surface area. A new phase of sulfated elements has been formed as a result of binding SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions as sulfated complex coordinated with metal elements. The catalytic activity of sample in polyethylene cracking reaction was increased directly with the percent of sulfate ions

**Keywords:** Natural zeolite, Catalyst, impregnation, sulfated, catalytic activity.

---

<sup>\*</sup>Professor of Chemistry, Faculty Of science, Tishreen University- Lattakia- Syria.

<sup>\*\*</sup>Professor of Chemistry ,Brandenburg university – Germany

<sup>\*\*\*</sup>Doctor in Banias Refinery.

<sup>\*\*\*\*</sup>Postgraduate Student, Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University Latakia, Syria.

**مقدمة:**

تلقى المواد المحفزة الحمضية الصلبة استخدامات واسعة في مجالات الصناعات النفطية والكيميائية والاصطناع العضوي، وتستخدم على نطاق واسع في تفاعلات الألكلة والأزمره والهدرجة... الخ. ويعد تفاعل أزمره نظامي الألكانات من التفاعلات المهمة في الصناعات النفطية للحصول على قطرات من الوقود عالية الأوكتان.

استخدمت سابقاً مواد محفزة مثل  $AlCl_3$  مع إضافات من  $SbCl_3$  و  $HCl$  والألومينا المكلورة والزيوليتات المحملة بالعناصر الانتقالية... الخ. تعاني هذه المحفزات من بعض المشاكل منها: أنها تعمل في درجات حرارة عالية، إضافة إلى ضرورة التزود المستمر بالكلور وضغط هيدروجين عال [1-3].

استقطبت المحفزات الصلبة المسلفنة مثل الألومينا والزركونيا... الخ اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة، بسبب امتلاكها خواصاً حمضية قوية ودعيت بالمحفزات فائقة القوة الحمضية (Superacids) وعدم تعرضها للتسمم في أثناء التفاعل، وفعالية عالية عند درجات حرارة منخفضة نسبياً [2,4]. حضر المحفز  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  من قبل يونس Younes وزملائه عام 2000 [5] وتبين أهمية هذا المحفز في العديد من التفاعلات مثل الألكلة، الأسيلة، الأسترة، وبعض تفاعلات التكاثف [6,7]. تعاني المحفزات المسلفنة في بعض الأحيان من بعض المشاكل مثل تشكل  $H_2S$ ،  $SO_x$  في درجات الحرارة العالية، ويستمر البحث لمعالجة مثل هذه المشاكل، وقد اقترحت بعض العمليات مثل تحميل العناصر الانتقالية Fe، Mn، Cr وبعض العناصر الثمينة Pt التي تعمل على تثبيت الكبريتات المحملة [8].

استخدمت في الآونة الأخيرة بعض الأكاسيد المشتركة المحملة بالكبريتات مثل  $SiO_2-ZrO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $ZrO_2$ ،  $TiO_2-ZrO_2$  وتبين أنها أكثر ثباتاً من الأكاسيد الأحادية المحملة بالإضافة إلى القوة الحمضية العالية لها، وتتمتع معظمها بقوة حمضية أكبر من القوة الحمضية لحمض الكبريت 100%، وتصل قيمة تابع هامت لبعضها إلى 14- وما فوق [9].

تؤدي إضافة الكبريتات لبعض الأكاسيد إلى زيادة الخاصة السطحية الحمضية وذلك بعد تكليسها في درجات حرارة  $400-700^{\circ}C$ ، وتعطي هذه الخاصة الحمضية المكتسبة المحفزات قدرة انتقائية وفعالية عاليتين في العديد من التفاعلات الحفزية وخاصة تفاعلات تحول الهيدروكربونات [10]. وتختلف الخواص الحمضية للمحفزات المعدلة بالكبريتات عن خواص الكبريتات نفسها اختلافاً واضحاً بسبب تأثيرات متبادلة بينها وبين الحامل. تؤدي إضافة كبريتات التيتانيوم إلى الزركونيا إلى انتقال الطور  $ZrO_2$  من الحالة عديمة البنية إلى بنية بلورية رباعية بعد المعالجة عند درجات الحرارة العالية بسبب التأثيرات المتبادلة بين كبريتات التيتانيوم والزركونيا، ويؤدي ذلك إلى ازدياد واضح في الخواص الحمضية السطحية وذلك من خلال اختبار هذا الحفاز في تفاعل نزع ماء البروبانول ونزع زمرة ألكيل من الكيومن [11,12].

اهتم الباحثون في السنوات الأخيرة بتحضير أنواع مختلفة من المحفزات الحمضية، لاستخدامها في تفاعلات تكسير النفايات البلاستيكية، بغية التخلص الآمن من هذه النفايات، والاستفادة منها بالحصول على قطرات هيدروكربونية يمكن استخدامها وقوداً، واستخدمت الزيوليتات الحمضية في تكسير البولي إيثيلين والبولي بروبيلين والبولي ستيرين [13-15].

## أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في إمكانية استخدام المواد الطبيعية المحلية ذات الكلفة المنخفضة استخداماً تطبيقياً في العديد من المجالات الصناعية الكيميائية والنفطية ويهدف العمل إلى تحضير مواد محفزة صلبة مسلفنة ودراسة خواصها.

