

## الاصلاح التركيبي لنفثا الكسك باستخدام زيولايت مطعم بكلوريد الروثينيوم

رغيد يوسف غزال                      ضياء محمود فتحي

قسم الكيمياء , كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة الموصل

(قدم للنشر في ٢٠٢١/٧/١٥ قبل للنشر في ٢٠٢١/٩/١٦)

### الخلاصة :

تضمن البحث تهيئة الحفاز المستخدم (الزيولايت) لإجراء عملية الاصلاح التركيبي للنفثا وقد تم اجراء العملية من خلال اضافة النفثا والحفاز المستخدم بنسب معينة الى مفاعل الاوتوكليف سعة (٣٠٠سم<sup>٣</sup>) بطـرُوف ابتدائية (درجات ١٥٠ , ٢٠٠ , ٢٥٠ , ٣٠٠ م° ونسبة حفاز ٠.٥ % وزمن ساعة واحدة) وبعد اجراء قياسات (H NMR<sup>١</sup> و FTIR) تبين ان افضل درجة تم فيها اجراء تغييرات تركيبية للنفثا هي درجة حرارة (٣٠٠ م°) , وبعد ذلك تم تثبيت الظروف المثلى لهذه العملية من خلال زيادة نسبة الحفاز وزمن التفاعل وتبين ان افضل الظروف هي (نسبة الحفاز ٢.٥ % وزمن تفاعل ٣ ساعات) وقد تبين ان للحفاز المستخدم القدرة على اجراء عملية تكوين الحلقات وعملية الازالة الهيدروجينية للبارافينات والنفثينات مما ادى الى زيادة نسبة المركبات الاروماتية من (٧.٠٩%) الى (٢٩.١٣%) , فضلا عن القياسات المذكورة آنفاً تم قياس كروماتوغرافيا الغاز (GC) وتبين مطابقتها للقياسات الاخرى.

الكلمات المفتاحية : النفثا , الاصلاح التركيبي , الزيولايت المطعم



## Reforming of Al-Kasek Naphtha by Ruthenium Chloride Grafted Zeolite

Ragheed Yousif Ghazal

Dhyaa Mahmood Fathy

Department of Chemistry, College of Education for pure Science, University of Mosul, Mosul, Iraq

### Abstract:

The research included preparing the used catalyst (zeolite) for reforming of naphtha. The process was carried out by adding certain proportions of naphtha and the catalyst to the autoclave reactor with a capacity of (300 cm<sup>3</sup>) under initial conditions (150, 200, 250, 300 °C, catalyst ratio was 0.5% and reaction time was one hour). Naphtha samples were measured firstly by (1H NMR and FTIR), it was found that the best temperature for reforming for naphtha was (300°C). The optimal conditions for this process were adjusted by increasing the catalyst ratio and reaction time, and it was found that the best conditions are ( The catalyst ratio is 2.5% and the reaction time is 3 hours. The used catalyst showed the ability to cyclisation of paraffins and dehydrogenation of paraffins and naphthenes, which led to an increase the ratio of aromatic compounds from (7.09%) to (29.13%) . In addition to the previous measurements, the gas chromatography of one of the naphtha samples was measured and was identical to those measurements.

**Keywords:** naphtha , reforming , grafted zeolite

### المقدمة

تُعَدُّ النفط من أخف المستطرات السائلة التي تنتج من عمليات تقطير النفط الخام والتي تتراوح درجة غليانها بين (٢٠٠-٣٥٠ م°) وهي خليط من الهيدروكربونات من (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) وتكون غنية بالبارافينات المستقيمة وكذلك النفثينات أحادية الحلقة التي من الممكن أن تكون لها سلاسل جانبية صغيرة , ويوجد فيها أيضا بعض المركبات الهيدروكربونية الاروماتية مثل البنزين والتولوين, وكذلك أثيل البنزين ومركبات الكبريت مثل (المركبتانات) , ونظرا لكثرة الايزومرات فإنَّ عملية فصل مركب مفرد من النفط تكون صعبة للغاية وغير ممكنة بعكس الأنواع الأخرى من الوقود مثل زيت الغاز والكيروسين , إذ لا يمكن استخدام النفط كوقود بصورة مباشرة بل تستخدم في الصناعات المختلفة لإنتاج البوليمرات والألياف الصناعية والبلاستيكات والمواد البتروكيميائية وصناعة الأسمدة

والمبيدات , وأيضا تستخدم في وحدات المعالجة الهيدروجينية في المصافي لإنتاج الكازولين والهيدروجين, إذا لم يتوفر الغاز الطبيعي في وحدات المعالجة الهيدروجينية في المصافي<sup>(١)</sup>.

ويمكن الحصول على النفط إما من عمليات التقطير للنفط الخام, أو من وحدات المعالجة الثانوية في المصافي وأيضا من وحدات المعالجة للغاز الطبيعي , ويمكن تصنيف النفط حسب درجات غليانها إلى ما يأتي :

١- النفط الخفيفة (Light naphtha) : ويكون مدى غليانها ما بين (٩٠-٣٠ م°) وتحتوي على ٨٠% من الهيدروكربونات البارافينية (C<sub>6</sub>,C<sub>5</sub>) .

٢- النفط الثقيلة (Heavy Naphtha): يكون مدى غليانها ما بين (٢٠٠-٩٠ م°) وتحتوي على مركبات هيدروكربونية اروماتية ونفتينية وبارافينية (C<sub>10</sub>-C<sub>6</sub>).

إنَّ أهم ما يميز النفط هي استخدامها مذبذباً في العديد من المجالات بالاعتماد على محتواها الهيدروكربوني , إذ تزداد قابلية النفط على الإذابة بزيادة المحتوى الاروماتي وتقل قابليتها على الإذابة بزيادة محتواها من البارافينات المستقيمة<sup>(٢)</sup>.

