

طريقة جديدة لتحضير العامل المساعد $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ المستعمل في تحويل الخليط الغازي H_2 / CO إلى الميثانول ودراسته طيفياً

كريم هنيكش حسن

عامر فاضل داود

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة ديالى- بعقوبة – ديالى - العراق

الخلاصة

اعتمدت هذه الطريقة على الترسيب المشترك لمزيج (نترات النحاس ، نترات الزنك وهيدروكسيد الألمنيوم) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم كعامل مرسب بعد الترسيب والغسل، التجفيف والكلسنة تم إجراء الخلط الميكانيكي للعامل المساعد بشكله النهائي كأكاسيد مع 3 % وزناً من الكرافيت للحصول على عامل مساعد متجانس التركيب الكيميائي. إن دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للعامل المساعد المحضر (المساحة السطحية ، الصلابة، فقدان بالتفتت، الحجم الفراغي ، كثافة التعبئة، الكثافة الحبيبية ، فقدان بالوزن ، حيود الأشعة السينية و الامتصاص الذري) أظهرت تطابق كبير جداً مع العامل المساعد التجاري، مما يجعلنا نوصي باستعمالها كطريقة جديدة.

A new method to prepare the catalyst ($\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) used for conversion CO / H_2 gas mixture to methanol and its spectroscopic study

Karim. H. Hassan*

Amir .F.Dawood

Department of Chemistry, College of Science, University of Diyala.

Diyala, Baquba, Iraq.

*e.mail drkarim53@Yahoo.com

Abstract

The method depends on co-precipitation of copper nitrate, zinc nitrate and aluminum hydroxide with NaOH solution as precipitation agent ,after precipitation, washing, drying and calcinations the mechanical alloying with 3% wt graphite was done in order to produce homogenous catalyst formula.

Studying of physical and chemical properties of the prepared catalyst (surface area, hardness, pore volume ,granular density ,X- ray diffraction, atomic absorption) had shown a very good similarities with the commercial catalyst which promise us to use this as a new method.

المقدمة

يعد الميثانول من المواد الكيماوية التي تستعمل على نطاق واسع في المجال الصناعي ، لذا ينتج بكميات كبيرة والطلب عليه في تزايد مستمر، كان الاحتياج العالمي له 11.6 مليون طن في عام 1966 وبلغ 13 مليون طن في عام 1987، إذ يستعمل في صناعة الفورمالديهايد والتي بدورها تدخل في صناعة البوليمرات والأصباغ، فضلا" عن ذلك يستعمل في صناعة الكلوروميثان، الأمينات، حامض الخليك، مثيل والميثا أكريليت..... الخ. ويتوقع في المستقبل أن يستخدم وعلى نطاق واسع كوقود للسيارات كبديل للبنزين وكذلك في إنتاج مثيل رباعي بيوتيل أيثر كبديل لرابع أثيل الرصاص الذي يستعمل كمضاف لرفع الرقم الأوكتاني للكارولين لأجل الحصول على بنزين خالي من الرصاص.

يحضر الميثانول صناعيا" من الغاز المصنع الذي يتكون من خليط أحادي اوكسيد الكربون/ثنائي اوكسيد الكربون والهيدروجين باستعمال العوامل المساعدة ، إن الغاز المصنع يتم الحصول عليه من التهذيب بالبخار للغاز الطبيعي او للهيدروكربونات الأخرى⁽¹⁾. إن النجاح الكبير الذي حققته طريقة هابر لصناعة الامونيا من النتروجين والهيدروجين في عام 1913، شجع شركة BASF إلى استعمال تكنولوجيا الضغط العالي من أجل الحصول على الميثانول من غاز أحادي اوكسيد الكربون والهيدروجين في عام 1923 باستعمال العامل المساعد اوكسيد الخارصين المحمول على اوكسيد الكروم.