## طرائق البحث ومواده:

استخدم في هذا العمل عينات من الخام الزيوليتي الطبيعي السوري من منطقة تل أم أذن. حيث طحنت كمية من الخام الطبيعي، واستخدمت الحبيبات ذات الأبعاد 0.1-0.37 mm . غسلت الكمية المطحونة بالماء المقطر لإزالة المواد المنحلة، ومن ثم جففت عند الدرجة  $110^{\circ}\text{C}$  لمدة 24 ساعة وأعطيت هذه العينة الرمز Z. حضرت محاليل من كبريتات الأمونيوم بتركيز مختلفة بحيث تحل الكمية اللازمة من كبريتات الأمونيوم بأقل كمية من الماء المقطر واستخدمت طريقة النقع (التشريب) في عملية تحميل أيونات  $\text{SO}_4^{2-}$ ؛ حيث أضيف محلول كبريتات الأمونيوم بتركيز معين إلى كمية محددة من العينة Z، بحيث حصلنا على نسب مختلفة من  $\text{SO}_4^{2-}$  بالنسبة للعينة الزيوليتية Z، ثم تركت العينات مع التحريك حتى الجفاف في درجة حرارة المخبر ومن ثم جففت عند الدرجة  $110^{\circ}\text{C}$  لمدة 24 ساعة، وبعدها كلست عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات. حصلنا بالنتيجة على عينات زيوليتية محملة بالكبريتات بنسب مختلفة، وأعطيت العينات الرمز Z-SO<sub>4</sub>-X ترمز X إلى النسبة المئوية للكبريتات حيث:

$$X = 5; 10; 15; 20$$

درست العينات المحضرة بطريقة الأشعة السينية X.R.D باستخدام جهاز من نوع Ultima ومنبع مشع من النحاس بطول موجة  $1.5401\text{Å}$ .

استخدم جهاز الأشعة تحت الحمراء من نوع Jasco-460 لتسجيل طيف FTIR للعينات بعد خلطها بـ KBr وذلك في المجال  $400-4000\text{Cm}^{-1}$ .

أجريت قياسات التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA باستخدام جهاز من نوع Labsys TG مع تدفق غاز الهليوم بمعدل تسخين  $10^{\circ}\text{C}$  في مجال حراري  $25-900^{\circ}\text{C}$ .

حددت المساحة السطحية النوعية للعينات بطريقة BET باستخدام جهاز من نوع Micromertics Gemini2375 إذ درس امتزاز غاز الآزوت عليها عند الدرجة 77K، وذلك بعد تفريغ العينات باستخدام مضخة تفريغ عند الدرجة  $250^{\circ}\text{C}$ ، والضغط المخفف  $10^{-4}\text{torr}$  لمدة 6 ساعات.

تم اختبار الفعالية الحفزية للعينات في تفاعل تكسير النفايات البلاستيكية من نوع بولي إيثيلين باستخدام مفاعل مفتوح محلي الصنع من البيريكس، يتم فيه مزج العينة البلاستيكية بالمحفز بنسبة معينة وتحت الضغط الجوي النظامي، ثم وضع المفاعل ومحتوياته ضمن فرن تسخين يسمح بالتحكم بدرجة حرارة التفاعل.

## النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (1) طيف الأشعة السينية X.R.D لبعض العينات المدروسة والمكلسة عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$ ، ونلاحظ من هذا الشكل أن العينة Z تحوي بنية بلورية واضحة، ويعزى ذلك إلى وجود أطوار زيوليتية مختلفة (أنالسيم، شابازيت، السيليك، الهيماتيت) [16].

أما العينات المحملة بأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  فتبدي بنية بلورية مختلفة عن العينة Z، ويعزى ذلك لارتباط  $\text{SO}_4^{2-}$  مع العناصر المعدنية الموجودة في العينة Z، وتشكيل كبريتات هذه العناصر وخاصة مع Fe و Al ويكون الارتباط بأشكال مختلفة أحادية وتنائية السن [17] لإعطاء بنية بلورية، في حين تعمل الأكاسيد  $\text{La}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$  الموجودة في بنية العينة Z على تثبيت الطور الناتج والبنية البلورية [18]، كما نلاحظ اختلافاً طفيفاً في طيف العينات المحملة بـ  $\text{SO}_4^{2-}$  نتيجة اختلاف كمية أيونات الكبريتات المحملة.