تُعدُّ عملية الاصلاح التركيبي من العمليات المهمة في معالجة المشتقات النفطية والتي تتم بتعرض أحد المشتقات النفطية مثل النفط إلى معالجة حرارية في وجود حفاز كما في عمليات التكسير ولكن في زمن قليل جدا وتجري هذه العملية باستخدام حفازات مختلفة مثل البلاتين أو الموليبيدينوم محملة على الالومينا أو الالومينا والسيليكا والإصلاح التركيبي بالبلاتين يستعمل بكثرة وينتج منها كازولين ذو عدد أوكتاني عال يصل إلى (٩٨ بدون إضافة رباعي اثيلات الرصاص<sup>(٣)</sup>), فضلا عن ذلك تنتج بعض الغازات التي تكون نسبها متباينة تبعا لنوع المادة المغذية والظروف المستخدمة مثل الهيدروجين وغازات الميثان والايثان والبروبان<sup>(٤)</sup>. وهناك عدة تفاعلات تكريرية تحدث اثناء عملية الاصلاح التركيبي ومن اهمها عملية الأزرمة وتتضمن تحول المركبات من شكل الى اخر مثل تحول البارافينات المستقيمة الى بارافينات متفرعة او حلقية نفتينية او اروماتية دون حدوث تغير بعدد ذرات الكربون في الجزيئات الاصلية إذ تكون نواتج هذه العملية ذات عدد أوكتاني عالٍ , إنَّ الحفازات المستخدمة في عملية الأزرمة مشابهة لتلك الحفازات في عملية الإصلاح التركيبي, الا أنَّ حفازات الأزرمة تكون أكثر حامضية, إذ تم إنتاج حفاز متكون من مزيج من معادن نبيلة مع زيولايت نوع (Mordenite) من شركة (Shell) والذي يكون ذا محتوى صوديومي واطيء له كفاءة عالية في عملية الأزرمة للبارافينات المستقيمة<sup>(٥)</sup>. ومن الدراسات التي اجريت في هذا المجال, اذ استطاع ((Soltanali<sup>(6)</sup>) وجماعته تحضير زيولايت (ZSM-5(Si/Al=50) إذ تم الاعتماد على درجة الحرارة والضغط كعوامل رئيسة لتحديد الظروف المثلى للحصول على أقصى عدد أوكتان واستخدم هذا الحفاز للإصلاح التركيبي للنفثا في غياب الهيدروجين , وتم تحليل النتائج بناءً على النماذج المقترحة لعملية إصلاح النفط بغياب الهيدروجين وكانت الظروف المثلى لهذه العملية عند درجة حرارة (٣٤٩ م°) والضغط (٢٠ بار) , إنَّ

النتائج النهائية التي تم الحصول عليها باستخدام اختبارات المفاعل أشارت إلى أن النموذج المقترح صالح تماما . و درس (Alipour<sup>7</sup>) إمكانية استخدام النانو- زيولايت (nano ZSM-5) في التكسير الحفازي للنفثا ، و تمت مقارنة تأثير (nano ZSM-5) على انتقائية المنتج وعمر الحفاز ، إذ لم يؤد تطبيق ال ( nano ZSM-5) إلى زيادة عمر المحفز فحسب بل أعطى أيضا مزيداً من الثبات لانتقائية تكوين الاولييفينات الخفيفة .

## الجزء العملي

### ١- تهيئة الحفاز (الزيولايت) المستخدم في هذه الدراسة:

ان الحفاز المستخدم في هذه الدراسة هو زيولايت محضر من خام معدني طيني طبيعي بعد عدد من الخطوات لإزالة المكونات غير المرغوبة وقد تم تطعيمه بكلوريد الروثينيوم وتبين انه ذو مواصفات حفازية جيدة حسب القياسات التي اجريت عليه<sup>٥</sup> وهي التحليل الكيميائي وقياس حيود الاشعة السينية (XRD) وفلورة الاشعة السينية (XRF) وقياس الامتزاز بطريقة (BET) وقياس المجهر الالكتروني الماسح (SEM) فضلا عن التحليل الحراري الوزني (TGA/DTA) وقد نشر في بحث منفصل وهو جزء من رسالة ماجستير .

### ٢- تجهيز النفثا وتهيئتها للدراسة:

تم تجهيز النفثا قيد الدراسة من مصفى الكسك (٤٥ كم) غربي الموصل وهي ذات مدى غليان (٥٥-١١٠) م وذات لون اصفر فاتح وقيمة (69.8) (API) ومحتوى الكبريت اقل من (٠.٣ ppm).

### ٣- اجراء تفاعل الاصلاح التركيبي الحفازي للنفثا

تم اختيار الظروف اللازمة لتفاعل الاصلاح التركيبي من درجة الحرارة والزمن فضلا عن نسبة الحفاز المستخدمة والمضافة إلى التفاعل من خلال الجدول أدناه:

الجدول (١) الظروف الابتدائية المستخدمة لتفاعل الاصلاح التركيبي للنفثا

| ظروف التفاعل                     | قيم الظروف                 |
|----------------------------------|----------------------------|
| درجات الحرارة المستخدمة          | (١٥٠ , ٢٠٠ , ٢٥٠ , ٣٠٠) م° |
| زمن إجراء التفاعل الابتدائي      | ساعة واحدة                 |
| النسبة المئوية الابتدائية للحفاز | ٠.٥ % من وزن النفثا        |

اذ تم وضع (٥٠) غرام من النفثا غير المعاملة (١١٠-٥٥ م°) في مفاعل الاوتوكليف ذي سعة (٣٠٠) مل ومحكم الغلق ويضاف إليه (٠.٢٥) غم (٠.٥%) من الحفاز نسبة إلى وزن النفثا ، وبعد غلق المفاعل بصورة جيدة يتم وضعه في حمام رملي يحتوي على محرار لتثبيت الحرارة عند الدرجة المطلوبة ، يسخن الحمام الرملي

بواسطة مسخن كهربائي لحين الوصول إلى الدرجة الحرارية المطلوبة وبعد مرور زمن ساعة واحدة يتم إيقاف التفاعل من خلال رفع المفاعل من الحمام الرملي، ويترك ليبرد في درجة حرارة المختبر ومن ثم يتم ترشيح النفط باستخدام ورقة ترشيح لفصل النفط المعالجة عن الحفاز (الزيولايت) ، إذ يتم وضع النفط في قناني نظيفة ليتم بعد ذلك إجراء بعض القياسات عليها لمعرفة التغيرات الحاصلة في نسب مكوناتها الهيدروكربونية بعد معاملتها بالحفاز.

### ٣- تحديد الظروف المثلى لإجراء التفاعل

وفق الظروف الأولية التي أجريت على النفط وبعد التعرف على نتائج الإصلاح التركيبي من خلال القياسات التي أجريت عليها تم تثبيت الظروف المثلى للتفاعل وفقاً لما موضح في الجدول (٢) :

**الجدول (٢) تثبيت الظروف المثلى لتفاعل الإصلاح التركيبي الحفازي للنفثا قيد الدراسة**

| ظروف التفاعل                  | قيم الظروف   |
|-------------------------------|--|
| تثبيت درجة الحرارة            | تبين أن أفضل درجة حرارة هي (٣٠٠) م°  |
| زمن إجراء التفاعل             | أجري التفاعل عند زمن (٣)(٢) ساعات ، إذ كان ساعة واحدة في الظروف الابتدائية.      |
| تثبيت النسبة المئوية الحفازية | نسبة الحفاز تم زيادتها إلى (١.٥%) و(٢.٥%) ، إذ كان (٠.٥%) في الظروف الابتدائية . |

وبعد إجراء التفاعلات وفقاً لما مبين في الجدول أعلاه ولغرض التعرف على التغيرات التركيبية التي حصلت على النفط المعالجة، تم إجراء القياسات على بعض نماذج النفط المعالجة فضلاً عن نموذج النفط غير المعاملة

### ٤- القياسات التي أجريت على النفط المعاملة والنموذج غير المعامل:

#### ١.٤ تحليل نماذج النفط باستخدام مطياف الرنين النووي المغناطيسي

تم تحليل نماذج النفط بواسطة تقنية مطياف الرنين النووي المغناطيسي (HNMR<sup>1</sup>) للتعرف على أنواع البروتونات الموجودة في الجزيئة الهيدروكربونية والتغيرات التي طرأت عليها خلال عملية الإصلاح التركيبي الحفازي للنفثا ، إذ تم القياس باستخدام جهاز من نوع (Varian 500 MHz).