من أهم سلبيات هذه الطريقة عدم كفاءتها وقلة الإنتاجية إذ يستوجب العمل في درجات حرارية عالية نسبيا والمعالجة الوحيدة لهذه العملية لغرض الحصول على ناتج جيد هي العمل في ضغوط عالية ولهذا السبب تدعى بطريقة الضغط العالي لإنتاج الميثانول واستمر العمل بها لغاية عام 1960، إذ تم استبدالها بطريقة ثانية واسعة الاستعمال في العالم تدعى طريقة الضغط الواطئ لإنتاج الميثانول من H_2 و CO باستعمال العامل المساعد CuO, ZnO, Al_2O_3 والذي تم تطويره من قبل شركة ICI . إن من أهم صفات العوامل المساعدة في هذا المجال هو الانتقائية العالية ، العمل لفترة طويلة ومقاومة للتسمم بالغازات المؤكسدة. إن العوامل المساعدة المستعملة في طريقة الضغط الواطئ CuO, ZnO, Cr_2O_3 ⁽²⁾ واستبدلت لاحقا بواسطة

CuO, ZnO, Al_2O_3 ⁽³⁾ . التي تعمل على تحويل الخليط CO, CO_2, H_2 إلى الميثانول عند درجات حرارة (225-300) °م وضغط 50-150 جو وسرعة حجمية 10000 ساعة⁻¹. إن أهم السلبيات الخاصة بهذه العوامل المساعدة هي مقاومتها الحرارية القليلة والتي تجعل من الصعوبة

العمل بدرجات حرارية أعلى من 300°م وكذلك حساسيتها العالية تجاه الكبريت والكلور والتي تجعل من الضروري إجراء التنقية للغاز المصنع بعمليات تكون مكلفة أحيانا". يرافق تحضير الميثانول تكون نواتج ثانوية كثنائي مثيل أثير وكحولات طويلة السلسلة وبعض الهيدروكربونات ولذلك فإن تحضير الميثانول يحتاج إلى عوامل مساعدة لها انتقائية عالية لأجل الحصول على الميثانول بنقاوة عالية أو الميثانول المطلق.

إن دراسة الفعالية. الضغط ودرجة الحرارة اللازمة للتفاعل أدى إلى التوصل إلى ما يسمى بطريقة الضغط الواطئ التي تعمل بضغط اقل من 100 جو ، باستعمال العامل المساعد المتكون من اكاسيد متعددة مثل ZnO/Al_2O_3 , ZnO/Cr_2O_3 , V_2O_3 , ThO_2 وأخيرا" تم اكتشاف العامل المساعد الأكثر فعالية وهو المعتمد على وجود النحاس⁽⁴⁾.

أظهرت دراسات العوامل المساعدة الحاوية علنالنحاس بأن الاكاسيد المختلفة مثل CuO, ZnO, Al_2O_3 تعطي فعالية قليلة نسبيا" لتحويل الميثانول وهذه الفعالية تزداد بصورة كبيرة عند وضع هذه الاكاسيد معنا" مما يبين الدور الكبير الذي يلعبه النحاس في ميكانيكية التفاعل⁽²⁾.

لقد تم التوصل إلى إن طرق التحضير تلعب دور كبير في هذا المجال فمثلا العوامل المساعدة المحضرة بطريقة الترسيب باستخدام القواعد القلوية تكون فعالة في حين المحضرة باستخدام هيدروكسيد الامونيوم كعامل مرسب تكون فعاليتها اقل ، ويعتقد إن الكميات القليلة من القاعدة والمتبقية كشوائب تلعب دور في رفع كفاءة وفعالية النحاس⁽¹⁾.

لقد أظهرت دراسة العوامل المساعدة المكونة من CuO / ZnO وبنسب من 0 إلى 100 ومحضرة بطريقة الترسيب من أملاح النترات للنحاس والخارصين باستخدام الامونيا والمكلسنة بدرجة 220 م⁽⁵⁾ إن الفعالية تعود بصورة أساسية إلى وجود النحاس في العامل المساعد ويلعب الخارصين دور منشط للنحاس .

تم تحضير العديد من العوامل المساعدة CuO, ZnO, Cr_2O_3 لعملية تحضير الميثانول بطريقة الترسيب المزدوج بواسطة محلول الكربونات من محاليل النترات الفلزية وتبين تكون العديد من المركبات مثل $(Cu, Zn)_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$, $Cu_2(OH)_2CO_3$, $(Cu, Zn)_2(OH)_2CO_3$ اعتمادا" على نسبة الايون المعدني المستخدم في أملاح النترات المستخدمة⁽⁶⁾.

يهدف البحث الحالي إلى إيجاد طريقة جديدة لتحضير العامل المساعد وذلك باستخدام طريقة الطحن الميكانيكي (الصهر الميكانيكي) لمكونات العامل المساعد.

الجزء العملي

المواد المستخدمة : نترات النحاس $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ، نترات الخارصين $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ، هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ ، الماء المقطر، هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$.

