عوامل مساعدة جديدة من الطين المعدني تستخدم كبدائل في عمليات الامتزاز والسحق الحراري في مصافي النفط

عباس مطرود باشي صالح مهدي حداوي جعفر حسين علي
قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة كربلاء

الخلاصة:
الطين المعدني العراقي (البنتونايت)من مجموعة السمكتيت التي تتميز بخاصية الامتزاز الكيميائي بين وريقاته وبين المسافات البينية.واستخدامنا لعملية الاقحام للمعقد ثنائي الكتايون La/Zr وبلطريقة التنافسية قد اضفى على الطين مقاومة حرارية بحدود 600 درجة مئوية,وكذلك زاد من الحجم المسامي مما يعطيه الامكانية لامتزاز الجزيئات الكبيرة,وهذا يعزز استخدامه في عمليات السحق الحراري.

Abstract:
Bentonite is asemectite type clay who has aswolling properties of cations ,poly cations and polar compounds.this polars bridging the structure of clay ,that is making an intercalations between layers,an improving of stability thermic and catalytic properties towords the conversions of heavy fuels.

المقدمـــة:
الطين المعدني العراقي المصدر(البنتونايت) المستخدم يتميز بخاصية الانتفاخ والذي يتكون من طبقات مثل البدلايت والمونتموريولانايت وكلها من نوع السمكتيت. العديد من الدراسات الحديثة اهتمت بهذه المعادن الطبيعية وطريقة التبادل الايوني لبعض العناصر والاكاسيد اللاعضوية المكونة لمعقدات متعددة الكاتيونات[1-10] إذ تتبادل هذه المعقدات مع السطح الطيني لتكون جسور بين الوريقات الطينية ما يسمى (Cross- linkage) التي تسند التركيب الطيني ويصبح الناتج (Pillared- clay) [11 -12]. هذا التركيب يمتلك مسامية كبيرة ومنتظمة ويمكن التحكم بها عن طريق التحكم بحجم المعقد المستخدم بالتبادل الايوني معقد الالمنيوم مع المونتموريوونات [13-15] ومعقد الزركونيوم مع المونتموريوونات ومعقد الكروم[16] وكذلك استخدمت معقدات السليكون العضوية من نوع الكوكسايد[17-21] إن لعملية التحضير والتبادل الايوني اثر كبير على ثبوتية المعقد الناتج وعلى تجانس هذا التبادل وعلى المساحة السطحية للعامل المساعد الناتج وعدد المراكز الحساسة، والمسامية البلورية وكذلك تؤثر في الثبوتيه تجاه عملية التسخين في داخل وحدات المصافي البترولية، ان لاستقطابية الاكاسيد والفلزات المستخدمة في تكون المعقد المائي لها اهمية ودور كبير في زيادة الحامضية من نوع حامض برونشتد وحامض لويس[18-25].
يهدف هذا البحث محاولة تنشيط الطين العراقي من نوع البنتونايت المشبع بالكالسيوم والصوديوم باستخدام التبادل الايوني ثنائي الكاتيون وبالطريقة التنافسية ولاول مرة .

الجزء العملي:
أ- **المعالجات:**
1) تنقية الاطيان المعدنية التي تم الحصول عليها من مؤسسة المسح الجيولوجي والحاوية على نسبة عالية من الحديد، وتمت ازالة هذا الحديد بوساطة عملية الاكسدة واختزال بوساطة محلول الثايوسلفات.
2) تمت عملية التخلص من الكوارتز المخلوط مع المعدن الطيني.وذلك بوساطة عملية الترسيب التي تستغرق 16 ساعة وتعزل الجزيئات التي لا تتعدى (1) مايكرون وتترك الرواسب مع الكوارتز.
ب- **العمل المختبري:** تم تحضير0.1Mمن محلول ثنائي الكاتيون من املاح $ZrOCl_2.8H_2O$ و $LaCl_3$حيث تكون نسبة La الـــــى Zr = % 10 ، هـــــذا المحلـــــول الـــــذي تـــــم تحضـــــيره لـــــه $pH = 2$.
لتحضير كمية الطين المطلوبة تم اخذ 10 غرام من الطين في لتر من الماء يضاف المحلول المشار اليه اعلاه على شكل قطرة قطرةمع التحريك المستمر لمدة ساعتين حيث تتم عملية التبادل .
واستخدم لاول مرة منافس للمعقد وهو كتايون الامونيوم الصغير الحجم والشحنة وذلك باستخدام نسبه منه تتراوح من (4-20)% مضاعفات تركيز المعقد $\frac{La}{Zr}$ المستخدم.إذ يقوم كتايون الامونيوم باختراق التركيب المسامي ويتبادل مع ايونات الصوديم والكالسيوم الموجودة اصلا داخل المسامات وبطريقة تنافسيه يتم التبادل بين معقد $\frac{La}{Zr}$ وايون الامونيوم حتى يتم الاحلال الكامل والمتجانس، هذه العملية تتم خلال ساعتين من الرج والتحريك المستمر. بعدها يتم الترشيح والغسل للعامل المساعد الناتج بالماء المقطر ولعدد من المرات حتى يتم التاكد من عدم وجود املاح. يجفف العامل المساعد ويسحق جيداً ثم تتم عملية تسخين