#### ٢.٤ تحليل نماذج النفط باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء

استخدمت تقنية مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) في قياس نماذج النفط المعاملة والنموذج غير المعامل من أجل معرفة التغير في تركيب نماذج النفط المعاملة من خلال التعرف على الامتصاصات الجديدة التي من المتوقع أن تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء .

#### ٣.٤ قياس كروماتوغرافيا الغاز (GC) لنماذج النفط

تم قياس كروماتوغرافيا الغاز (GC) لنماذج النفط قيد الدراسة فضلا عن النموذج غير المعامل باستخدام جهاز من نوع Agilant, USA للتعرف على محتوى النفط المعاملة وغير المعاملة من الهيدروكربونات البارافينية والأوليفينية والنفتينية والأروماتية المعروفة اختصاراً بـ (PONA) .

### النتائج والمناقشة

١- المواصفات العامة للحفاز المستخدم (الزيولايت) يمكن بيان مواصفات وخصائص الحفاز المستخدم بناءً على القياسات التي أجريت عليه والتي تم ذكرها في بداية الجزء العملي من خلال الجدول (٣)

الجدول (٣) المواصفات والخصائص العامة للحفاز المستخدم

| Measurements and Properties                                | Data Analysis                 |
|--|-------------------------------|
| Langmuir Surface Area                                      | m <sup>2</sup> /g ٥٥٦.٣٢٨٩    |
| BET Surface Area   | m <sup>2</sup> /g ٧٩.٠٣٤١     |
| Pore Volume  | cm <sup>3</sup> /g ٢٥ ٠.١٩٨٤٣ |
| Pore Size  | nm ٦.١٦٧١٠                    |
| Thermal Stability  | °C ٧٥٠                        |
| Natural Zeolite Content<br>(Montmorillonite and Kaolinite) | % ٦٢.٤٣                       |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | ٢.٨٤                          |

٢- قياسات نماذج النفط المعاملة حفازيا ومقارنتها مع النموذج الاصلي غير المعامل

#### ١.٢ قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي (HNMR) لنماذج النفط

يحدث في أثناء المعالجة الحفازية للنفثا بحفاز الزيولايت تغييرات تركيبية في المركبات الهيدروكربونية المكونة للنفثا وهي البارافينية والنفتينية والأروماتية والمعوضة بموقع (الفا) للحلقة الأروماتية وللتعرف على هذه التغييرات يتم

قياس النفط باستخدام مطياف الرنين النووي المغناطيسي الهيدروجيني الذي يعطينا معلومات نوعية وكمية عن هذه التغييرات من خلال امتصاص المجال المغناطيسي للمطياف من بروتونات هذه المركبات الهيدروكربونية المختلفة والتي ستظهر في مواقع محددة لكل نوع من هذه البروتونات وهي البروتونات المثلية ( $H_{me}$ ) والمثليينية ( $H_{my}$ ) والنفتينية ( $H_N$ ) والاروماتية ( $H_A$ ) والمعوضة بموقع الفا ( $H_\alpha$ ) للحلقة الأروماتية<sup>(٤)</sup>.

وتبين من خلال أشكال القياس لعدد من النماذج أنّ هناك تغييرات واضحة طرأت على النفط من خلال زيادة أو نقصان مكوناتها وكما مبين في الجدول (٤) .

الجدول (٤) النسب المئوية للبروتونات الهيدروكربونية لنماذج النفط المعالجة حفازياً والنموذج غير المعامل من خلال طيف ( $HNMR^1$ ) .

| Samples* | $H_A$ | $H_\alpha$ | $H_N$ | $H_{my}$ | $H_{me}$ |
|----------|-------|------------|-------|----------|----------|
| 1        | 7.09  | 3.04       | 12.34 | 40.26    | 37.27    |
| 2        | 10.2  | 2.1        | 8.41  | 39.19    | 40.1     |
| 3        | 14.5  | 3.08       | 8.91  | 41.4     | 32.11    |
| 4        | 10.9  | 2.07       | 7.21  | 43.5     | 36.32    |
| 5        | 19.83 | 1.51       | 6.03  | 37.6     | 35.03    |
| 6        | 17.74 | 2.93       | 10.61 | 38.9     | 29.82    |
| 7        | 29.13 | 1.95       | 9.18  | 34.09    | 25.65    |

\* (١) نموذج النفط غير المعاملة .

(٢) النفط المعاملة بدرجة الحرارة ( $250^0$  م<sup>0</sup> وزمن ساعة واحدة ونسبة حفاز مطعم (٠.٥%)

(٣) النفط المعاملة بدرجة الحرارة ( $300^0$  م<sup>0</sup> وزمن ساعة واحدة ونسبة حفاز مطعم (٠.٥%)

(٤) النفط المعاملة بدرجة الحرارة ( $300^0$  م<sup>0</sup> وزمن ساعة واحدة ونسبة حفاز غير مطعم (٢.٥%)

(٥) النفط المعاملة بدرجة الحرارة ( $300^0$  م<sup>0</sup> وزمن ساعة واحدة ونسبة حفاز مطعم (٢.٥%)

(٦) النفط المعاملة بدرجة الحرارة ( $300^0$  م<sup>0</sup> وزمن (٣) ساعات ونسبة حفاز غير مطعم (٢.٥%)

(٧) النفط المعاملة بدرجة الحرارة ( $300^0$  م<sup>0</sup> وزمن (٣) ساعات ونسبة حفاز مطعم (٢.٥%)

من خلال الجدول (٤) يتبين أنّ النموذج (٢) قد حصلت فيه تغييرات بسيطة من خلال زيادة النسبة المئوية للبروتونات الاروماتية، إذ ارتفعت إلى (١٠.٢%) بعدما كانت (٧.٠٩%) في النموذج غير المعامل وبالوقت نفسه

يلاحظ نقصان المركبات النفثينية ( $H_N$ ) إلى نسبة (٨.٤١%) وهذا يفسر حصول إزالة هيدروجينية لنسبة كبيرة من هذه المركبات لتتحول إلى المركبات الأروماتية ، أما قسم من المركبات النفثينية فقد تعرضت إلى فتح الحلقة من خلال ملاحظة زيادة نسبة المركبات البارافينية ( $H_{me}$  ,  $H_{my}$ ) إذ ازدادت بشكل بسيط من (٧٧.٥%) إلى (٧٩.٢٩%).

وفيما يخص النموذج (٣) فقد ازدادت فيه نسبة المركبات الأروماتية لتصل إلى (١٤.٥%)، أي ضعف ماكان موجود في النموذج غير المعامل ، مع ملاحظة انخفاض بسيط في نسبة المركبات البارافينية ( $H_{me}$  ,  $H_{my}$ ) وانخفاض نسبة المركبات النفثينية إلى (٨.٩١%) عن النموذج غير المعامل وبقاء نسبة المجاميع المعوضة بالحلقة الأروماتية ( $H_\alpha$ ) ثابتاً تقريباً.