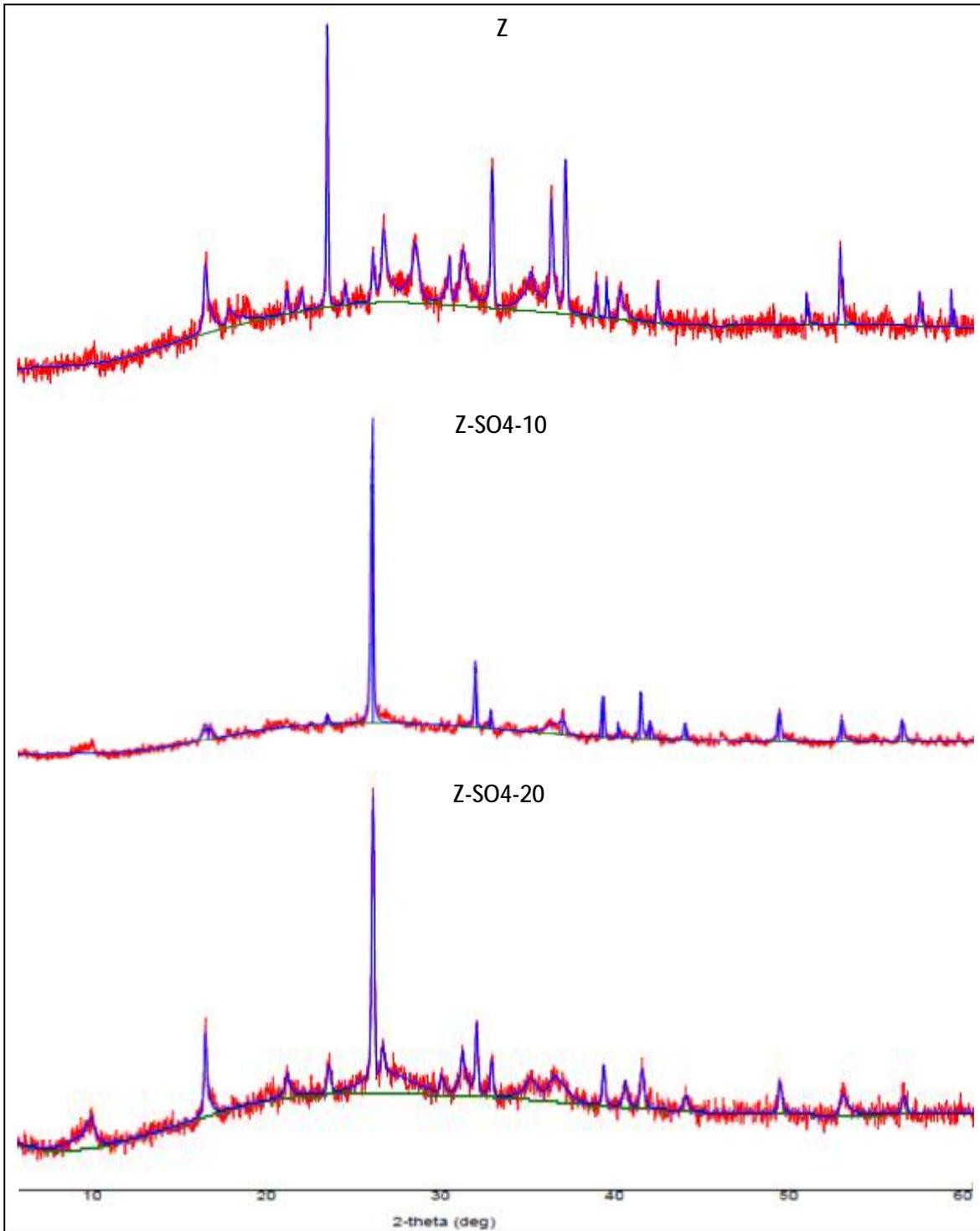
ترتبط أيونات الكبريتات بالألمنيوم الموجود في البنية الزيوليتية بالإضافة لارتباطها بـ Fe الموجود في تركيب العينة لتشكيل كبريتات الألمنيوم السطحية  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$  وعادة يكون هذا الطور غير متبلور، في حين يمكن أن تتشكل أطوار بلورية من  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  و  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  [19].

يظهر الشكل (2) طيف FTIR للعينات المدروسة ويظهر من الشكل أن العينات المحملة بأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  تبدي عصابات امتصاص تختلف عن العينة Z حيث تظهر في العينة Z، قمة عريضة في المجال  $1000-1150\text{cm}^{-1}$  وهي تخص ارتباط الرباعيات  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  في البنية الزيوليتية.

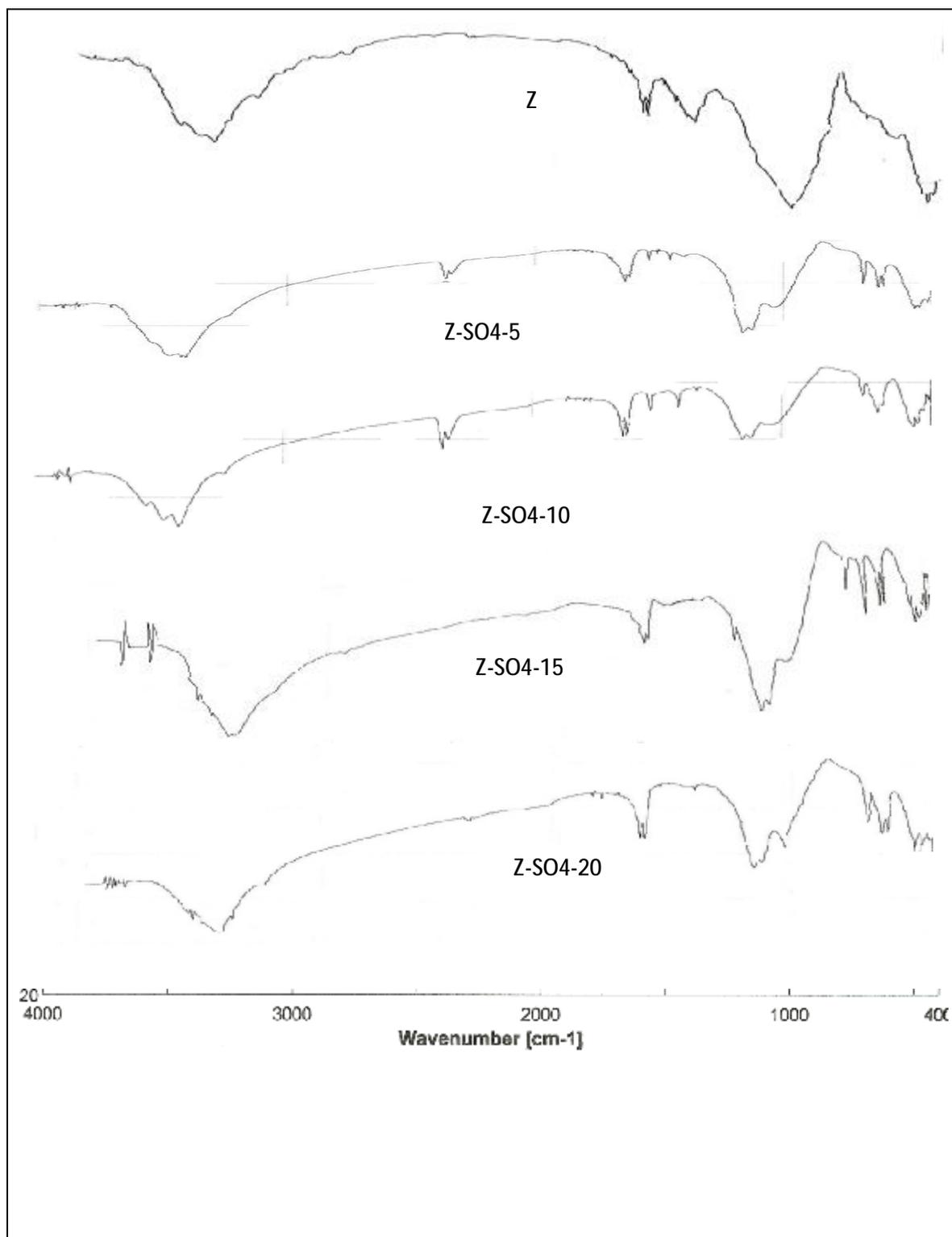
في حين نلاحظ ظهور ثلاث عصابات امتصاص جديدة في طيف العينات المحملة بأيونات الكبريتات عند القيم  $1030\text{cm}^{-1}, 1120\text{cm}^{-1}, 1160\text{cm}^{-1}$  وهي مميزة لأيون الكبريتات ثنائي السن المرتبط تساندياً بالعناصر المعدنية، وخاصة مع Al و Fe، كما تظهر عصابات امتصاص جديدة للعينات المحملة عند القيم  $595\text{cm}^{-1}, 614\text{cm}^{-1}$  والتي تعزى لارتباط  $\text{SO}_4^{2-}$  بعنصر الألمنيوم الذي يسهم في تشكيل الحلقات المضاعفة في البنية الزيوليتية [20].

