جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير حفاز زيولايت من خام طيني معدني وتطعيمه بكلوريد الروثينيوم واستخدامه في الإصلاح التركيبي لنفثا الكسك

ضياء محمود فتحي عواد الحديدي

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

الأستاذ المساعد

الدكتور رغيد يوسف غزال يوسف الطائي

١٤٤٣ هـ

٢٠٢١ م

الخلاصة

تضمنت الرسالة ثلاثة محاور رئيسة ، اشتمل المحور الأول على دراسة التركيب الكيميائي والمكونات المعدنية للخام المعدني الطيني قيد الدراسة واختياره لتحضير الزيولايت ، بينما اشتمل المحور الثاني على تطعيم الزيولايت المحضر بكلوريد الروثينيوم ، في حين تركز المحور الثالث على دراسة إمكانية إجراء عملية الإصلاح التركيبي لمكونات النفثا باستخدام كلا الزيولايتين المطعم وغير المطعم كحفازات لهذه العملية.

إذ تم دراسة التركيب الكيميائي للخام قيد الدراسة وتبين احتواؤه على نسبة عالية من ثنائي أوكسيد السيليكون بلغت (50.9%) ونسبة جيدة من أوكسيد الألمنيوم (17.9%) وهي عناصر رئيسة مكونة للمعادن الطينية ،أما الكالسيوم فقد بلغت نسبته (12.41%)؛ لذلك تمت إزالة معظمه ، كذلك تمت إزالة معظم الحديد الذي بلغت نسبته (5.23%) لتأثيره السلبي على عمل الزيولايت المراد تحضيره ، فضلاً عن دراسة إمكانية إزالة السيليكا القابلة للتفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم ، إذ بعد هذه الخطوة قد اكتمل تحضير الزيولايت ، ثم حول الزيولايت إلى صيغة (H-Zeolite) باستخدام نتريت الأمونيوم لزيادة فعاليته التحفيزية وصفاته الحامضية.

ولغرض زيادة انتقائية وفعالية الزيولايت المحضر تم تطعيمه بكلوريد الروثينيوم بنسبة (1%) ، ثم تم دراسة الزيولايتين المطعم وغير المطعم بعدة تقنيات وهي فلورة الأشعة السينية (XRF) وحيود الأشعة السينية (XRD) وقياس المساحة السطحية بطريقة (BET) والتحليل الحراري الوزني والتفاضلي (TGA/DTA) والمجهر الألكتروني الماسح (SEM)، إذ تبين أن الزيولايتين المحضرين يمتلكان مواصفات وخصائص حفازية جيدة من حيث المساحة السطحية والاستقرار الحراري وذوات درجة تبلور جيدة وقابلية امتزاز جيدة وذوات صفات مسامية عالية ، ومن ناحية التركيب الكيميائي فإنّ نسبة عنصر السيليكون ثلاثة أضعاف عنصر الألمنيوم ومن ناحية التركيب المعدني فإنّهما يتكونان من معدن المونتمورلونايت بنسبة كبيرة وكانت (39.42%) ومعدن الكاؤولينايت بنسبة (23.51%) أي مايقارب مجموعهما ثلثي مكونات الزيولايت وهما يعدان من أهم الزيولايتات الطبيعية.

وقد تم إجراء عملية الإصلاح التركيبي لمكونات النفثا باستخدام الزيولايتين المحضرين كونهما حفازين لهذه العملية التي تم أجراؤها بظروف أولية من درجات حرارية وزمن تفاعل فضلاً عن نسبة الحفاز المضافة للتفاعل، وبعدها تم تحديد الظروف المثلى وكانت (درجة الحرارة 300°م وزمن تفاعل (3) ساعات ونسبة الحفاز 2.5%) لكلا الحفازين ، وقد شخصت نماذج النفثا المعاملة والنموذج غير المعامل باستخدام تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}HNMR) فضلاً عن قياس كروماتوغرافيا الغاز (GC) وقد أظهرت النتائج أنَّ لكلا الحفازين القدرة على إجراء عمليات تكوين الحلقات والإزالة الهيدروجينية لإنتاج المركبات الأروماتية، إذ بلغت نسبة المركبات الأروماتية باستخدام الحفاز غير المطعم (17.74%) أما باستخدام الحفاز المطعم فقد بلغت (29.13%) ، وكانت قياسات كروماتوغرافيا الغاز لأحد النماذج متقاربة مع ماتم الحصول عليه في قياس طيف (^{1}HNMR).

Abstract

This thesis included three main lines ,The first one included a study of the chemical composition and clay mineral components of the ore of this study ,and choice it for the preparation of zeolite, While the second line included the grafting of zeolite with ruthenium chloride, The third line focused on studying the possibility of conducting the reforming process for naphtha components using both prepared grafted and non-grafting zeolites as Catalysts.

Studying of the chemical composition of the ore under study was revealed , it was found that the ore contains a high percentage of silicon Oxide reached to(50.9 %), and a good percentage of aluminum Oxide estimated at (17.9 %), which are major components of clay minerals(Natural zeolite). As for calcium, its percentage was (12.41 %), so most of it was removed. Also, iron was removed, which reached (5.23 %) due to its negative effect on the activity of the zeolite to be prepared, as well as studying the possibility of removing silica that can converted to potassium silicate, as after this step the preparation of zeolite was completed, then the zeolite was converted to (H-Zeolite) formula using ammonium nitrite to increase its catalytic activity and acidic properties.

In order to increase the selectivity and efficacy of the prepared zeolite, it was grafted with ruthenium chloride with a percentage (1%), the zeolites were studied by X-ray fluorescence(XRF), X-ray diffraction(XRD), measurement of surface area using (BET), thermo gravimetric , differential thermal analysis (TGA/DTA) and scanning electron microscopy (SEM),it was found that the zeolites possess good catalytic properties and characteristics in terms of surface area, thermal stability, good crystallinity, good adsorption capacity and high porosity specifications. As for the chemical composition, the proportion of silicon is three times that of aluminum, and in terms of mineral composition, they consist of a large proportion of the clay mineral montmorillonite it was (39.42%) and the clay mineral kaolinite was in the ratio of (23.01%) which is approximately two-thirds of the components of the prepared zeolites, they are considered among the most important natural zeolites.

Naphtha reforming process was carried out using the prepared zeolites as catalysts for this process, which was carried out with initial conditions of temperatures , reaction time and the percentage of catalyst applied for the reaction, then the optimum conditions for the reaction were determined (temperature 300 C̊ , reaction time 3 hours and percentage of the catalyst 2.5%) for both catalysts, the treated and untreated naphtha samples were diagnosed using infrared spectroscopy (FTIR) , nuclear magnetic resonance spectrometry (^{1}Hnmr) and gas chromatography (GC).

The results showed that both catalysts have the ability to perform the processes of cyclisation and dehydrogenation of hydrocarbons to produce aromatic compounds, as the percentage of aromatic compounds using the non-grafted catalyst was (17.74%) while using the grafted catalyst was (29.13%) and the gas chromatography measurements of one of the samples were identical to what was obtained when measuring of (^{1}Hnmr).

University of Mosul

College of Education

For Pure Science

Preparation of Zeolite Catalyst from a clay Mineral Ore then grafting it by Ruthenium Chloride and using them for naphtha Al-Kasek Reforming

Dhyaa Mahmood Fathy Al-hadeedy

M.Sc. Thesis

Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.

Dr. Ragheed Yousif Ghazal Yousif Al-Taiy

2021 A.D 1443A.H