وفيما يخص النموذج (٤) فيلاحظ فيه أن نسبة المركبات الأروماتية قد ارتفعت عن النموذج الأم غير المعامل بنسبة (٣.٨١%) مع انخفاض نسبة المركبات النفثينية بنسبة (٥.١٣%) عن نموذج النفثا غير المعامل مع ارتفاع بسيط في نسبة المركبات البارافينية بنسبة (٢.٢٩%) ، أما نسبة التعويض على الحلقة الأروماتية فقد انخفضت بنسبة (١%) تقريباً.

وفي النموذج (٥) فيلاحظ أن نسبة بروتونات المركبات الأروماتية قد ارتفعت ثلاثة أضعاف تقريباً عن ماكانت في نموذج النفثا غير المعاملة لتصل إلى (١٩.٨٣%) ، مع انخفاض نسبة المركبات النفثينية إلى النصف تقريباً لتتنزل إلى (٦.٠٣%) دلالة على حصول عملية إزالة هيدروجينية لهذه المركبات لتتحول إلى المركبات الأروماتية ، وتبين أيضاً أن هناك نقصاناً بنسبة (٤.٨٨%) للمركبات البارافينية والذي يفسر حصول عملية تكوين للحلقات من هذه المركبات ثم يتبعها إزالة هيدروجينية لتكوين المركبات الأروماتية ، ويلاحظ أيضاً نقصان نسبة التعويض على الحلقات الأروماتية بمقدار النصف ويفسر حصول عملية ( $Dealkylation$ ) من الحلقات الأروماتية.

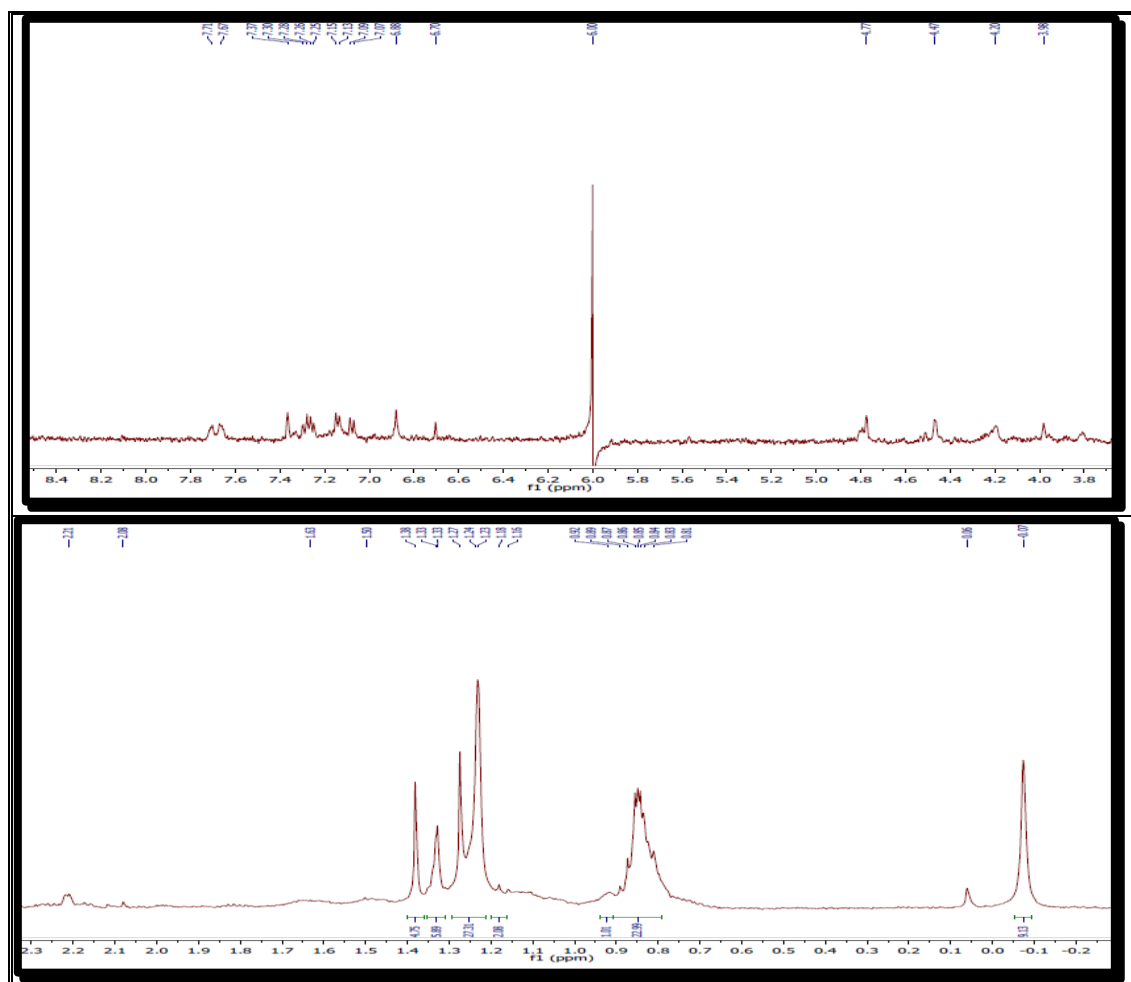
أما النموذج (٦) فيلاحظ فيه زيادة نسبة المركبات الأروماتية لتصل إلى نسبة (١٧.٧٤%) ولكن الملاحظ في هذه الزيادة أن معظمها كان نتيجة لحصول عملية تكوين الحلقات والإزالة الهيدروجينية من المركبات البارافينية ونسبة قليلة كان نتيجة الإزالة الهيدروجينية من المركبات النفثينية ، في حين حافظت تقريباً نسبة التعويض على الحلقات الأروماتية مع انخفاض طفيف جداً.

ويلاحظ في النموذج (٧) أن هناك زيادة كبيرة في نسبة المركبات الأروماتية وصلت إلى (٢٩.١٣%)، أي أكثر من أربعة أضعاف ما كان موجود من هذه المركبات في النموذج غير المعامل كان معظمه من خلال عملية تكوين الحلقات ومن ثم إزالة هيدروجينية للمركبات البارافينية وهو واضح من خلال النقصان الكبير في نسبتها، إذ انخفضت بمقدار (٢٠.٠٨%)، في حين انخفضت نسبة المركبات النفثينية بمقدار (٣.١٦%)، والذي تحول معظمه

