

التفكك الحفزي الهيدروجيني للأوكتان على حفاز الكوبالت المحمل على الألومينا

الدكتورة سميرة سليمان*

(تاريخ الإيداع 13 / 5 / 2012. قُبل للنشر في 19 / 7 / 2012)

□ ملخص □

قمنّا في هذا البحث بدراسة التفكك الحفزي الهيدروجيني للأوكتان على حفاز الكوبالت المحمل على الألومينا. أجريت الدراسة عند الدرجة 200°C لما لذلك من أهمية في تفاعل فيشر-ترويش لاصطناع الميثان. بينت الدراسة أن تفكك الأوكتان (قطع الرابطة C-C) يحدث على أطراف السلسلة لإنتاج الميثان، بينما يكون التفكك في وسط السلسلة ضعيفاً أو مهملاً. تكون سرعة التفاعل خطية عند الضغوط المنخفضة للأوكتان ثم تتغير السرعة بشكل طفيف وهذا يؤكد تغير مرتبة التفاعل، وحيث إن سرعة التفاعل تصل إلى نهاية عظمى ثم تتناقص عند النسب العالية هيدروكربون/هيدروجين. تتناسب انتقائية تشكل الميثان مع تدفق الهيدروجين، وتتناقص بشكل عام انتقائية الهيدروكربونات الناتجة بازدياد نسبة التحول الكلي للأوكتان.

الكلمات المفتاحية: التفكك الحفزي الهيدروجيني، كوبالت، ألومينا، أوكتان

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Catalytic Hydrogenolysis of Octane over Cobalt Catalyst Supporting Alumina

Dr. Samira Solieman*

(Received 13 / 5 / 2012. Accepted 19 / 7 / 2012)

□ ABSTRACT □

The process of Hydrogenolysis of octane over the cobalt catalysts supported on alumina has been studied. The catalytic reaction was carried at 200°C because the important of the Fischer-Tropsch reaction for methane synthesis. This study showed the splitting of C-C bond in octane occurs in the end of the hydrocarbon chain to produce methane, therefore the splitting in the middle of the chain is unless. We note the rate of the reaction was liner at low pressure of octane and then it was changed, and this indicate to changing of the order of the reaction. The rate of the reaction reaches the maximum and then decreases at high ratio of hydrocarbon/hydrogen. The selectivity of methane decreased when the flue of hydrogen increased, and the selectivity of produced hydrocarbon was decreased when the total ratio transforming of the reaction increasing.

Keywords: Hydrogenolysis, Cobalt, alumina, octane

* Associate professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

لقد بين Sinfelt [7] أن تحول الهيدروكربونات ذات السلسلة الأقل من الأوكتان مثل الإيثان والهكسان بوجود حفاز الكوبالت ضمن شروط محددة من الحرارة والتدفق يكون موجهاً لإنتاج هيدروكربونات معينة مماثل لتفاعل فيشر-ترويش.

أهمية البحث وأهدافه:

تتم أهمية هذا العمل من خلال تحضير حفاز الكوبالت على حامل من الألومينا ويهدف إلى استخدام الحفاز المحضّر في تفاعلات التكسير الهيدروجيني للأوكتان.

طرائق البحث ومواده:

استخدمنا في هذا البحث حفاز الكوبالت المحمل على الألومينا بطريقة النقع (التشريب).

أ- تحضير الحفاز:

يحلّ 17.37g من نترات الكوبالت $\text{Co(NO}_3)_2$ (BDH) بأقل كمية من الماء المقطر ثم يضاف 46.5g من الألومينا التجاري (alumina oxide Degussa AG GBAC) ثم يحرك المزيج مع التسخين عند الدرجة 80°C حتى تبخر السائل بالكامل ، ثم يجفف الناتج عند الدرجة 110°C ، ومن ثم يكلس عند الدرجة 400°C لمدة خمس ساعات للحصول على الطور الأكسيدي للكوبالت على الألومينا $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

تم إرجاع الحفاز الناتج عن تيار من الهيدروجين في مفاعل أنبوبي عند الدرجة 500°C خلال زمن ست ساعات وكانت نسبة الكوبالت المحملة 5.2% وقد تم تحديدها من خلال القياسات المغناطيسية.