ذكرنا أعلاه عند دراسة طيف الأشعة السينية X.R.D في الشكل (1)، أن بنية المحفز المحضر بتحميل أيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  تختلف عن بنية العينة الخام دون تحميل، ولمعرفة الخواص الحرارية للعينات المحضرة تمت دراستها بطريقة التحليل الحراري الوزني - التفاضلي TG-DTA كما يبين الشكل (3)

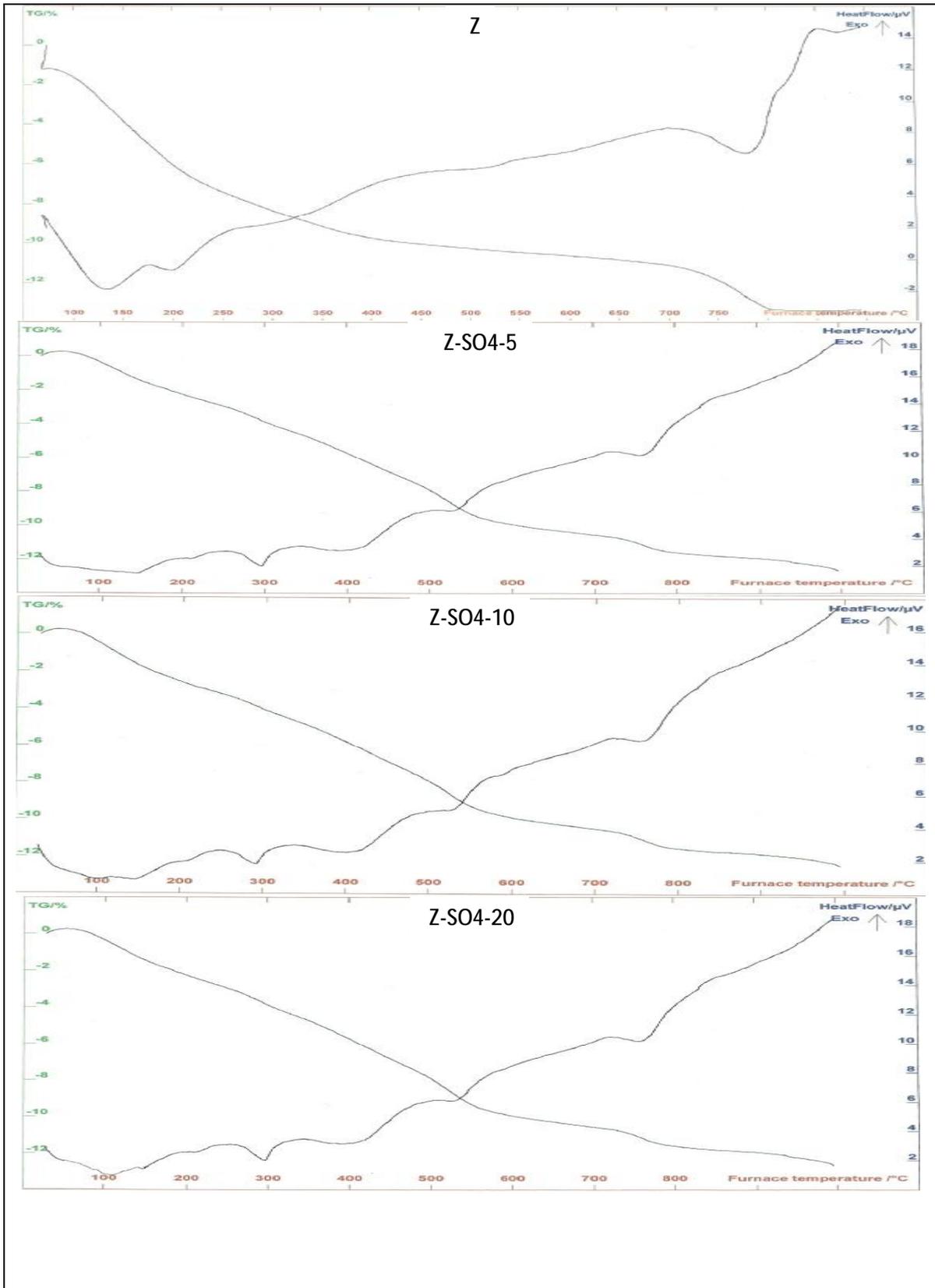
نلاحظ من الشكل (3) أن العينة دون تحميل Z تبدي عدة آثار ماصة للحرارة في المجال  $80-250^{\circ}\text{C}$ ، التي تدل على فقدان الرطوبة الطبيعية، وفي المجال  $400^{\circ}\text{C} - 250$  التي تدل على فقدان مجموعات الهيدروكسيل السطحية