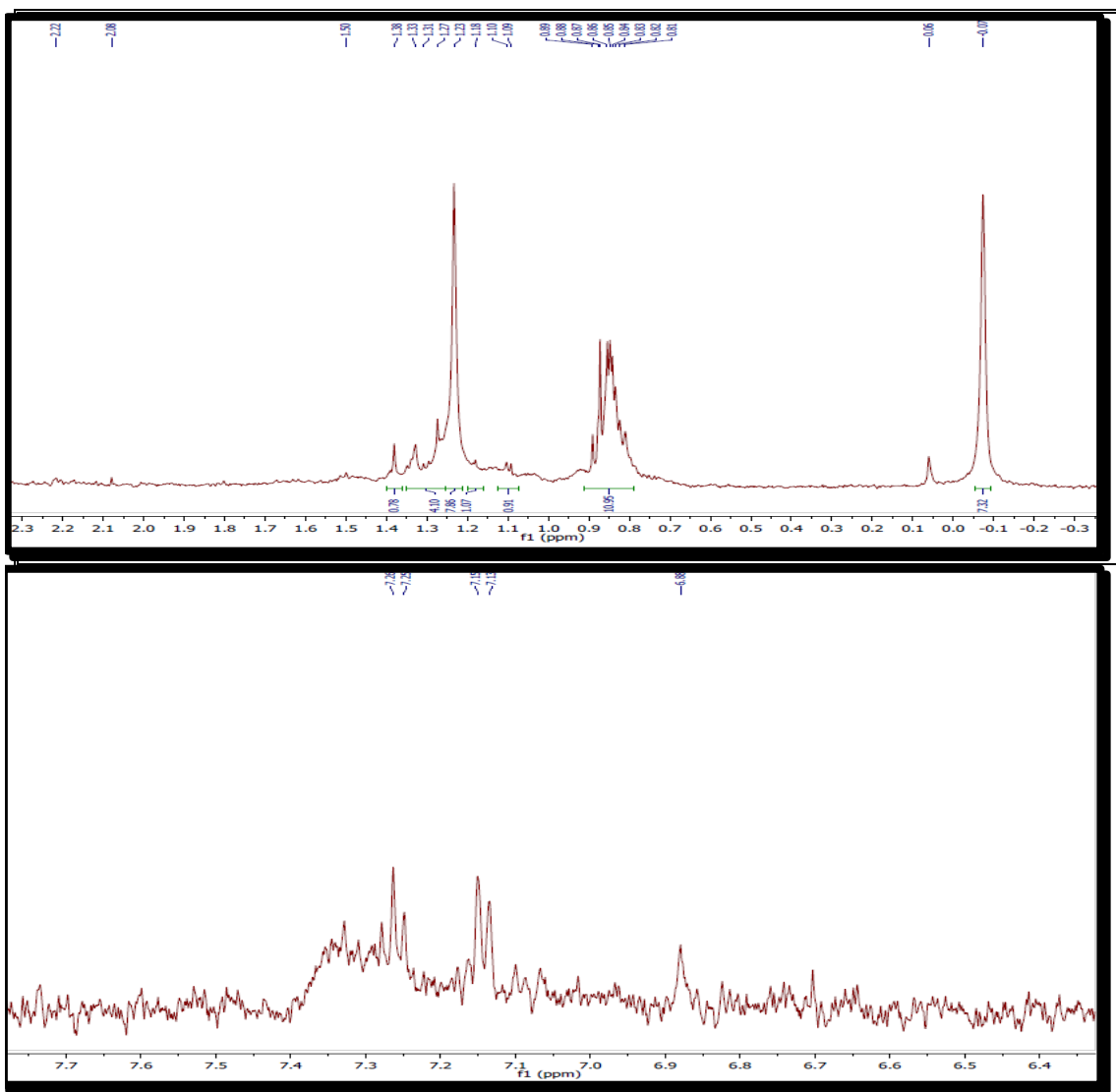


إلى الحلقات الأروماتية من خلال الإزالة الهيدروجينية في حين انخفضت نسبة التعويض على الحلقة الأروماتية إلى (١.٩٥%)<sup>(٩)</sup>.

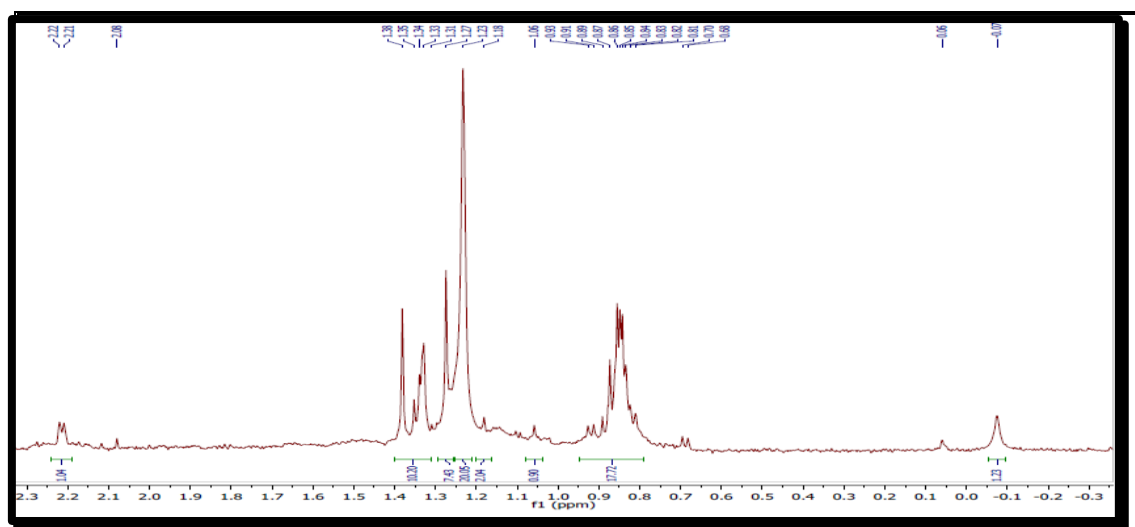
يتبين مما سبق أن الزيولايت المحضر كان له القدرة على حصول تغييرات تركيبية في الهيدروكاربونات المكونة للنفثا من خلال عمليات تحفيز عملية تكوين الحلقات من المركبات البارافينية (المكون الرئيس للنفثا غير المعالجة) وكذلك تحفيز عملية الإزالة الهيدروجينية لتكوين المركبات الأروماتية و إنَّ عملية تطعيم الزيولايت بـكلوريد الروثينيوم قد زادت من القدرة التحفيزية للزيولايت وهو واضح من خلال القيم المبينة في الجدول وبالأخص النموذج (٧) الذي أوضح أيضاً تأثير زيادة زمن التفاعل على زيادة التغييرات التركيبية للمكونات الهيدروكاربونية للنفثا<sup>(١٠)</sup> وكما مبين في الأشكال (١ - ٣).