النمـاذج بـدرجات حراريـة $300\,^oC$, $400\,^oC$, $500\,^oC$, $600\,^oC$, $700\,^oC$ و $800\,^oC$. عمليـة التسـخين ترفـع بسـرعة $50\,^oC$\ ساعة حتى الوصول الى الدرجة الحرارية المطلوبة.وتم استخدام التقنيات التالية لكل نموذج :

1) اشعة –السينية لقياس المسافة البلورية (d) الموازية للمحور (C) البلوري.
2) تقنية IR تحت الحمراء.
3) تقنية المساحة السطحية النوعية (BET).
4) التحليل المعدني لقياس نسب العناصر بحسب جدول رقم (1) والذي يبين التحليل قبل التفاعل وبعد التفاعل.

بعد ذلك تم مفاعلة النموذج المسخن مع جزيئة موديل شبيهة بالجزيئات الموجودة في البترول (الايزوبروبايل بنزين) لتمثيلها في عملية السحق الحراري بدرجة 250^oC داخل جهاز التفاعل ووضع النموذج بداخله وومرر عليه بخار داي ايزوبروبايل بنزين .

5) تحلل النتائج بوساطة كروموتوغرافيا الغاز .

النتائج والمناقشة:

العناصر	بنتونايت غيرالمعامل بالكاتيون % $\frac{La^{3+}}{Zr^{4+}}$	بنتونايت معامل بالكاتيون % $\frac{La^{3+}}{Zr^{4+}}$
SiO_2	58.61	58.63
Al_2O_3	20.44	20.34
Fe_2O_3	3.36	3.36
CaO	0.03	0.0
MgO	1.89	1.58
Na_2O	3.03	0.18
K_2O	0.22	0.07
TiO_2	0.35	0.02
Zr	0	13.4
La	0	o.37

جدول (1) يبين تحليل العناصر والاكاسيد

من خلال الجدول رقم(1):نلاحظ ان المعقد الثنائي الكاتيون قد تم احلاله مكان اكاسيد كانت موجودة قي اصل الطين

تم قياس المساحة السطحية النوعية للعامل المساعد بالرجوع الى معادلة (B.E.T) رقم(1):ومن شروط تطبيقها هو ان يكون قيمة المعامل الثرموديمكي (C) مساوية الى 100 او اكثر، ولكن لاحظنا عند تطبيقها على النماذج المسخنة بدرجات حرارية عالية(700°م)وجود شذوذ واضح في القيمة المشار اليها في الجدول رقم (2)

$$\frac{1}{V}\cdot\frac{P}{P_o-P}=\frac{1}{C\ V_m}+\frac{C-i}{C\ V_m}-\frac{P}{P_o} \qquad .....(1)$$

$$C=k.\ \exp\ (E_g-E_l/RT) \qquad .....(2)$$

$T\ (^oC)$	300	350	400	500	700
المعامل C	256	323	211	148	14
$V_m\ \ (cm^3/g)$	52	42	46.0	37	3.7