الأجهزة المستخدمة

Carlo-Eraba Sorptomic Series 1800 -1

Philips.X-Ray.Diffractometer -2

Erweka-TBH28 -3

4- اسطوانة دوارة

5- ميزان

6- فرن كهربائي

7 - ماكينة تحبيب

8- جهاز الامتصاص الذري

طريقة تحضير العامل المساعد

تم تحضير العامل المساعد المكون من $CuO-ZnO-Al_2O_3$ وبنسب وزنية 40:40:20 على التوالي⁽⁶⁾. وذلك بخلط محلول نترات النحاس ونترات الخارصين معا" وإضافتهما إلى الوزن المناسب من هيدروكسيد الألمنيوم، بعد ذلك يضاف 1 مولاري من المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم كعامل مرسب وبدرجة حرارة 80 °م إلى خليط التفاعل مع التحريك المستمر حتى تصل الدالة الحامضية إلى 6.8 إذ تتم عملية الترسيب ويتم التأكد من انتهاء عملية الترسيب وذلك بفحص الراشح ومدى احتواءه على ايونات غير مترسبة عن طريق إضافة كمية من هيدروكسيد الصوديوم إليه يغسل الراسب لعدة مرات ويجفف عند درجة حرارة 110 °م لمدة 4 ساعات. بعد ذلك تجرى عملية الكلسنة للعامل المساعد بدرجة 350 °م ولمدة 5 ساعات إذ يتم رفع

درجة الحرارة بصورة تدريجية حيث يتحول العامل المساعد إلى شكله النهائي كأكاسيد.

عملية تجانس العامل المساعد (الخلط الميكانيكي)

توضع كمية مناسبة من العامل المساعد في وعاء تجانس مختبري دوار وتجرى عملية التجانس لمدة 120 ساعة (7). يتم خلطه مع 3% وزنا من الكرافيت وتجرى عملية التجانس مرة ثانية ولمدة 120 ساعة أخرى لغرض الحصول على خليط متجانس من الأكاسيد الثلاثة والكرافيت.

تشكيل العامل المساعد

تم تشكيل العامل المساعد بعد اضافة الكرافيت كمادة مزيطة ورابطة باستخدام ماكينة تحبيب وعلى شكل حبيبات 3 x 5 ملم باستخدام ضغط مقداره 40 كيلونيوتن أثناء عملية الكبس، أجريت عملية الكلسنة مرة ثانية تحت الظروف السابقة نفسها.

القياسات

لقد استخدمت الطرق القياسية المستخدمة في تقييم العوامل المساعدة (8) ودراسة خواصها الفيزيائية والكيميائية.

قياس المساحة السطحية

تم قياس المساحة السطحية للعامل المساعد بإتباع طريقة BET بواسطة الجهاز Carlo-Eraba Sorptomic Series 1800 إذ تم قياس حجم الغاز الممتز على سطح العامل المساعد من فرق الضغط الناتج خلال عملية امتزاز النيتروجين بدرجة 77 كلفن بعد ذلك يتم حساب المساحة السطحية بواسطة برنامج حسابي لهذا الغرض.

قياس حيود الأشعة السينية

أجريت باستعمال الجهاز Philips.X.Ray.Diffractometer باستعمال المصدر $CuK\alpha$ بطول موجي 1,543 انكستروم، 40 كيلو فولت، 20 ملي أمبير. وتم مسح الطيف بزواوية (3-70) عند 2θ . وأجريت عملية التشخيص بواسطة الدليل القياسي ASTM.

قياس الصلابة

أجريت بواسطة الجهاز Erweka-TBH28 عن طريق تعيين القوة اللازمة لتحطيم حبيبة العامل المساعد نتيجة لتعرضها إلى قوة ناتجة من حركة مكبس لهذا الغرض.

الفقدان بالتفتت

تم تعيين ذلك بوضع 10 غم من العامل المساعد في اسطوانة دوارة مصنوعة من الحديد المقاوم للصدأ أبعادها (80x70) تدور بسرعة 60 دورة/دقيقة ويحسب وزن المسحوق المتكون أو المتفتت بعد مرور ساعة واحدة من الدوران ويقاس كنسبة مئوية مقارنة بالوزن الكلي للعامل المساعد.

الحجم الفراغي

يتم تعيين الحجم الفراغي لحبيبات العامل المساعد بعد وزن كمية معينة وأجراء عملية التسحيح بالماء المقطر لمعرفة كمية الماء اللازمة لملئ المسامات الخاصة بالعامل المساعد .