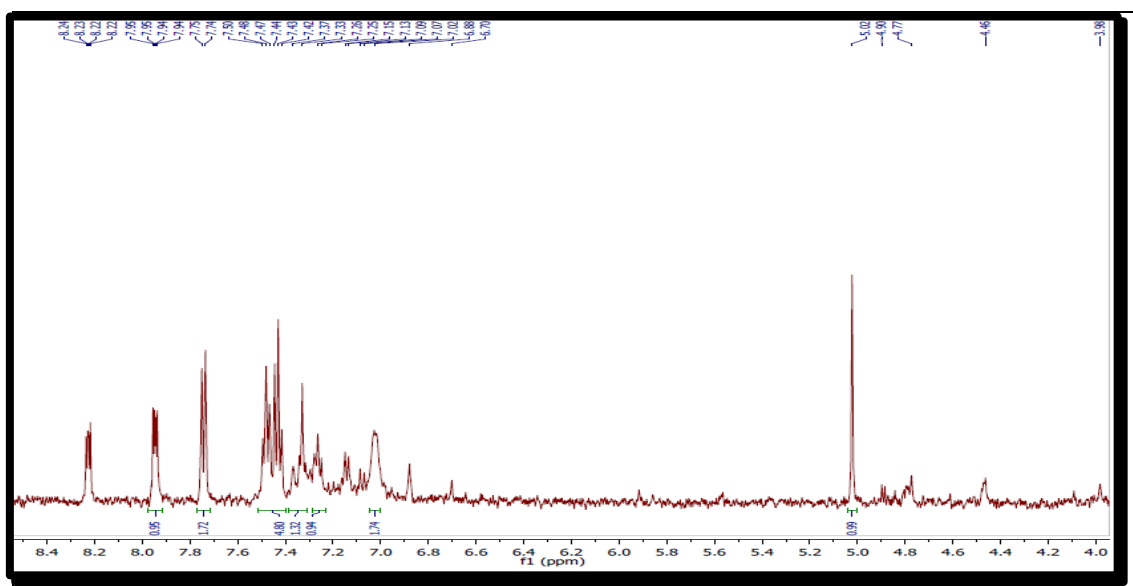


الشكل (١) طيف الرنين النووي المغناطيسي للنموذج (١)



الشكل (٢) طيف الرنين النووي المغناطيسي للنموذج (٥)

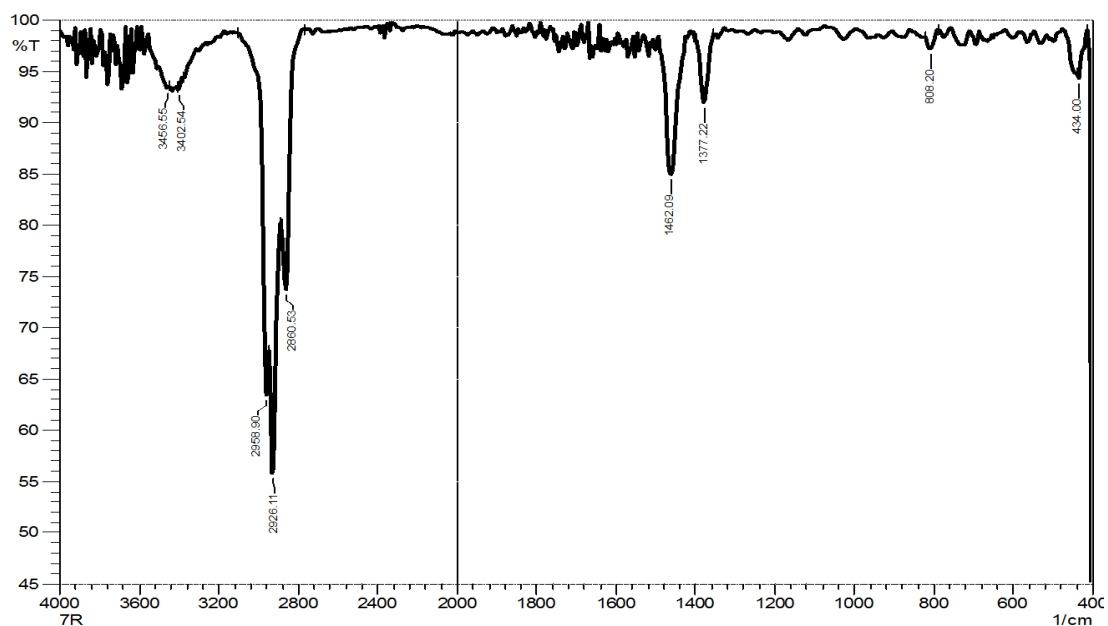




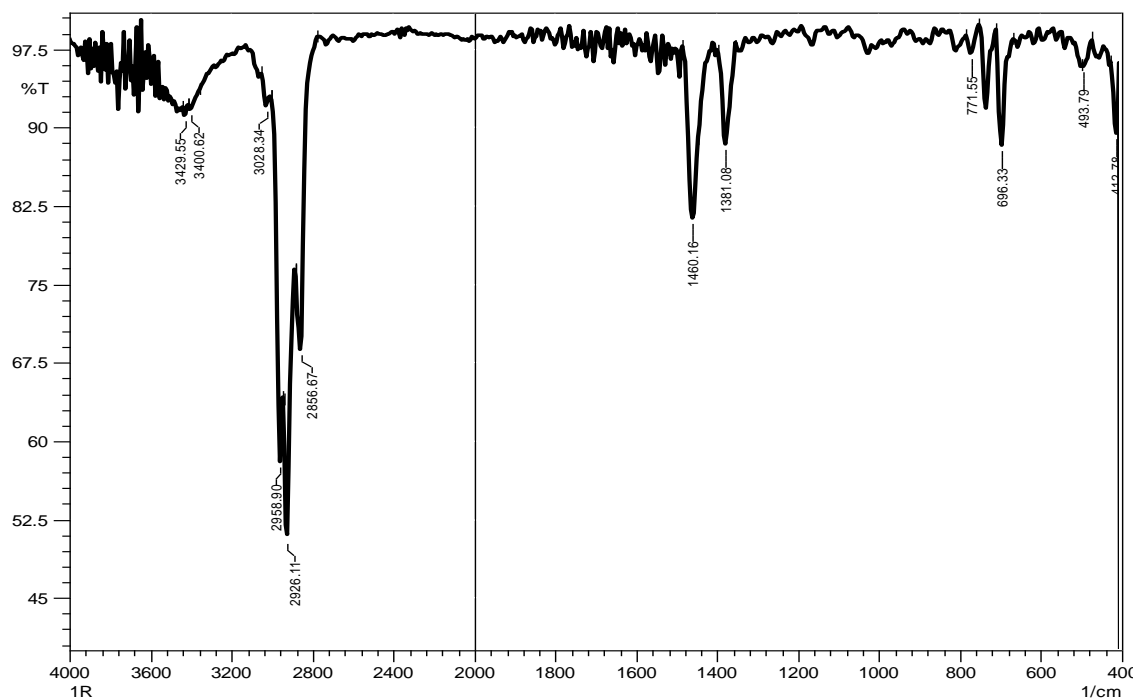
الشكل (٣) طيف الرنين النووي المغناطيسي للنموذج (٧)