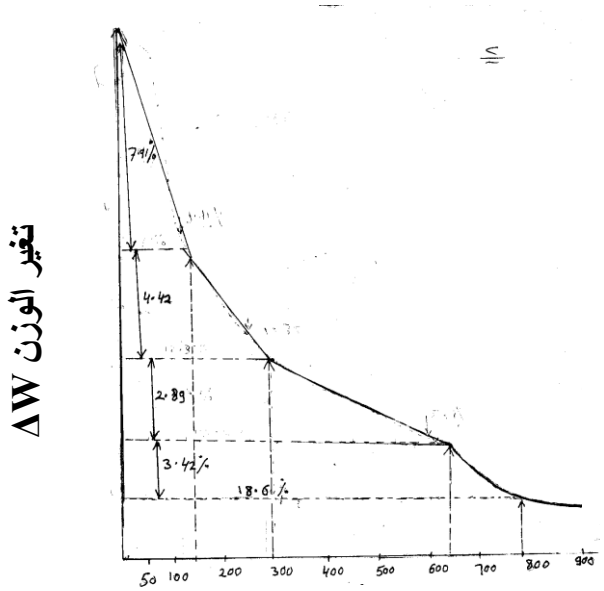
جدول رقم (2):بين التشوية في حجم الطبقة الجزيئية الواحدة للغاز الممتز

النموذج	درجات الحرارة ^oC				
	250	500	700	750	800
عامل مساعد مسخن بالهواء	$255\ m^2/g$	$200\ m^2/g$	$130\ m^2/g$	$21\ m^2/g$	$15\ m^2/g$
عامل مساعد مسخن بوجود بخار الماء	$260\ m^2/g$	$260\ m^2/g$	$130\ m^2/g$	$128\ m^2/g$	$80\ m^2/g$

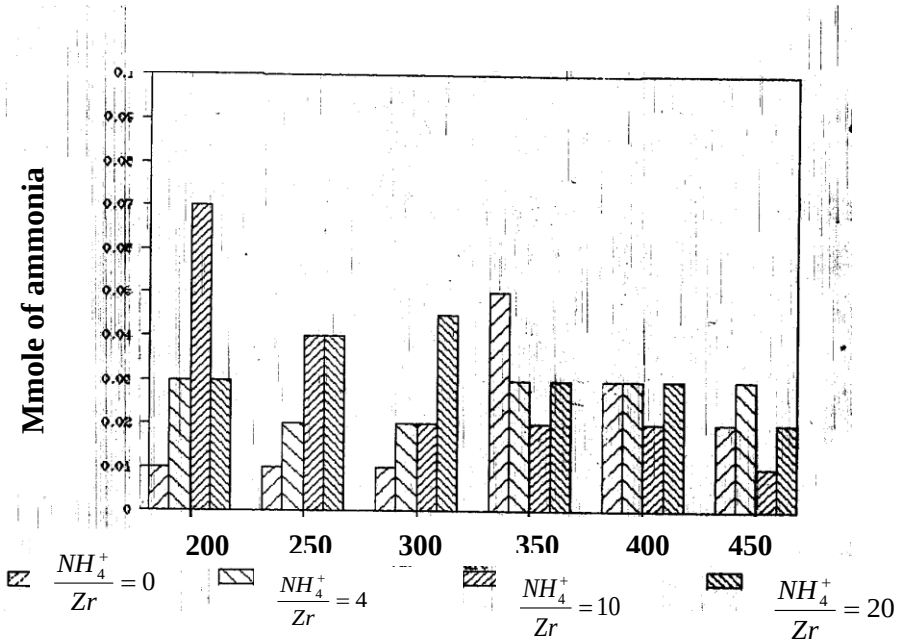
جدول رقم (3): يبين تطور المساحة السطحية النوعية بعد التسخين للعامل المساعد بدلالة درجات الحرارة.

ونلاحظ من الجدول (3) ما يطرأ على المساحة السطحية النوعية بعد تسخين العامل المساعد

ومن النتائج التي تم الحصول عليها من التحليل الحراري الوزنيTG تبين ان هناك فقدان سريع في الوزن يقع بين درجة حرارة (100-130) درجة مئوية، ويمثل فقدان تصل نسبته7.9% هذه النسبة تمثل الماء السطحي الممتز فيزيائياً والمرتبط باواصر هيدروجينية مع سطح العامل المساعد ومقداره (16.88×10^{-4}) مول/غم من مجاميع الهيدروكسيل مما ادى الى زيادة المساحة السطحية النوعية لان هذه الكمية من الماء كانت تغطي المساحة داخل المسامات مما يمنع دخول جزيئات النتروجين الى السطح. يليه فقدان وزن ثاني يبدأ عند 130°C وينتهي في درجة 300°C ويعزى الى خروج ماء التميأ للكتايون $\frac{La}{Zr}$ والذي يسبب زيادة المساحة السطحية النوعية بشكل كبير، حيث اصبحت المساحة مفتوحة لمرور جزيئات النتروجين وهي تمثل نسبة مقدارها (4.42%) من الوزن الكلي للنموذج ، المرحلة الثالثة لفقدان الوزن تقع بين $320\ ^oC - 650\ ^oC$ وهي تمثل مرحلة تحول المعقد المائي $\frac{La}{Zr}$ الى اوكسيد $\frac{La_2O_3}{ZrO_2}$ وهذه المرحلة تمثل حذف مجاميع الهيدروكسيل للمعدن الطيني نفسه وتمثل 38×10^{-4} مول/ غم وهذا ما يؤيده التحليل الحراري التفاضلي شكل (3).