الشكل (1) طيوف الأشعة السينية للعينات المدروسة



الشكل (2) طيوف FTIR للعينات المدروسة



الشكل (3) طيوف TG-DTA للعينات المدروسة

ويظهر أثر ماص للحرارة عند الدرجة  $780^{\circ}\text{C}$  - المميز لتفكك الكربونات الموجودة في العينة الخام، في حين يكون الفاقد الوزني الكلي حوالي 12%. أما طيف العينات المحملة بأيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  فيظهر اختلافاً بسيطاً في المجال الحراري  $80-600^{\circ}\text{C}$  المميز لفقدان الرطوبة ومجموعات الهيدروكسيل السطحية، ومن ثم نزع الماء من الكبريتات

المتشكلة، وتحدث هذه العملية على ثلاث مراحل، ويمكن أن يعزى الأثر الحراري عند حوالي  $600^{\circ}\text{C}$  إلى التفكك الجزئي للكبريتات [18]، كما تظهر قمة تفكك الكربونات عند حوالي الدرجة  $780^{\circ}\text{C}$ ، ويمكن أيضاً عند هذه الدرجة أن تتفكك الكبريتات المتشكلة [21] ويشكل الفاقد الوزني الكلي حوالي 12.5%.

تتغير قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات المحضرة والمكلسة عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$  بتغير نسبة تحميل

الكبريتات كما يظهر في الجدول (1)

الجدول (1): بعض قيم خواص البنية النسيجية للعينات المحضرة

	1	2	3	4	5	6
sample	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_p, \text{ml}/\text{g}$	$V_m, \text{ml}/\text{g}$	$r, \text{Å}$	$V_0, \text{ml}/\text{g}$	$(V_0/V), \%$
Z	83.3	0.124	0.0296	29.7	0.031	25
Z-600	73.1	0.0945	0.0295	25.8	0.028	29
Z-SO <sub>4</sub> -5	54.5	0.0921	0.0193	16.8	0.020	22
Z-SO <sub>4</sub> -10	47.9	0.065	0.0170	13.5	0.013	20
Z-SO <sub>4</sub> -15	25.0	0.061	0.0088	48.7	0.0096	16
Z-SO <sub>4</sub> -205	20.6	0.049	0.0073	47.5	0.0076	15

يبين الجدول (1) أن قيمة المساحة السطحية النوعية (العمود 1) للعينة الخام تبلغ  $83.3 \text{m}^2/\text{g}$ ، ثم تتناقص هذه القيمة بعد التكليل عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$  إلى القيمة  $73.1 \text{m}^2/\text{g}$  بسبب التغير في بنية المسام، في حين يؤدي التحميل بالكبريتات إلى تناقص مستمر في قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات، وذلك بازدياد نسبة التحميل، التي تصل إلى قيمة  $20.6 \text{m}^2/\text{g}$  للعينة Z-SO<sub>4</sub>-20 كما تنخفض قيمة حجم المسام الكلي  $V_p$  (العمود 2) من القيمة  $0.124 \text{ml}/\text{g}$  للعينة Z إلى القيمة  $0.049 \text{ml}/\text{g}$  للعينة Z-SO<sub>4</sub>-20 ويعزى ذلك إلى تراكم الكبريتات المتشكلة داخل المسام. كما أنه يحدث تناقص في قيمة سعة الطبقة الأحادية (العمود 3) بازدياد نسبة التحميل بالكبريتات، وتناقص في نسبة المسامية الدقيقة (العمودان 4, 5). في حين يتناقص نصف قطر المسام الوسطي (العمود 4) حتى نسبة التحميل 10% ومن ثم يبدأ بالازدياد نتيجة التناقص في قيمة السطح النوعي وتحول السطح إلى سطح خارجي فقط مما يلغي المسامية في بنية العينة.

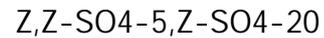
الفعالية الحفزية Catalytic activity

تم اختبار العينات المحضرة في تفاعل تكسير البولي إيثيلين لتحديد الفعالية الحفزية لهذه العينات، وتأثير نسبة أيونات  $SO_4^{2-}$  المحملة في الفعالية الحفزية والانتقائية وذلك باستخدام مفاعل مفتوح من الكوارتز، وضع فيه مزيج من البولي إيثيلين والمحفز بنسبة 3:1 تحت الضغط الجوي وعند الدرجة  $500^{\circ}C$ .

يمكن لمجموعات أيونات الكبريتات أن تولد مراكز حمضية قوية عندما ترتبط بسطح الحامل الاوكسيدي الصلب، وتعد هذه المجموعات بحد ذاتها مراكز حمضية من نوع لويس، وتستطيع مراكز لويس الحمضية زيادة قوة مراكز براونشتد الحمضية لمجموعات الهيدروكسيل السطحية [18].