## ٢.٢ قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لنماذج النفثا

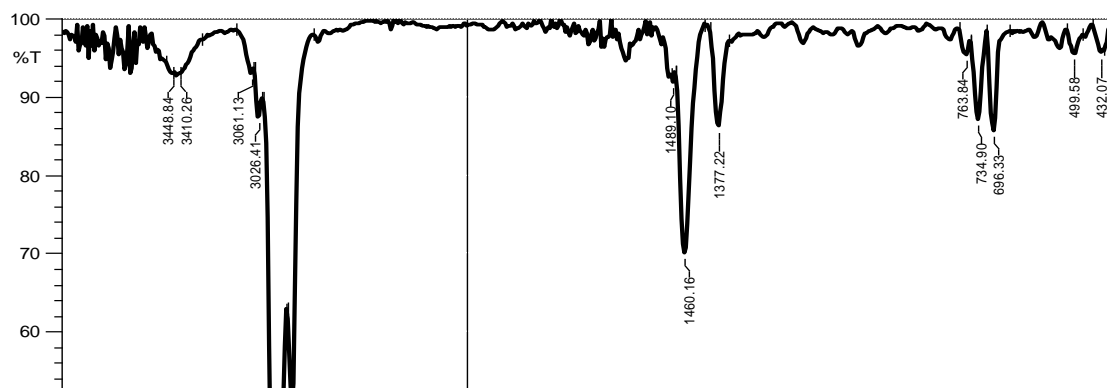
يتم من خلال هذا القياس التعرف على التغير من ناحية زيادة أو نقصان المركبات الهيدروكربونية المكونة للنفثا المعالجة حفازياً تحت ظروف مختلفة ، وقد تبين من خلال قياس طيف (FTIR) أنه متوافق مع ما ظهر من قياس طيف ( $^1\text{HNMR}$ ) وخاصةً فيما يتعلق بالنظام الأروماتي، وقد ظهر ذلك كلياً في جميع النماذج كما هو واضح في الأشكال (٣٠-٢٥) ، إذ لوحظ من خلال زيادة شدة امتصاص هذه المركبات في المنطقة الواقعة (٣١٠٠-٣٠٠٠)  $\text{سم}^{-1}$  وهي المنطقة التي تعزى لتردد مط (Stretching) الأصرة (C-H) الأروماتية ، وكذلك فإن حزم الامتصاص التابعة للنظام الأروماتي في المنطقتين (١٥٠٠، ١٦٥٠)  $\text{سم}^{-1}$  قد ازدادت بشكل واضح وبخاصة في الشكل (٧) ، نفسه وكذلك زيادة حدة النغمات التوافقية التي تعزى إلى المركبات الأروماتية مما يدل أيضاً وبشكل واضح على الزيادة الحاصلة في نسبة هذه المركبات في أثناء عملية الإصلاح التركيبي للنفثا قيد الدراسة ، وكذلك فقد لوحظ زيادة شدة الامتصاصات الواقعة عند (٤٥٥.٢٢)  $\text{سم}^{-1}$  وعند (٤٩٣.٧٩)  $\text{سم}^{-1}$  و (٦٩٦.٣٣)  $\text{سم}^{-1}$  و (٧٣٤.٩٠)  $\text{سم}^{-1}$  و (٧٦٥.٧٧)  $\text{سم}^{-1}$  و (١٠٢٥)  $\text{سم}^{-1}$  و (١١٠٠)  $\text{سم}^{-1}$  وهي تعزى إلى انحناء الأصرة (C-H) الأروماتية ضمن وخارج المستوى ((١١،١٢).



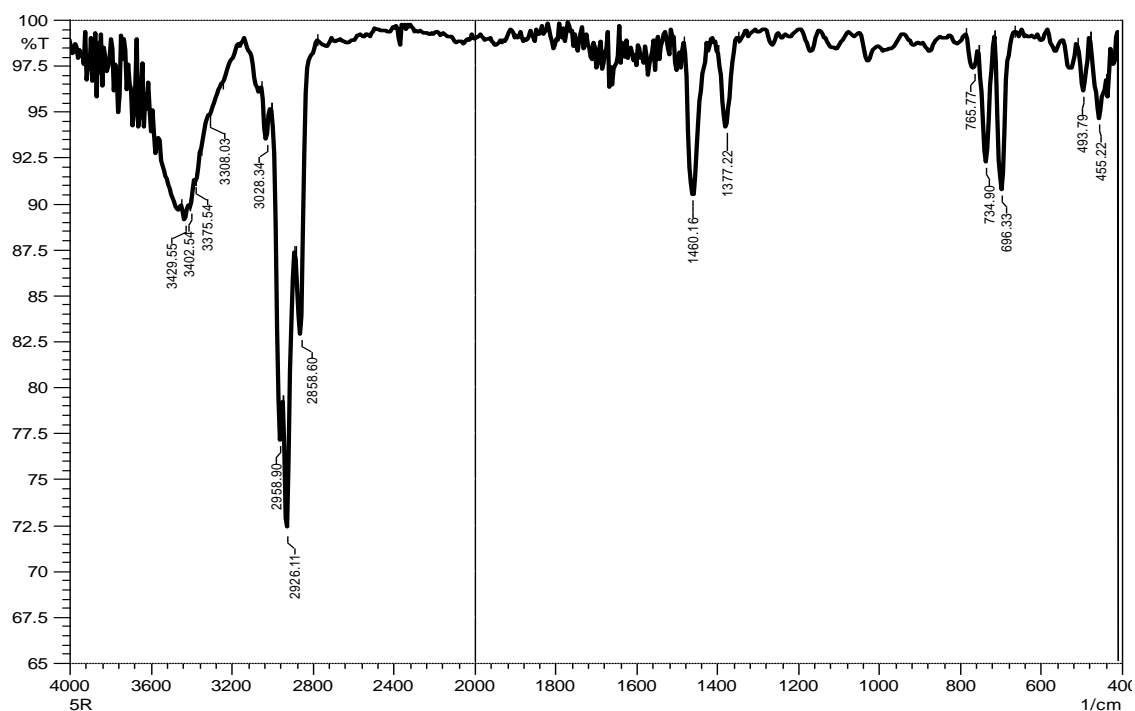
الشكل (٤) طيف الأشعة تحت الحمراء للنفثا غير المعاملة



الشكل (٥) طيف الأشعة تحت الحمراء للنموذج (٢)



الشكل (٦) طيف الأشعة تحت الحمراء للنموذج (٣)



الشكل (٧) طيف الأشعة تحت الحمراء للنموذج (٦)