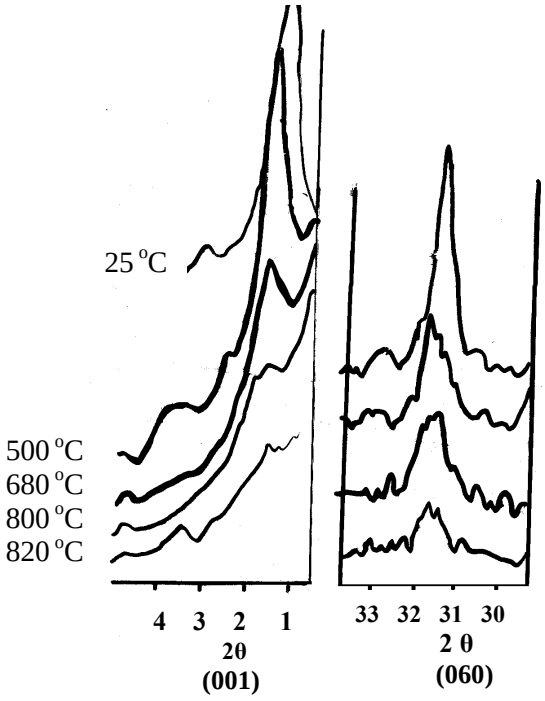
عند امتزاز الامونيا على سطح العامل المساعد ثم ابتزازها بدلالة درجة حرارة تسخين النموذج شكل (2) يبين ان الامونيا وحتى عند التسخين بدرجة 450°C فهناك كمية باقية اكبر من التي تبقى على سطح الزيولايت من نو(y)(19) الذي يستخدم بشكل واسع في الصناعة كعامل مساعد للامتزاز.



درجة الحرارة المئوية ونسبة الكتايون المنافس NH_4^+

شكل رقم (2): كمية الامونيا الممتزة على سطوح النماذج بدلالة درجات الحرارة ونسبة الكتايون المنافس.

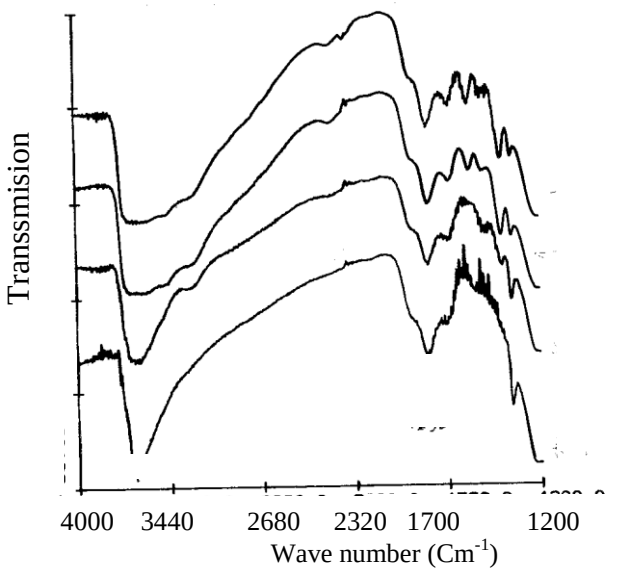
درست النماذج بوساطة تقنية الاشعة السينية وسجلت القياسات على جهاز $CGR-60$ مستعملين اشعة $Cu-K_\alpha$ ، سجلت قيم الامتصاص للمستوي البلوري (001) وللمستوي (060).



شكل (3)تطور الحزمتان (001)، (060) بدلالة درجات الحرارة

من الشكل (3) تلاحظ ان شدة الحزمة (001),(060) تقل بشكل جاد وبعد تسخين النموذج وبدرجات حرارة عالية وهذا يدل ان البلوره ثنائية الابعاد المتكونة بوساطة ادخال المعقد $\frac{La}{Zr}$ بدأت تتحطم تدريجياً ولكن بشكل اقل من تهاوي المساحة السطحية النوعية كما شاهدنا التناقص لشدة الانعكاس للمستويين (001)و (060) بدلالة درجة الحرارة

باستخدام تقنية IR قيست على جهاز Pu 9712 فلبس ، المر بو ط على جهاز الحاسو ب، تم تحديد مو اقع و شدة مجاميع جزيئات الماء شكل (4).