كثافة التعبئة

توضع كمية معلومة الوزن من العامل المساعد في اسطوانة مدرجة يتم حساب حجم العامل المساعد ويتم حساب كثافة التعبئة إذ إن الكثافة تساوي الكتلة إلى الحجم .

الكثافة الحبيبية

تعين وذلك بأخذ الحجم لعدد من الحبيبات المتجانسة وحسب شكلها ومن معرفة الوزن يمكن حساب معدل كثافة الحبة الواحدة للعامل المساعد.

الفقدان بالحرق

يتم ذلك بحرق وزن معلوم من العامل المساعد إلى درجة 800°م باستعمال فرن كهربائي ويتم حساب الوزن المفقود أثناء الحرق كنسبة مئوية وزنية.

النتائج والمناقشة

تم تحضير العامل المساعد كما بينا في الجزء العملي بطريقة الترسيب المشترك والخلط الميكانيكي لغرض الحصول على عامل مساعد متجانس التركيب الكيميائي، وأجريت الفحوصات الفيزيائية والكيميائية ودونت نتائجها في الجدول رقم (1) والتي تبين تقارب التركيب الكيميائي النظري مع التركيب الكيميائي الذي تم الحصول عليه عمليا إذ كانت النسبة النظرية للاكاسيد $CuO:ZnO:Al_2O_3$ هي 20:40:40 على التوالي في حين أظهرت نتائج تحليل العناصر النحاس ، الخارصين والالمنيوم بوساطة جهاز الامتصاص الذري أنها 10.53:32.02 :31.87 والتي تعادل نسب اكاسيد مقدارها 39.96 : 39.91 : 19:89 وعلى التوالي وهي نسب مقارنة جدا" الى النسب النظرية، يعود هذا الاختلاف إلى جزيئات الماء المتبقية ضمن التركيب البلوري لهيدروكسيد الالمنيوم المستعمل وكذلك نقاوة المواد الأولية المستعملة . تم الاستفادة من تقنية حيود

الأشعة السينية لأجل دراسة تركيب العامل المساعد المحضر ومقارنته مع العامل المساعد التجاري إذ أشارت النتائج إلى وجود مواقع وأشكال حزم الامتصاص الخاصة باوكسيد النحاس عند 2.30 و 2.51 و اوكسيد الزنك عند 2.81, 2.60, 2.47 للعامل المساعد المحضر والتجاري كما مبين في الشكلين رقم (1) و(2) مما يؤكد صحة التركيب الكيميائي للعامل المساعد المحضر.

إن عدم ظهور اوكسيد الالمنيوم يعود إلى انه موجود بصورة غير متبلورة، ومن الجدير بالذكر في هذا المجال هو ظهور نسبة من الخليط الاوكسيدي (CuO-ZnO) وكما موضح بشكلي حيود الأشعة السينية وهذا مشار إليه في الأدبيات الخاصة⁽⁹⁾ بمكونات العامل المساعد قيد الدراسة. بينت نتائج دراسة المساحة السطحية للعامل المساعد المحضر ومقارنته بالعامل المساعد التجاري، إن العامل المساعد المحضر يتمتع بمساحة سطحية جيدة وعالية نسبيا وهذا يعود إلى طريقة التحضير وطريقة توزيع المادة الفعالة على سطح اوكسيد الالمنيوم^(10,11). إن الموصفات الفيزيائية الأخرى للعامل المساعد والمبينة في الجدول رقم (1) مقارنة إلى حد كبير مواصفات العامل المساعد التجاري ولاسيما الصلابة والفقدان بالحرق والفقدان بالتفتت والتي تعكس مدى استقرارية العامل المساعد وتركيبه البلوري الصحيح وإمكانية استعماله في مفاعلات الحشوة الثابتة في تحضير الميثانول من الغاز المصنع.

الجدول رقم (1) المواصفات الكيميائية والفيزيائية للعامل المساعد التجاري والمحضر.

| المواصفات | العامل المساعد المحضر | العامل المساعد التجاري |
|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| النحاس % وزنا | 31.87 | 31.89 |
| الخاصين % وزنا | 32.02 | 32.10 |
| الالمنيوم % وزنا | 10.53 | 10.59 |
| او كسيد النحاس | 39.96 | 40.00 |
| او كسيد الخاصين | 39.91 | 40.00 |
| او كسيد الالمنيوم | 19.89 | 20.00 |
| شكل العامل المساعد | حبيبات 3x5 ملم | حبيبات 3x5 ملم |
| الكثافة الحبيبية غم/سم ³ | 3.082 | 3.095 |
| كثافة التعبئة غم/سم ³ | 1.15 | 1.11 |
| المساحة السطحية م ² /غم | 95 | 100 |
| الحجم الفراغي سم ³ /غم | 0.30 | 0.35 |
| الفقدان بالحرق % وزنا | 16 | 15 |
| الفقدان بالتفتت % وزنا | 0.21 | 0.15 |
| الصلابة/كغم | 6.5 | 7 |