### ٣.٢ قياس كروماتوغرافيا الغاز

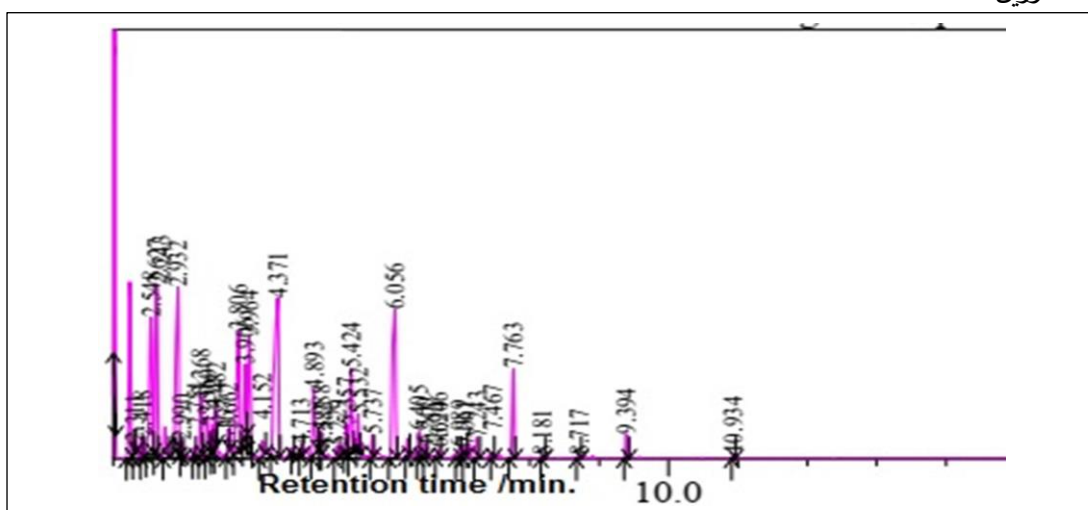
يتم استخدام هذه الطريقة بشكل واسع للتعرف على المكونات الرئيسة للمشتقات النفطية (وبخاصة النفط) من الهيدروكربونات البارافينية والاوليفينية والنفثينية والأروماتية والتي تعرف اختصاراً ب(PONA) للإشارة الى هذه المكونات الأربعة<sup>(١٣,١٤)</sup> وفي هذه الدراسة تم اختيار أحد النماذج وهو النموذج (٧) وهي النفط المعاملة بالحفاز المطعم بكلوريد الروثينيوم بدرجة حرارة

(٣٠٠) م° وزمن التفاعل (٣) ساعات في حين كانت نسبة الحفاز المضافة للتفاعل (٢.٥%) ، وكذلك تم قياس نموذج النفطنا غير المعاملة لمعرفة التغييرات التي حصلت على النموذج (٧) ، ويوضح الجدول (٥) قيم قياس كروماتوغرافيا الغاز للنفثا غير المعاملة والنموذج المعامل.

جدول (٥) قياس كروماتوغرافيا الغاز لنموذج النفطنا غير المعاملة والنموذج (٧)

| Hydrocarbon types | Untreated Naphtha | Treated (Naphtha Sample7) |
|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Paraffins         | ٨٠.٦٧             | ٦٠.٦٤                     |
| Olefins           | ١.٤٩              | ٤.٦٤                      |
| Naphthenes        | ١١.٨٣             | ٦.٨٢                      |
| Aromatics         | ٦.٠١              | ٢٧.٩٠                     |

يتبين من الجدول (٥) أنّ هناك تغييراً واضحاً في التركيب الكيميائي لمكونات النفطنا من خلال تحولها من نوع إلى آخر بعمليات تكوين الحلقات من البارافينات خلال التفاعل يلحقها عملية إزالة هيدروجينية إذ نلاحظ نقصان قيمة المركبات البارافينية والنفتينية مقابل زيادة واضحة في قيمة المركبات الاروماتية التي بلغت أربعة اضعاف ونصف تقريباً، وكذلك لوحظ زيادة في نسبة المركبات الاوليفينية لتصل إلى ثلاثة اضعاف ماكانت عليه في نموذج النفطنا غير المعاملة بسبب عمليات الإزالة الهيدروجينية ، وأظهرت هذه النتائج تقارباً واضحاً مع قياسات طيف الرنين النووي المغناطيسي ويمكن ملاحظة الأشكال (٨ ، ٩) التي توضح قياس كروماتوغرافيا الغاز للنموذجين المذكورين.



الشكل (٨) كروماتوغرافيا الغاز للنموذج غير المعامل



### الشكل (٩) كروماتوغرافيا الغاز للنموذج (٧)

#### الاستنتاجات:

تبين من خلال البحث قدرة الحفاز المستخدم (الزيولايت المطعم وغير المطعم بكلوريد الروثينيوم) على إجراء عملية الاصلاح التركيبي للنفثا قيد البحث من خلال اجراء عمليات تكوين الحلقات من البارافينات المستقيمة وكذلك اجراء عملية الازالة الهيدروجينية لتكوين المركبات الاروماتية التي وصلت نسبتها في افضل النتائج الى (٢٩.١٣ %).

#### المصادر

1. Parkash,S., (2010), "**Petroleum Fuels Manufacturing Handbook**", McGraw-Hill Companies, Inc.,pp.3,13.
2. Coker, A.K., (2018), "**Petroleum refining Design and Application Handbook**", John Wiley and Sons Publication, p.p. 25-27.
3. Antos, G.J. and Aitani, A.M., (2004),"**Catalytic Naptha Reforming**" , (2<sup>nd</sup> ed.), Marcel Dekker, Inc., p.1-105.



4. Waddams, A.L., (1971), "**Chemical From Petroleum**" , 4<sup>th</sup> ed., John Murray Ltd., London, pp. 31-33,250-261.
5. Satterfield, C.N., (1980), "**Heterogeneous Catalysis in Practice**", McGraw-Hill Company, New York, pp. 164-173, 266-267.
6. Soltanali, S., Mohaddecy, S., Mashayekhi, M., and Rashidzadeh, M., (2020), " catalytic upgrading of heavy naphtha to gasoline : simultaneous operation of reforming and desulfurization in the absence of hydrogen", **Journal of environmental chemical Engineering** , Vol. (8), ISS 6.
7. Alipour, S., (2016)," Recent advances in naphtha catalytic Cracking by nano ZSM-5 : A review", **Chinese Journal of Catalysis**, Volume 37, Issue 5 , p.p. 671-680.
8. Burger, J.L Widegren, J. A., Lovestead, T. M. and Bruno, T.J., (2015), "<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Analysis of Gas Turbine Fuels AS Applied to The Advanced Distillation Curve Method", **Energy Fuels Journal**, Vol. (29), p.p. 4874-4885.
9. Misbah, H., Farhat, M. and. Arab, M., (1989), "**Structural Characterization of Saudi Arabian Extra Dight and Light Crude By <sup>1</sup>HNMR and <sup>13</sup>CNMR Spectroscopy**", *Fuel* , Vol. ( 68), No.(6), p.p. 801-803.
10. Elbaz, A.M., Gani, A., Hourani, N., Emwas, A.H. Sarathy, S.M. and Roberts, W. L., (2015), "**TG / DTG, FT - ICR Mass Spectrometry, and NMR Spectroscopy Study of Heavy Fuel Oil**", *Energy Fuels*, Vol. (29), No. (12), p.p. 7825 – 7835.
11. Larkin, P., (2011), "**Infrared and Raman Spectroscopy : Principle and Spectral Interpretation**", Elsevier Inc. Publisher p.p. 79-81
12. Thompson, J.M., (2018), "**Infrared Spectroscopy**", Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., p.p. 70 - 75.





13. Bonfim , R.R., Alves M.I.R., and Filho, N.R.A., (2012) ,"**Fast HRGC Method for Quantitative Determination of Benzenes in Gasoline**" , Fuel Jor. , Vol.( 99) , p.p. 165 – 169 .
14. Warren , V. , (2017) , "**Gas Chromatography : Analysis Method and Practice**" , Nova Science Publisher , p.p. 2 , 6-9 .