تحدث عملية تكسير البولي إيثيلين على المراكز الحمضية القوية بسبب قوة السلسلة C-C في البوليمير ودرجة غليانه العالية، وبالتالي لا بد من تأمين مراكز قادرة على برتنة هذه السلسلة التي تأتي من ازدياد قوة مراكز براونشتد الحمضية بازدياد نسبة التحميل بأيونات  $SO_4^{2-}$  وأيضاً تزداد القوة الحمضية لمراكز لويس نتيجة ارتباط أيونات الكبريتات مع الذرات المعدنية في بنية المحفز [22].

أجري تفاعل تكسير البولي إيثيلين حرارياً في المفاعل عند الدرجة  $500^{\circ}C$  والضغط الجوي النظامي. كما أجري التكسير الحراري الحفزي باستخدام ثلاث عينات لتحديد الفعالية الحفزية وهي:



تم تحديد المتبقي من الصلب غير المتفاعل بعد انتهاء التفاعل من خلال حساب فرق الوزن للمفاعل المستخدم ومحتوياته قبل التفاعل وبعده، أما نسبة القطعة السائلة فحددت بطريقة وزنية بتجميع السائل الناتج بعد تكثيفه وذلك من خلال حساب فرق الوزن لأجزاء جهاز الاستقبال قبل انتهاء التفاعل وبعده التي تتضمن أنبوب الانطلاق والمستقبل بعد التكثيف، أما نسبة الغازات فحسب من خلال الفرق:

$$X_g = 100 - (X_L + X_s)$$

حيث  $X_L$  النسبة المئوية الوزنية للقطعة السائلة.

$X_s$  النسبة المئوية الوزنية للمتبقي من الصلب.

$X_g$  النسبة المئوية الوزنية للقطعة الغازية.

إضافة إلى ذلك تم تحديد مردود التفاعل الحفزي كنسبة مئوية من خلال العلاقة:

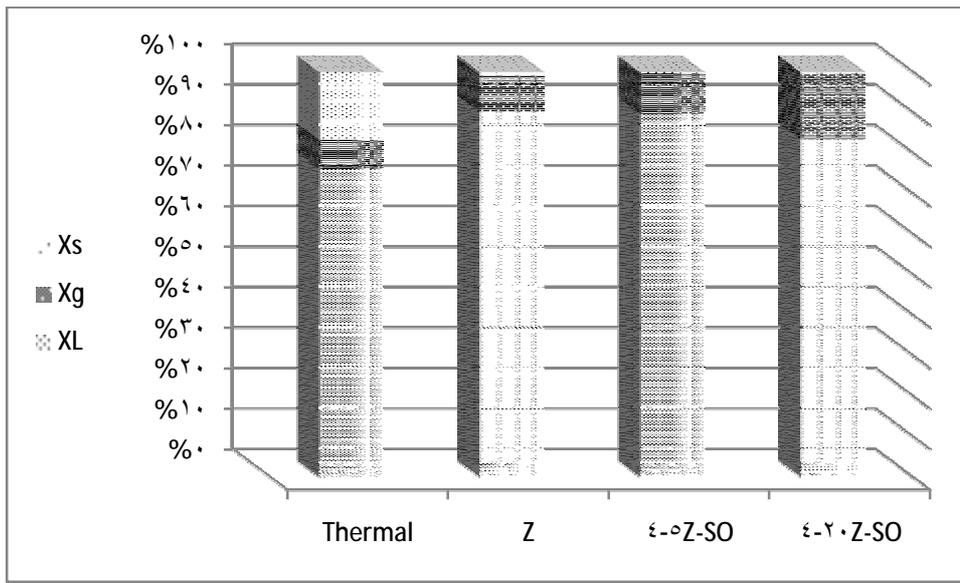
$$Y = X_L + X_g$$

الجدول (2) انتقائية المواد الناتجة عن التفاعل

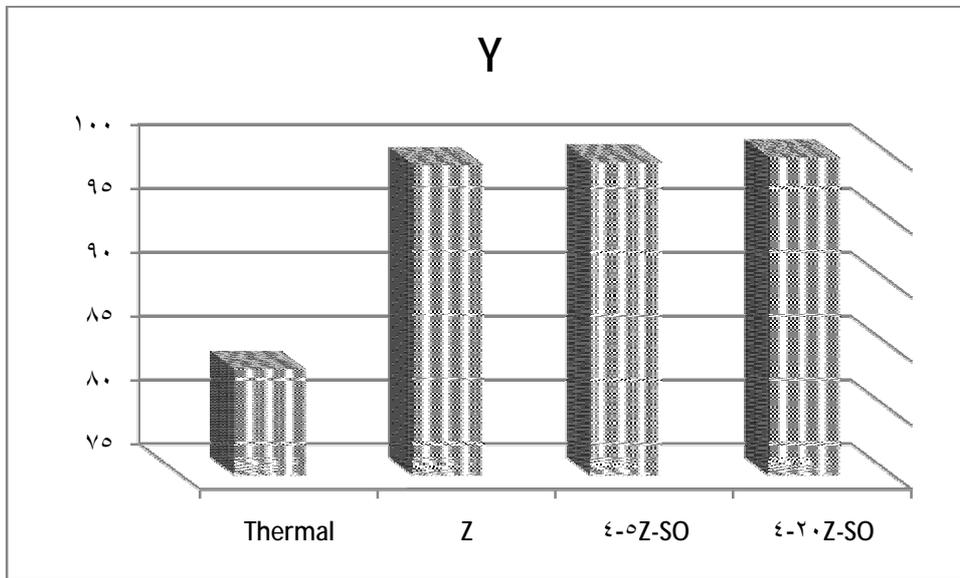
	$X_L$	$X_g$	$X_s$	Y
Thermal cracking	76.0	7.3	16.7	83.3
Z	90.1	9.2	0.7	99.3
Z-SO <sub>4</sub> -5	89.5	10.0	0.3	99.5
ZSO <sub>4</sub> -20	83.4	16.5	0.1	99.9

نلاحظ من خلال الجدول (2) والشكل (4) الفرق الواضح بين التفسير الحراري للبولي إيثيلين والتفسير بوجود المحفز المحضر.