ب- امتزاز أول أكسيد الكربون:

استخدمت هذه الدراسة لتحديد الخواص السطحية للحفاز المحضّر من خلال التعرّف إلى طبيعة المراكز الامتزازية على سطح الحفاز وذلك من خلال تعيين الكمية الكلية الممتزة من CO عند ضغوط مختلفة من الغاز المتدفق [5].

ج- التفكك الحفزي الهيدروجيني للأوكتان وتحديد فعالية الحفاز:

أجريت الدراسة خلال أزمنة تماس مختلفة للأوكتان مع الحفاز المحضّر بتابعية الضغط الجزئي للأوكتان، الذي يهدف لتوضيح دور الحفاز في تفاعل اصطناع فيشر-ترويش، وبما أن هذا التفاعل بطيء نسبياً فقد تم اختيار تدفق الهيدروكربون بشكل ضعيف بالإضافة إلى تدفق الهيدروجين الذي تم اختياره وفقاً لنتائج تفاعل فيشر-ترويش المرجعية [8] .

أجري التفاعل الحفزي لتفكك الأوكتان بوجود الهيدروجين في مفاعل أنبوبي من الكوارتز بسريّر ثابت، بقطر 1cm ويحوي حاجزاً متقبلاً. وضعت طبقة من الزجاج الناعم فوق الحاجز ومن ثم وضعت العينة وتمت تغطيتها بطبقة من الزجاج. سخن المفاعل في فرن حراري مبرمج عند درجة حرارة التفاعل بوجود تيار من غاز الآزوت لمدة ساعتين وذلك قبل إجراء التفاعل.

واستخدمت مضخة لنقل الأوكتان من الوعاء الموجود فيه ثم مزجه مع الهيدروجين وأدخل هذا المزيج إلى المفاعل الحاوي على الحفاز المحضّر.

تمت دراسة التفاعل عند درجة الحرارة 200°C وبعد حدوث التفاعل وخروج النواتج التي تم الحفاظ عليها في الحالة الغازية بتسخينها عند درجة الحرارة 140°C وتم حقنها في جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC من نوع Shimadzo 8A باستخدام كاشف تشرد اللهب ويحتوي على عمود كروماتوغرافي بقطر $1/8$ بطول 3m من نوع squalanne (10% xOB 0.75) ويسمح بفصل الهيدروكربونات المختلفة من C_1 - C_8 وحيث درجة حرارة العمود في الفرن 75 - 90°C وحرارة الحاقن 120 - 185°C وكان تدفق الغازات في الجهاز كالتالي:

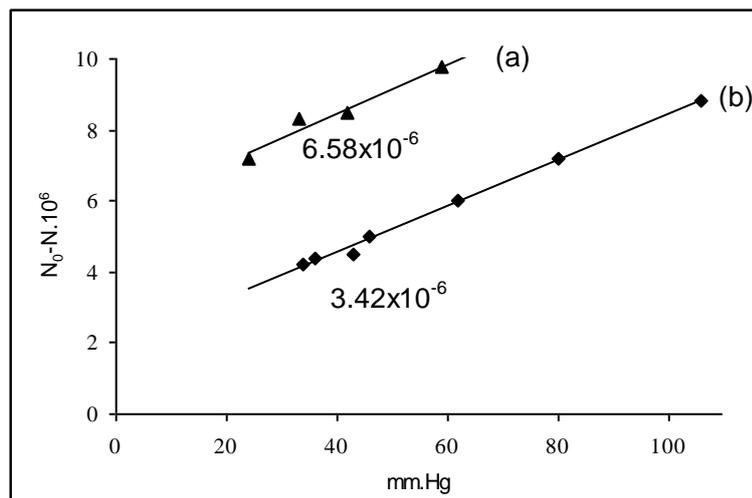
H_2 - 35ml/min ; N_2 -20ml/min ; air-300-400ml/min وكانت كمية الحفاز المستخدمة $(\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ مساوية 20g وتم تغيير تدفق الهيدروجين عند مزجه مع الأوكتان كالتالي:

. 500, 1000 ml/h

النتائج والمناقشة:

أ- امتزاز أول أكسيد الكربون:

تسمح دراسة امتزاز CO بتحديد الكمية الكلية الممتزة على الحفاز بعد إرجاعه وذلك عند شروط مختلفة وتعبر الكمية الممتزة عن كمية المراكز الأساسية الموجودة على سطح الحفاز. يبين الشكل (1) تغير عدد مولات CO الممتزة بتابعة الضغط، ويظهر من هذا الشكل أنه عند الضغوط المنخفضة لـ CO يكون الامتزاز فيزيائياً كما يبين المنحني b، وبازدياد ضغط CO يبدأ الامتزاز الكيميائي بالإضافة إلى الامتزاز الفيزيائي المنحني a ، ومن تمديد الخط المستقيم لمنحني الامتزاز وتقاطعه مع المحور العمودي يمكن استقراء قيمة الامتزاز عند $P_{\text{CO}}=0$ ويبلغ الامتزاز الفيزيائي القيمة 3.42×10^{-6} mol وقيمة الامتزاز الفيزيوي- كيميائي 6.58×10^{-6} mol وبالتالي تكون كمية CO الممتزة كيميائياً على الحفاز مساوية 3.16×10^{-6} mol . لكوننا استخدمنا 0.5g من الحفاز فإن كمية CO الممتزة على الكوبالت المعدني تساوي 1.215×10^{-4} mol/g



الشكل(1) : تغير عدد مولات CO الممتزة بتابعة ضغط الغاز

a - الامتزاز الفيزيوي- كيميائي

b - الامتزاز الفيزيائي

الجدول (1) : قيم المتحولات المستخدمة والنتيجة

| T °C | Q ml/h | F gr/h | Q.10 ² mol/h | F.10 ³ mol/L | D _i =F+Q mol/h | m/F gr.mol ⁻¹ .h | m/D _i gr.mol ⁻¹ .h | 1/D _i mol ⁻¹ .h | P _{C8} =FP /D _i | TTG % | V _{C8} =TTG .F.10 ³ mol.h ⁻¹ | 1/v _{C8} |
|---------|-----------|-----------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|--|--|----------|---|-------------------|
| 200 | 200 | 0.173 | 0.818 | 1.518 | 0.0097 | 1017.3 | 157.320 | 103.093 | 0.1556 | 0.4 | 0.607 | 1647.417 |
| | | 0.270 | | 2.368 | 0.0106 | 635.8 | 143.962 | 94.340 | 0.2234 | 0.5 | 1.184 | 844.595 |
| | | 0.376 | | 3.398 | 0.0116 | 462.4 | 131.552 | 86.207 | 0.2929 | 0.7 | 2.379 | 420.345 |
| | | 0.445 | | 3.904 | 0.0121 | 391.3 | 126.146 | 82.645 | 0.3226 | 0.1 | 0.390 | 2569.103 |
| 200 | 500 | 0.173 | 2.045 | 1.518 | 0.0219 | 1017.3 | 69.680 | 45.662 | 0.0693 | 5.3 | 8.045 | 124.301 |
| | | 0.270 | | 2.368 | 0.0228 | 635.8 | 66.930 | 43.860 | 0.1039 | 1.7 | 4.026 | 248.386 |
| | | 0.376 | | 3.398 | 0.0238 | 462.4 | 64.118 | 42.017 | 0.1428 | 0.5 | 1.699 | 588.582 |
| | | 0.445 | | 3.904 | 0.0244 | 391.3 | 62.541 | 40.984 | 0.1600 | 0.3 | 1.71 | 853.971 |
| 200 | 1000 | 0.173 | 4.090 | 1.518 | 0.0424 | 1017.3 | 35.991 | 23.585 | 0.0358 | 2.6 | 3.947 | 253.357 |
| | | 0.270 | | 2.368 | 0.0433 | 635.8 | 35.243 | 23.095 | 0.0547 | 2.4 | 5.683 | 175.963 |
| | | 0.376 | | 3.398 | 0.0443 | 462.4 | 34.447 | 22.573 | 0.0767 | 3.1 | 10.534 | 94.931 |
| | | 0.445 | | 3.904 | 0.0448 | 391.3 | 34.062 | 22.321 | 0.0871 | 0.9 | 3.514 | 284.576 |