شكل

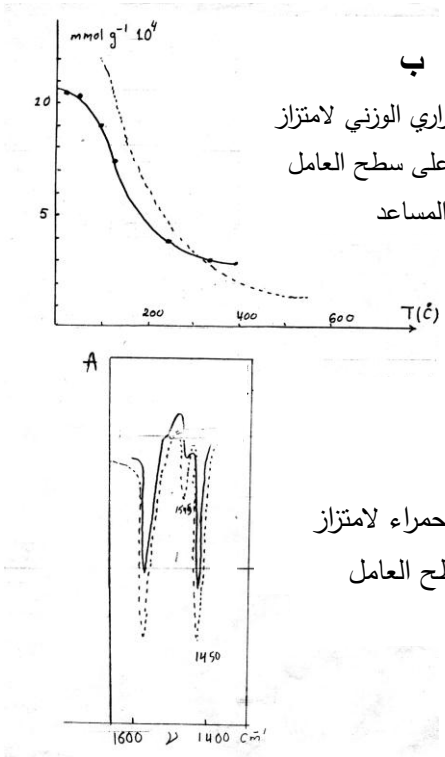
شكل رقم(4):طيف الاشعة تحت الحمراء للنماذج من الاسفل الى الاعلى: درجة $25\,^oC, 100\,^oC, 300\,^oC, 400^oC$.

لوحظ وجود الحزمة الواقعة بين(3720-4000)cm^{-1}وهي تمثل ترددات مجاميع الهيدروكسيل المختلفة والمنطقة الاخرى الواقعة بين (1200-1500)cm^{-1}وهي ترددات الروابط المعدنية من الانواع Si-Si,Si-Al,Si-La,Si-Zr وقد تمت متابعة تطور هذه الحزم بدلالة درجات حرارة التسخين

كذلك تم تحديد نوع المراكز الحساسة بوساطة هذه التقنية باستخدام امتزاز البيريدين على سطح العامل وتم التشعيع بوساطة جهاز IR (شكل5 أ)فوجد ان هناك نوعين من المراكز الحساسة الاولى من نوع برونشتد يقع عند $1580\ cm^{-1}$ والنوع الثاني لويس يقع عند $1450\ cm^{-1}$ ويظهر الشكل تغير عدد المراكز الحساسة بتاثيره بدرجات حرارة التسخين للنماذج مما يظهر بانه حتى بعد التسخين بدرجة 600^oC تبقى هناك مراكز مستقر عليها جزيئات البريدين وتمثل 2×10^{-4} مول/ غرام وهي تمثل المراكز الحساسة ذات القوة العالية.

اما عند درجة تسخين $200\ ^oC$ فانه عدد هذه المراكز يمثل 22×10^{-4} مول/ غرام (شكل 5 ب) دلالة على وجود مراكز ذات قوة ضعيفة ومتوسطة ممتازة العدد والقوة وان نسبة عدد مراكز نوع برونشتد الى مراكز نوع لويس يصل الى $\frac{2}{5}$ في النماذج المعاملة بدرجات حرارة اقل من $500\ ^oC$ ، اما النماذج التي سخنت بدرجات حرارة اعلى من هذه الدرجة فتقل هذه النسبة الى $\frac{1}{5}$ للنموذج المسخن بدرجة $750\ ^oC$ وهذا يظهر تطور مراكز من نوع لويس على حساب مراكز من نوع برونشتد عند تسخين النماذج بدرجات حرارة تصل الى $700\ ^oC$ وهذا يفسره اختفاء مجاميع الهيدروكسيل او جزيئات الماء عند التسخين بدرجات حرارية عالية واحتمال آخر هو هجرة البروتون الى داخل الفجوة البلورية للعامل المساعد [4].(14)

هذا يشير ان العامل المساعد المحضر يمتلك قوة حامضية كميتها تتعدى عشرة إضعاف ما موجود في الزيولايت(19) مما يشجع باستخدامه كبديل صناعي في مصافي النفط في عملية السحق الحراري.