تكون النسبة المئوية الوزنية المتبقي الصلب  $X_s$  في التفسير الحراري كبيرة جداً بالمقارنة مع النسبة المئوية الناتجة عن التفسير الحفزي، ويلاحظ أيضاً انخفاض المردود الناتج عن التفسير الحراري بمقارنته مع المردود الناتج عن التفسير الحفزي الشكل (5).



الشكل (4) انتقائية المواد الناتجة عن تفاعل التفسير



الشكل (5) المردود الناتج باستخدام العينات المحضرة

تبدي عينات المحفز المحضر اختلافات بسيطة في نتائج التفسير، حيث يزداد المردود الكلي بازدياد نسبة الكبريتات المحملة مع ازدياد نسبة انتقائية القطعة الغازية نتيجة ازدياد الخواص الحمضية للعينات المحملة، الذي

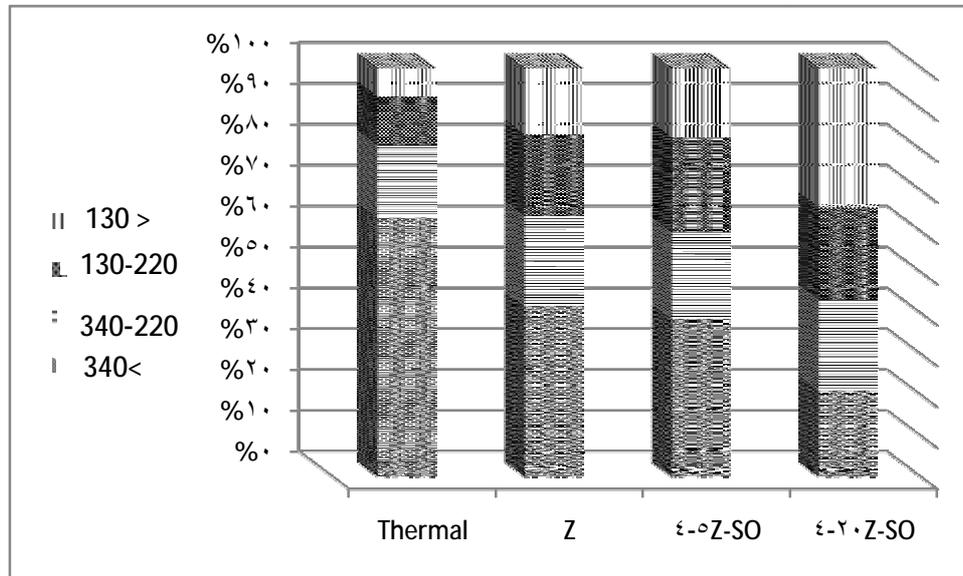
يؤدي بدوره إلى ازدياد التكسير للسلسلة البوليميرية باتجاه السلاسل ذات عدد ذرات الكربون المنخفض والتي تنطلق على شكل غازات، إضافة إلى ذلك لوحظ أن القطعة السائلة الناتجة عن التكسير الحراري تتجمد بعد خروجها من التفاعل على شكل كتلة شمعية، في حين لوحظ أن القطعة السائلة الناتجة عن استخدام العينة Z تحوي على بعض العكر، وأن القطعتين الناتجتين عن استخدام العينتين Z-SO<sub>4</sub>-5 و Z-SO<sub>4</sub>-20 بقيتا في الحالة السائلة الشفافة تماماً، مما يدل على تأثير أيونات SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> على عملية التكسير.

يظهر الاختلاف الأساسي في نتائج التكسير من خلال تحديد مواصفات القطعة السائلة، وذلك بعد تقطيرها وتجزئتها عند درجات حرارة مختلفة، وقد تم فصل هذه القطعة إلى أربعة أجزاء في المجال الحراري المبين في الجدول (3) والشكل (6)

الجدول (3): ناتج تقطير القطعة السائلة الناتجة عن التفاعل (نسبة مئوية حجمية)

	1	2	3	4
Temperature range	<130	130-220	220-340	>340
Thermal cracking	6.9	11.9	17.8	63.4
Z	16.2	19.8	22.1	41.9
Z-SO <sub>4</sub> -5	16.9	23.1	21.2	38.8
Z-SO <sub>4</sub> -20	30.1	23.9	23.5	22.5

تم اختيار المجال الحراري المبين في الجدول (3) بناء على المواصفة القياسية السورية المعمول بها في توصيف القطعات البترولية في مصفاة بانباس



الشكل (6) ناتج تقطير القطعة السائلة عن تفاعل تكسير البولي ايثلين

تكون نسبة المتبقي الثقيل الناتج عن التكسير الحراري (عمود 4 في الجدول 3) كبيرة، مقارنة بالتكسير الحفزي، وتصل إلى 63.4، بالإضافة إلى تلون هذا المتبقي باللون الأسود نتيجة احتوائه على نسبة عالية من الكربون وتتنخفض هذه النسبة نتيجة التكسير الحفزي باستخدام العينة Z غير المحملة لتصل إلى 41.9 ثم تتناقص قليلاً إلى 38.8 نتيجة التحميل بأيونات  $SO_4^{2-}$  بنسبة 5% ثم تنخفض كثيراً إلى 23% نتيجة ازدياد نسبة التحميل إلى 20%، أما قطفة النفط (العمود 1 الجدول 3) فتزداد نسبتها بشكل واضح خاصة عند استخدام العينة Z-SO<sub>4</sub>-20، كما أن نسبة قطفة الكيروسين (العمود 2 الجدول 3) وقطفة المازوت (العمود 3 الجدول 3) تنزندان بازدياد نسبة التحميل، مما يوضح تأثير التحميل لأيونات  $SO_4^{2-}$  على مواصفات القطفة السائلة نتيجة ازدياد قوة المراكز الحمضية بازدياد نسبة أيونات  $SO_4^{2-}$  المحملة والتي تسهم بازدياد تكسير الهيدروكربونات إلى المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض [7].