كثافة الأوكتان 0.702

Q – تدفق الهيدروجين

F – تدفق الهيدروكربون

P – الضغط الكلي 1 atm.

m – كتلة الكوبالت المعدني في 20g من الحفاز تساوي 1.04g

TTG – معدل التحول الكلي %

V – سرعة التحول mol/h

T – درجة الحرارة (مئوية)

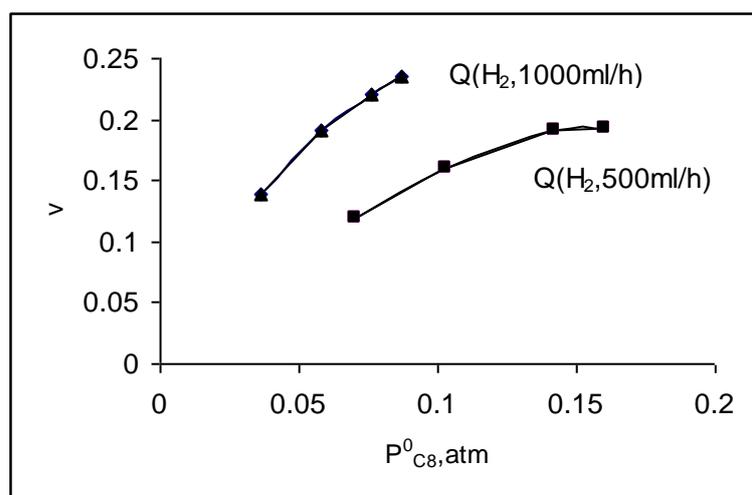
D_i=Q+F التدفق الكليP_{C8}⁰ – الضغط الجزئي للأوكتان

ب- تفكك الأوكتان الحفزي بوجود الهيدروجين:

• تحديد فعالية الحفاز

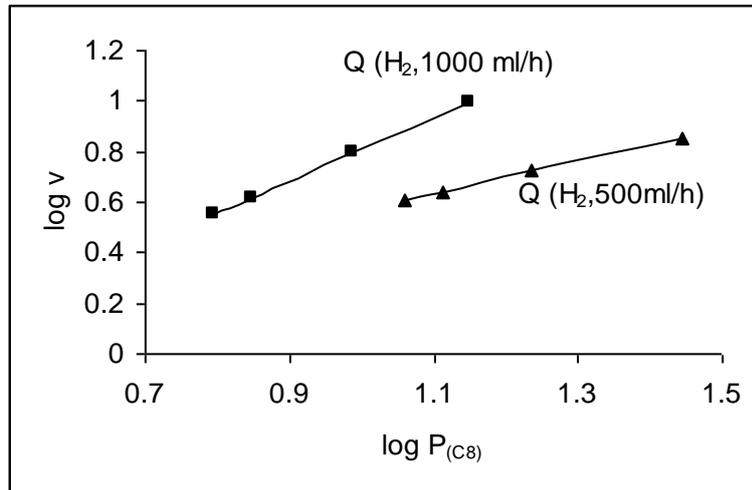
يبين الشكل (2) تغير السرعة الكلية للتفاعل (كمية الأوكتان المتحول/ساعة) بتابعة الضغط الجزئي

للبيروكربون عند الدرجة 200°C .