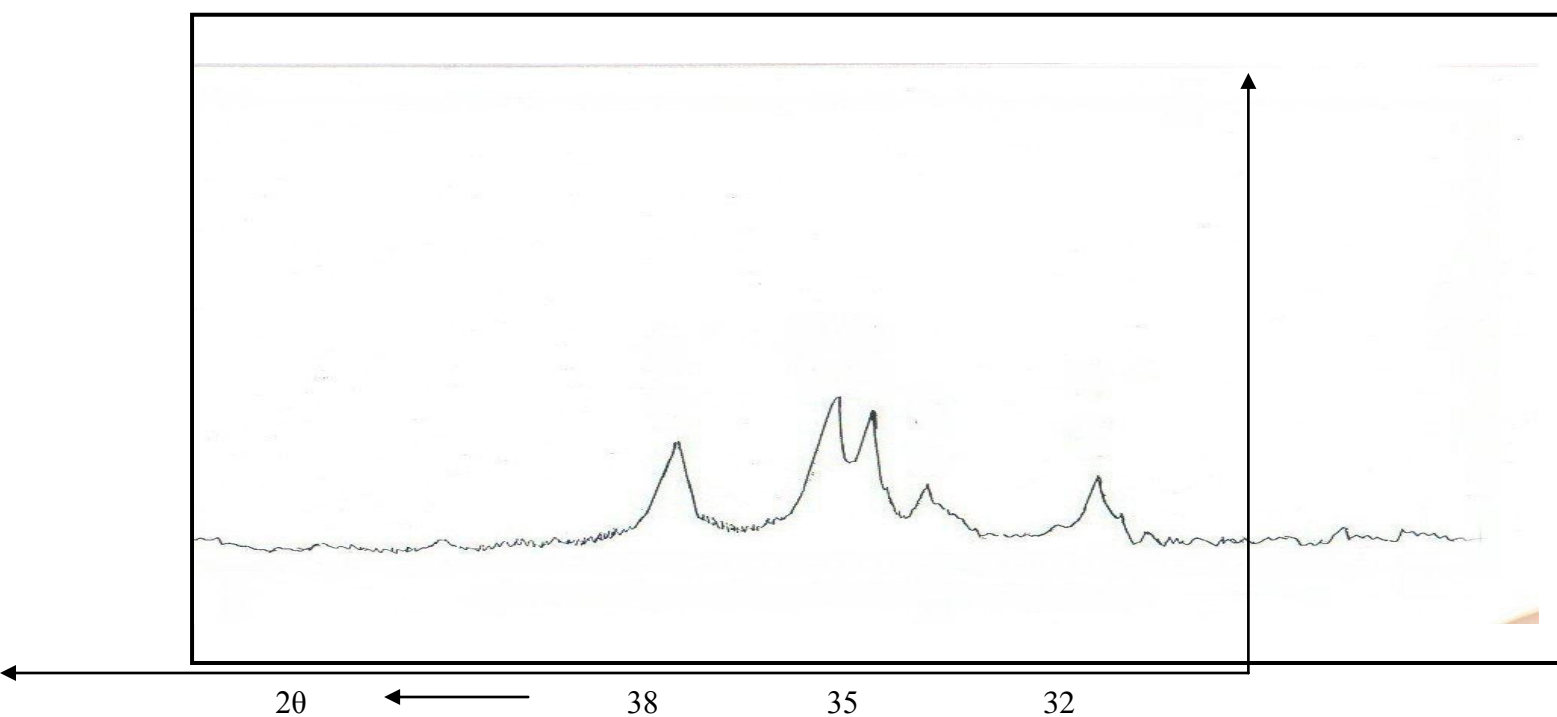
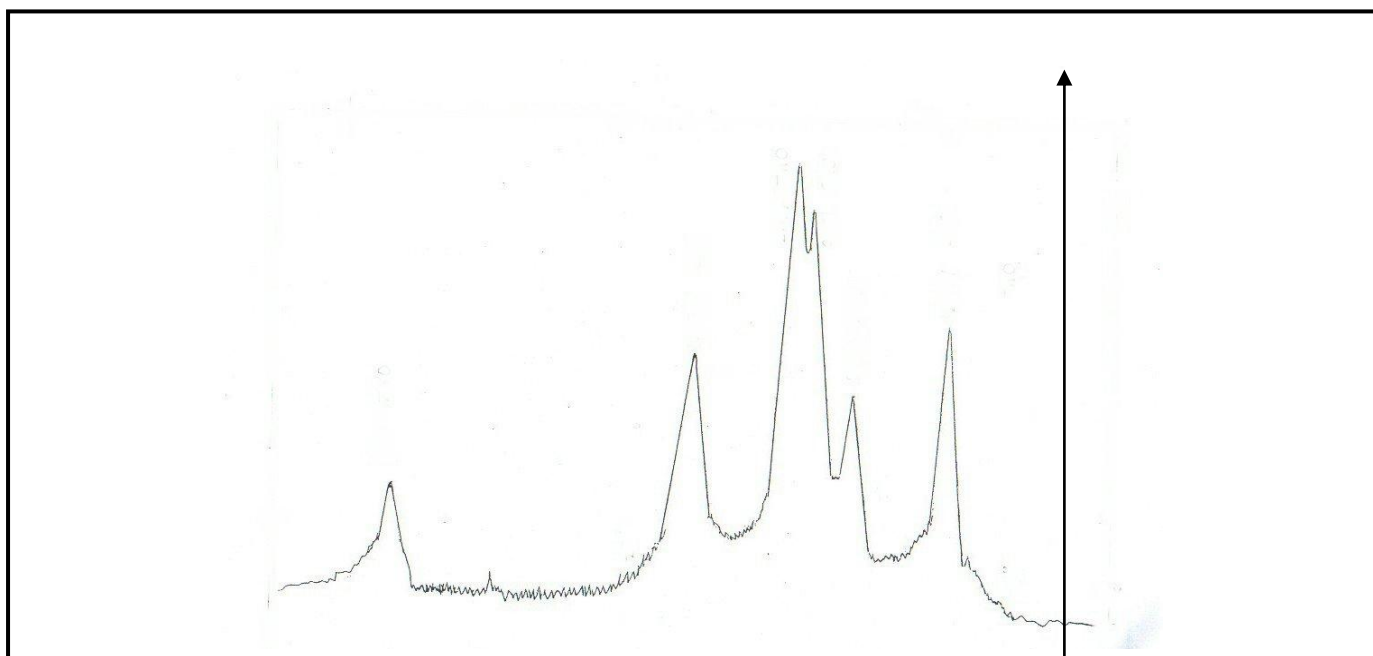