### الاستنتاجات والتوصيات:

- يحدث التكسير الحراري للبولي إيثيلين عند الدرجة 500°C لكن بمردود صلب مرتفع نسبياً وبناتقائية منخفضة.
- يؤدي استخدام الزيوليت الطبيعي السوري Z محفزاً إلى ازدياد مردود تفاعل التكسير وانتقائية.
- تحسن أيونات الكبريتات  $SO_4^{2-}$  المحملة من أداء العينة Z بوصفها محفزاً من خلال زيادة حمضية السطح، حيث تتشكل مراكز حمضية قوية نتيجة تساند أيونات الكبريتات مع العناصر المعدنية الموجودة في البنية الزيوليتية.
- زيادة مردود تفاعل التكسير وانتقائيته بازدياد نسبة تحميل أيونات الكبريتات  $SO_4^{2-}$ .
- يوصى بدراسة تأثير تغير درجة الحرارة ونسبة التحميل على تفاعل التكسير.

### المراجع:

- [1] OLAH, G.A.; PARKASH, G.K.S.; SOMMER, J. *Super acid chemistry*. Published by J. Wiley and sons, Inc, Hoboken, new jersey, 2009, 1.
- [2] ARATA, K. *Solid super aside*. ADV. Catal. 1990, V, 37, 165.
- [3] ONO, Y. *A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes* Catal. Today, 2003, 81, 3.
- [4] ARATA, K. *Preparation of super acids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes*. Appl. Catal. A, 1996, 95, 3.
- [5] Younes a; A. Ghorbel a; A. Rives b; R. Hubautb. *Characterisation and Catalytic Properties of Aerogels Sulphated Zirconium*, Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, 130.
- [6] Katsuya W.; Nobuyasu O.; Takahito K.; Takao K. *Isomerization reactions with sulfur-containing pentane over Metal  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  catalysts*. Applied Catalysis A: General 272 (2004) 281–287.
- [7] Ganapati, D.; Yadav.; Nirav S.; Doshi. *Alkylation of phenol with methyl-tert-butyl ether and tert-butanol over solid acids: efficacies of clay-based catalysts*. Applied Catalysis A: General 236, (2002), 129–147.

- [8] HSU.C.Y.; HETMBUCH.C.R.; ARMES.C.T., J. Chem. Soc, Chem. Comm., 1992,1654.
- [9] REDDY.B.M.; SREEKANTH.P.M; YAMADA.Y; KOBAYASHI.T. *Surface characterization and catalytic activity of surface-molybdate and tungstate- promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid acid catalyst*. J.Moleculal Catalysis A: Chemical, 2005,V.227,81-89.
- [10] TAABE.K.; MISON.M.; ONO.Y and HATTOORI.H. *New solid and basis*, Elsevier science, Amsterdam, 1989,88.
- [11] SOHN.J.R and PARK.E.H J. *Indian Engineering Chemistry*, 1998,4,197.
- [12] SOHN.; PARK.E.H. and KTM.J.G. *Preparation of new solid super acid zirconia and its acid catalytic properties*. Surface science and catalysis, Elsevier science 2002 , 143.
- [13] BHATTI Z.A.; KHANJ.; FAROOQ A.; RASHID N; W.U. *Low temperature conversion of plastic waste into light hydrocarbons*. J. Hazardous Materials, 2010, V 179, 15-20.
- [14] LOPEZ A.; MACRO I.D.; CABALLERO B.M.; ADRADOS A.; LARESGOITI M.F., *Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes*. *Waste Management*, 2011, 31,1852-1858.
- [15]WEI-CHING HUANG.; MAUO-SUAN HUANG.; CHIUNG-FANG HUANG.; CHIEN-CHUNG CHEN., *ThermKo chemical conversation of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts*. J. Fuel, 2010,65,796-806.
- [16]HUSAM AL-DIEN KAWAS; IBRAHIM RAHEB, *Characterization of Syrian Ores containing Zeolite in Om Ezen area, Tishreen University Journal for studies and scientific research*. Basic series. V.27,N1,2005m69-78.
- [17] KRYLOV O.V. *Heterogeneous Catalysis*, Textbook, M.PTC "Akademkinga" 2004.
- [18]. REDDYB .M.; SREEKANTA P.V.; YUSUKE YAMADA; TETSUHTKO KOBAYASHI. *Surface characterization and catalytic activity of sulfate-molybdate and tungstate promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid acid catalysts*. J. Molecular catalysis A: Chemical, 2005,227,81-89.
- [19] REDDY B.M.; MEGHSHYAM K. PATSL.; DANDIAN LAKSHMANAN. *Sulfated Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> solid aside catalyst for solvent free synthesis of coumarins*. Molecular catalysis Ai chemical, 2006,256,290-294.
- [20] SOHN J.R.; PARK E.H and KIM J.G. *preparation of new solid super – acid catalyst, Titanium sulfate suppor ted on Zarconia and its acid catalytic properties*. Studies in surface science and catalysis 143, E. Gaigneaut et. Al. (Editors),2002.
- [21] SOHN J.R and PARK E.H. J. Ind. *ENG. Chem.* 4,(1998),197.
- [22]. BAERTSEH C.D.; SOLED S.L.; IGLESTA E. J. *Phys. Chem. B*. 2001,105, 1320.