الشكل (2) : تغير السرعة الكلية للتفاعل بتابعة الضغط الجزئي للبيروكربون

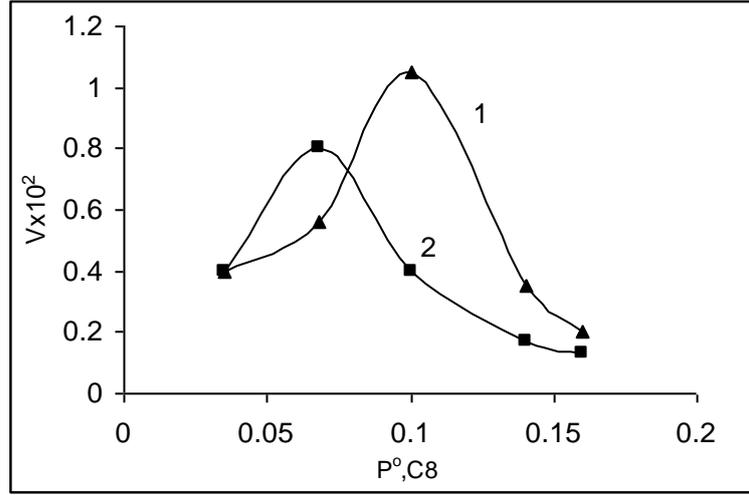
نلاحظ من الشكل (2) أن سرعة التفاعل تكون خطية عند الضغوط المنخفضة ثم يصبح التغير طفيفاً، ويمكن بالتالي الاستنتاج أن مرتبة التفاعل متغيرة. ولتوضيح ذلك نرسم تغيرات $\log v$ بتابعية $\log P$ من خلال علاقة فريندليش $v = k p^n$ كما في الشكل (3) ومن خلال حساب ميل المستقيمات الناتجة يتبين أن مرتبة التفاعل الظاهرية ~ 0.7 .



الشكل (3) : علاقة تغير $\text{Log} v = f(\text{Log} p)$ لتحديد مرتبة التفاعل

وتكون سرعة تفاعل تشكل الهيدروكربونات المختلفة الناتجة وفق شروط التفاعل عند الدرجة 200°C في مجال التدفق $0.1-0.2 \text{ mol.h}^{-1}/\text{gCo}$ كما يظهر في السطرين (3)، (4) من الجدول (1) أكبر من سرعة تشكل الهيدروكربونات وفق تفاعل فيشر-ترويش، البالغة $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}/\text{gCo}$ [4].

نلاحظ من الشكل (4) أن سرعة التفاعل عند الدرجة 200°C تصل إلى نهاية عظمى عند قيمة الضغط الجزئي للهيدروكربون 0.075 atm . عند قيم مختلفة لتدفق الهيدروجين، وتكون قيمة السرعة عند النهاية العظمى $8 \times 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}/\text{gCo}$ وهي أكبر بأربع مرات من سرعة تفاعل فيشر-ترويش عند درجة الحرارة نفسها. يمكن أن يفسر التناقص الحاد في قيمة السرعة بعد النهاية العظمى بالتناقص السريع لفعالية الحفاز عند نسب عالية هيدروكربون/هيدروجين القريبة من النسب الستوكيومترية.

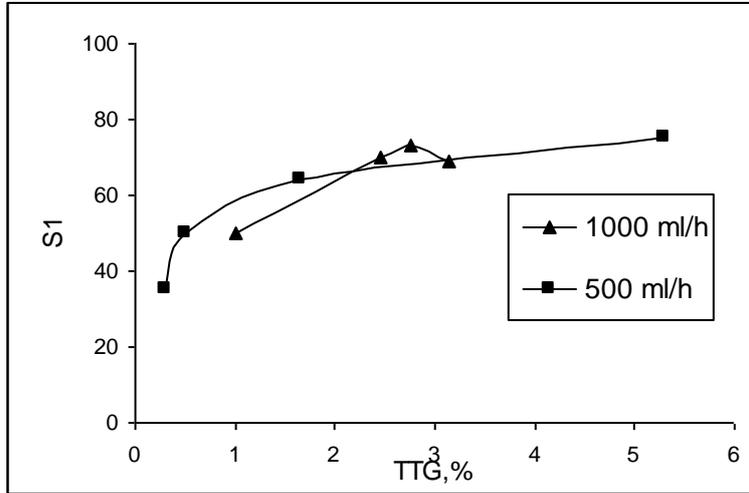


الشكل (4): تغيير سرعة التحول بتابعة الضغط الجزئي للهيدروكربون عند الدرجة 200°C عند قيم مختلفة لتدفق الهيدروجين

