جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الموصل / كلية العلوم

قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص حفاز مشتق من طين متوفر محلياً واستخدامه في عمليات التكسير الحراري

أحمد سعد إبراهيم حمد المشهداني

رسالة ماجستير

علوم الكيمياء / كيمياء صناعية

بإشراف

الأستاذ

الدكتور عبدالرحمن باسل فاضل

١٤٤٥هـ

٢٠٢٣ م

الخلاصة

في هذا العمل البحثي ، تم تحضير حفاز رخيص الثمن من طين متوفر محليًا. تمت معالجة الطين كيميائياً ثم تنشيطه حرارياً من أجل تحضير حفاز طيني منشط. تم تشخيص هذا الحفاز بتقنيات مختلفة ، مثل المساحة السطحية بطريقة BET ، وتوزيع حجم المسام ، حيود الأشعة السينية XRD ، المجهر الماسح الألكتروني المنبعث المجال FESEM فضلا عن الأشعة السينية مثبطة الطاقة EDX. الحفاز المحضر كان ذو مساحة سطحية عالية بلغت ١١٩.٤٩ م^{٢}/ غم ومتوسط قطر مسام يبلغ ٧.١٣ نانومتر ، مما يشير إلى البنية المسامية الانتقالية لحفاز الطين المنشط والذي يعد مفيداً في تفاعلات التكسير الحراري .

تم استخدام هذا الحفاز في عملية التكسير الحراري لمخلفات صلبة مختلفة مثل مخلفات الكتلة الحيوية (نوى التمر) ونفايات صناعية مثل (مطاط الإطارات التالفة) فضلا عن مخلفات التقطير الجوي لمصفى الصمود . تم إجراء التكسير الحراري للنفايات المختلفة المذكورة أعلاه عبر طريقة ضبط ظروف التفاعل. بالنسبة لنوى التمر ومطاط الإطارات التالفة ، فأن الظروف التي تم ضبطها في عملية التكسير الحراري هي تأثير درجة حرارة التكسير الحراري (٤٠٠–٥٠٠ م°) ، كمية الحفاز المستخدمة (٢.٥ – ١٠٪ وزناً) ، زمن التكسير الحراري (٣٠–١٢٠ دقيقة) ، وحجم الدقائق لنوى التمر(60 , 50 , 40 , 30 , 20 mesh) في حين تراوح حجم الدقائق لنفايات الإطارات المطاطية (25 mesh , 18 , 10). الظروف التي تم ضبطها في عملية التكسير الحراري لمخلفات التقطير الجوي لمصفى الصمود كانت تأثير درجة حرارة التكسير الحراري (٤٠٠–٥٠٠ م°) ، كمية الحفاز المستخدمة (٢.٥ – ١٠٪ وزناً) زمن التكسير الحراري (٣٠–١٢٠ دقيقة).

أفضل حصيلة من المنتجات السائلة لنوى التمر بلغت ٦٠.٦٤٪ عند ٤٢٥ م^{o} ، وبزمن ٦٠ دقيقة باستخدام حجم دقائق (40 mesh) وكمية الحفاز ٢.٥٪ وزناً. أفضل ناتج من المنتجات السائلة بالتكسير الحراري المحفز لمطاط الإطارات التالفة بلغ ٥٧.٢٪ عند ٤٧٥ م^{o} بزمن ٦٠ دقيقة ، وحجم دقائق ٢٥ mesh ونسبة حفاز ٧.٥٪ وزناً . التكسير الحراري التحفيزي لمخلفات التقطير الجوي للنفط الخام اعطى أفضل حصيلة من المنتج السائل (٨٥.١٪) عند ٤٥٠ م^{o} بزمن ٦٠ دقيقة ونسبة حفاز ٥٪ وزناً .

الظروف المثلى للتكسير الحراري المحفز للمخلفات المذكورة أعلاه طبقت في عملية التكسير الحراري للمخلفات نفسها ولكن بدون حفّاز. النتائج أشارت إلى أن الحفّاز مارس دورًا حيويًا في التكسير الحراري

للمخلفات حيث أن استخدامه في تفاعلات التكسير الحراري للمخلفات اعطى كمية أكبر من المنتجات السائلة مقارنة بالعملية غير المحفزة تحت الظروف نفسها .