ب

التحليل الحراري الوزني لامتزاز البيريدين على سطح العامل المساعد

أ

طيف الاشعة تحت الحمراء لامتزاز البيريدين على سطح العامل المساعد

شكل رقم(5) :(أ) طيف الاشعة تحت الحمراء لامتزاز البيريدين على سطح العامل المساعد. (ب) التحليل الحراري الوزني لامتزاز البيريدين على سطح العامل المساعد(.....بدون تسخين للعامل المساعد)
(_____)بعد التسخين للعامل المساعد برجة 500 مئوي.

ومن نتائج السحق الحراري لجزيئة الداي ايزوبروبيل كانت نسبه التحول هي 80 % الى بروبان + بنزين .

الاستنتاج:

لقد تم التوصل الى ان معاملة الطين العراقي المستعمل ولاول مرة مع معقدات لاعضوية من نوع $\frac{La}{Zr}$ مما اعطاه صلابة حرارية يمكن مقارنتها بالاطيان الاجنبية، والذي يدفعنا لاقتراح استخدامها كبدائل عن المستورد الذي يكلف البلد عمله صعبه، وعملية استخدامه بمواقع عديدة في الصناعة بعمليات الامتزاز المختلفة.

المصـــــادر:

1-Dahn R.,Scheidegger A.M.,Manceau A.,Schlegel M.L.,Baeyens B. andBradbury M**.** **J.Synchr.Rad**.8,P.533-535. .(2001)

2-bradbury M.H. and Chateigner D.J.**Colloid Interface Sci.**249,P8-21. .(2002)

3-Brabury M.H.and Morales M**.Geochim.Acta** 66(13)P.2335-2347. .(2002)

4-Keren R.and Sparks D.L **Soil Science.Am**. J.59,P430-435. .((1995)

5-Kuo R.J. and Miielsen D.S **Soil PlantSoil**56P355-364. .(1980)

6-Manceau A.Schlegl M.L.,Chateigner D.,Lanson B.,Bartoli C.and Gates.ed.D.G.Schulze,J.W.Stucki and P.M.Bertsch **Clay mineral Society** P.68-114(1999).

7-Schlegel M.L.Manceau A.Chateigner D.and Charlet L.**Colloid Interface Sci**. 215P140-158(1999).

8-Lin,C.:C:Hsu,T.-S.:Lu,K.-C.:Huang,I.-T.J**.Chin.Chem.Soc**.47,P921-928.(2000).

9-S. Yamanaka & G. W. Brindley**, Clays and Claymineral,**26, 21 (1978).

10-T. J. Pinnavia, **Science,** 220, 365 (1983).

11-M. L. Occelli & R. M. Tindwa, **Clays and Clay mineral**, 31, 22 (1983).

12-T. J. Pinnavia, M. M. Mortl and T. Endo,**U.S. Patent4**, 367, 163 (1983).

-J. W. 13Ward, **In Zeolite Chemistry and Catalysis ACS Monograph 171** (J. A. Rabo. Et) 1976 , Ch 13.

14-R. J. Lussier, J. S. Magee & D. E. W. Vangham, **7 th Candian Symp. Catal.**, 1980, P.112.

15-M. L. Occelli, S. D. Landan, a. T. J. Pinnavia, **J. Cat.,** 90, 256 (1984).

16-. M. Adams. A. Byline & S. H. Graham, **J. Cat.,** 75, 190 (1982).

17- M. Adams, T. V. Clapp, D. E. Clement & P. I. Reid, **J. Mol. Cat.,** 27, 1979 (1984).

18- E. W. Vaughant & R. J. Lussier Proc**.** 5 th**, International Conf**. **Zeolite Naples**, **(980.**)

19-. L. Occelli & D. H. Finseth, **J. Cat,** 99, 316 (1988).

20-. Jacobs, G. Poncelet & A. Schutz, **Freuch Patent,** 25, 12043 (1982).

21-amanaka, T. Nishihara, M. Hattori & M. Suzuki, **7 th intern. Conf.,** Tokyo, 1986, P. 20.

22- Endo, M. M. Mortland & T. J. piunavai, **Clays & Clay mineral,** 25-, 105 (1980).

23- M. Lewis, K. C. Ott & R. A. Van , **Sauten us Patent**, 4510, 257 (1985).

24. P. Atkins, **Eur. Potent.,** 0130055 (1985).

25- pinnavia, T. Zon & S. D. Landau, **J. Am. Chem. Soc.,** 107, 4783 (1985).