1- التدفق 1000 ml.h^{-1} ، 2- التدفق 500 ml.h^{-1}

* الانتقائية:

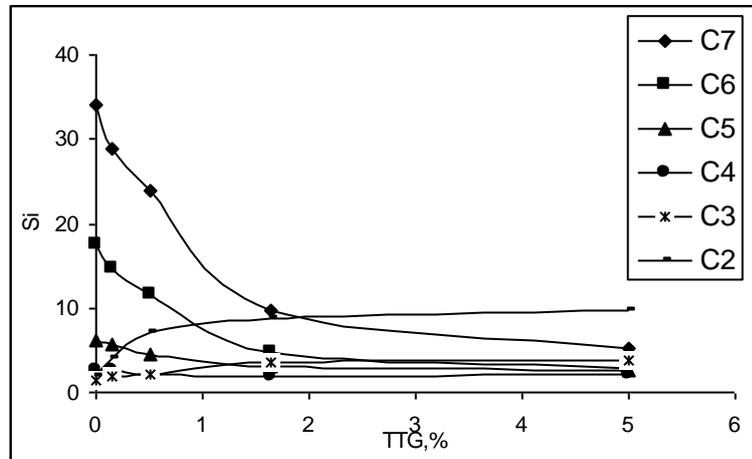
يبين الشكل (5) انتقائية تدفق الميثان بتابعة التحول الكلي للأوكتان عند الدرجة 200°C وتدفق الهيدروجين 1000 ml/h و 500 ml/h .



الشكل (5): انتقائية تشكل الميثان عند الدرجة 200°C عند قيمتي تدفق للهيدروجين

نلاحظ ازدياد تشكل الميثان بشكل عام عند تغيير تدفق الهيدروجين ، وتكون الانتقائية (في بداية التحول) ما يقارب 35% ثم تزداد بشكل واضح بازدياد نسبة التحول الكلية للأوكتان وتصل إلى ما يقارب 75% . نلاحظ تأثير تدفق الهيدروجين في الانتقائية إذ عند القيمة 500 ml/h يكون ازدياد الانتقائية أكبر منه عند التدفق 1000 ml/h ، وذلك عند القيم الدنيا للتحول الكلي.

يبين الشكل (6) انتقائية الهيدروكربونات الناتجة عدا الميثان C2-C7 عند الدرجة 200°C وتدفق الهيدروجين 500ml/h .



الشكل (6) : تغير انتقائية الهيدروكربونات الناتجة بتابعية التحول الكلي للأوكتان

تتناقص بشكل عام انتقائية الهيدروكربونات الناتجة بازياد نسبة التحول الكلي للأوكتان، وتكون القيمة أعلى بالنسبة إلى الهيثان والهكسان حيث تصل الانتقائية إلى 35% و 17% على الترتيب عند القيم الدنيا للتحول الكلي للأوكتان ثم تتناقص الانتقائية بشكل كبير بازياد نسبة التحول الكلية، بينما نلاحظ أن انتقائية كل من الإيثان والبروبان تكون ضعيفة في بداية التحول 4%~ و 2%~ على الترتيب ثم تزداد بشكل واضح مع ازدياد نسبة تحول الأوكتان ولكن تبقى قيمتها أقل بكثير من قيم انتقائية الميثان.

تظهر النتائج التي حصلنا عليها أن قطع الروابط C-C في الأوكتان يحصل بطريقة انتقائية على أطراف السلسلة في الهيدروكربون المستخدم (الأوكتان) ويؤدي ذلك إلى تناقص متتابع في طول السلسلة بعد تشكل جزيء الميثان خلال كل مرحلة من مراحل التحول.

إن النتائج التي حصلنا عليها ضمن الشروط القريبة من شروط تفاعل فيشر-ترويش مشابهة للنتائج التي حصل عليها كل من [7] Sinfelt و [4] Leclercq و [3] Chen-shi على الرغم من اختلاف الشروط.