تم تشخيص السوائل الناتجة من الانحلال الحراري المحفز وغير المحفز للمخلفات المذكورة أعلاه بواسطة التحليل بطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون وطيف الأشعة تحت الحمراء فضلا عن تقنية كروماتوغرافي الغاز–طيف الكتلة. أظهرت النتائج أن التركيب الكيميائي لسوائل الانحلال الحراري الناتجة من عملية التكسير الحراري المحفز كان أفضل من ذلك الناتج من عملية التكسير الحراري غير المحفز . و كانت مواصفات للسوائل الناتجة من الانحلال الحراري المحفز أفضل بكثير من مثيلاتها في السوائل الناتجة عبر التكسير غير المحفز مما يدل على أَنَ التكسير الحراري المحفز قام بتحسين صفات الوقود الناتج. في الختام ، نقول إِنَ الحفَاز المحضر من الطين المحلي يمكن التوصية به كحفَاز واعد لتفاعلات التكسير الحراري للمخلفات المتعددة أو النفايات على المستوى الصناعي.

Summary

In this research work, a cheap catalyst was prepared from locally available clay. The clay was chemically treated, followed by thermal activation in order to prepare the activated clay catalyst. This catalyst was characterized by different techniques, such as BET surface area, pore volume distribution, XRD, FESEM, and EDX. The prepared catalyst had a BET surface area of 119.49 m^2/g and an average pore diameter of 7.13 nm, indicating the mesoporous structure, which is helpful for thermal cracking reactions. The activated clay catalyst was used in the thermal cracking process of various wastes, including solid bio-waste (date stones), synthetic waste (waste tires rubber) and atmospheric distillation residue. Thermal cracking of the above-mentioned feedstocks was carried out via the optimized protocol. For date stone and waste tires rubber, the effect of thermal cracking temperature, catalyst loading, duration, and particle size on the yield of the product was examined. Regarding the atmospheric distillation residue, the influence of thermal cracking temperature, time, and catalyst loading was investigated. The best yield of liquid products for the date stone amounted to 60.64 % at 425 ^{o}C, pyrolysis time of 60 min, particle size of 0.40 mm, and a catalyst loading of 2.5 wt. %. The best yield of liquid products produced via the catalytic thermal cracking of waste tires rubber was 57.2 % at 475 ^{o}C for 1h using particle size of 25 mesh, and a catalyst loading of 7.5 wt. %. The catalytic thermal cracking of the atmospheric distillation residue exhibited the best yield of liquid products (85.1 %) at 450 ^{o}C for 1h, and a catalyst loading of 5 wt. %.

The optimal conditions for the catalytic thermal cracking ere applied in the thermal cracking of the same precursors, but without a catalyst. The results indicated that the catalyst played a vital role in the thermal cracking of the feedstocks so that its utilization in the thermal cracking reaction produced greater amount of the liquid products compared to non- catalytic process at the same conditions. The pyrolytic liquid produced by the catalytic and non-catalytic processes of the feedstocks were identified by ^{1}H NMR spectroscopy,

FTIR spectroscopy, and GC-MS spectroscopy. The outcomes showed that the chemical composition of the pyrolytic liquid produced by the catalytic thermal cracking process were better than those produced via non- catalytic process. The fuel properties of the pyrolytic liquids produce via the catalytic process were superior to those observed for liquids produced via the on-catalytic process. In conclusion, it can be said that the prepared catalyst can be recommended as a potential catalyst for thermal cracking reactions of multiple precursors at the industrial scale.

The Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Mosul / College of Science

Department of Chemistry

Synthesis and identification of the catalyst derived from a locally available mud and its utilization in thermal cracking processes

Ahmed Saad Ibrahim Hamad Al- Mashhadani

M.Sc. Thesis

Chemistry / Industrial Chemistry

Supervised By

Prof.Dr.Abdelrahman Bassil Fadhil

144٥ A.H. **2023 A.D.**