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of the commercial $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ catalyst



← 20 ← 38 35 32

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the prepared CuOZnOAl₂O₃ catalyst

References

- 1-G.C.Chinchen,P.J.Denny,J.R.Jennings,M.S.Spencer and K.C.Waugh, Applied Catalysis, 36,1,(1988).
- 2-J.R.Monnier,M.J.Manrahan and G.Aai, J.Catalysis,92,119, (1985).
- 3- S. Gusi, F. Trifiro, A. Faccari and G.D.Peiro,J.Catalysis,94,120,(1980).
- 4- F. Garbassi and G.Petrini,J.Catalysis,90,106,(1984).
- 5-R.H.Hoppen,E.B.M.Doesburg and J. J. F . Scholten, Applied Catalysis, 25,109,(1986).
- 6- R.G. Herman, K.Klier, G.W. Simmons, B.D.Finn and J.B.Bulko, J.Catalysis,56,407,(1979).
- 7-H.Fukui,M.Kobayashi,T.Yamaguchi,H.Kusam,K.Sayama,K.Okabe and H. Arakawa, "Studies in surface science and catalysis", 114,529,(1998)
- 8.Richardson J.T, "Principles of Catalyst Developments", University of Houston (1982)
- 9.Ayatuy,J.L, Gutierrez,M.A, Gonzalez, J.A, Ind.Eng.Chem.Res., 44 (1) 41-50 (2005).
- 10.Ronald.F.M, John.C.A, Brant.P and Cris.P.T, International Journal of Chemical Reactor Engineering, vol.2, A5(2004)
- 11.Shakeel A, Proceedings of the 15th Saudi Japan Joint Symposium, Dhahran, Saudi Arabia, November 27-28 (2005).