لقد كانت فعالية تحول الأوكتان على حفاز Co/Al_2O_3 خلال الشروط التي عملنا عندها وعند الدرجة 200°C مساوية $6 \times 10^{-3} mol/h$ لكل غرام من الحفاز المعدني وهي قريبة من القيمة التي حصل عليها Leclercq, Sinfelt $5.1 \times 10^{-3} mol/h$ على حفاز Co/SiO_2 لكل غرام من الحفاز المعدني عند الدرجة 205°C ، بالإضافة إلى أن مرتبة التفاعل التي حصلنا عليها 0.7 عند الدرجة 200°C قريبة من مرتبة التفاعل التي حصل عليها Garten 0.6 على حفاز Co/TiO_2 عند الدرجة 219°C [9] .

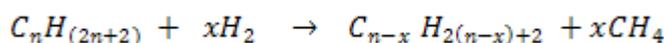
تبين النتائج أن قطع الروابط C-C يتم على أطراف السلسلة ويتشكل الميثان بشكل أساسي، حيث يمكن القول إن التحول بوجود الهيدروجين يتم في كل مرحلة بتشكيل الميثان من أطراف السلسلة وتستمر هذه العملية بشكل متتابع حتى التحول الكلي بينما تكون عملية الانقطاع ضعيفة أو مهملة في وسط السلسلة.

الجدول (2) : انتقائية الهيدروكربونات الناتجة عند الدرجة 200°C

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 |
|----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TTG = 0 | 0.36 | 0.02 | 0.015 | 0.025 | 0.062 | 0.175 | 0.34 |
| TTG = 5, % | 0.74 | 0.096 | 0.037 | 0.021 | 0.025 | 0.029 | 0.052 |
| CH ₄ .10 ³ | -- | 10.6 | 5.45 | 6.9 | 13.7 | 29.2 | 54 |

تم تعيين القيم في الجدول (2) من الاستقراء لقيم الانتقائية عند قيمتي TTG = 0 و TTG = 5 من الشكلين (5) و (6) .

ولكون الميثان يتشكل في كل مرحلة من مراحل قطع السلسلة على الأطراف فإن المعادلة العامة للتحويل تكون على الشكل:



وإذا حسبنا كمية الميثان المتشكلة بحسب التفاعل السابق وبالاعتماد على الانتقائيات الابتدائية لكل هيدروكربون الواردة في الجدول (2) نجد أن هذه الكمية أقل من الانتقائية الابتدائية للميثان، ويبين السطر الأخير في الجدول (2) قيم كمية الميثان المتشكلة.

تبين هذه النتائج سيطرة الطريق (2) في المخطط التفاعلي (1) الذي يقود إلى تشكل الميثان المتتابع باستخدام الهيدروجين على الحفاز المستخدم، وهذا يتوافق مع نتائج تحول الهكسان على الحفاز Co/SiO₂ [3] .

بينت هذه الدراسة أن حركية تحول الهيدروكربون باستخدام الهيدروجين على حفازات مختلفة تكون متشابهة ومستقلة عن طبيعة الهيدروكربون المستخدم، ويمكن متابعة هذه الدراسة على هيدروكربونات أخرى ومن الممكن أن تسمح هذه التفاعلات بفهم الآلية ضمن المخطط الحركي لتفاعل فيشر-ترويش.

وجدنا من خلال النتائج أن هذا التحول يقود إلى التشكل الأولي للميثان المترافق مع الهيدروكربون بدرجة أقل من الهيدروكربون في المرحلة السابقة من خلال التحول الجاري نتيجة قطع الرابطة C-C الطرفية. يمكن لاحقاً إجراء دراسات تأثير بنية حامل الحفاز في فعالية التفاعل وانتقائيته.

الاستنتاجات والتوصيات:

- * بينت الدراسة أن امتزاز أول أكسيد الكربون على الحفاز المحضر يكون فيزيائياً وكيميائياً.
- * أظهرت الدراسة أن مرتبة التفاعل متغيرة خلال التفاعل.
- * لاحظنا أن سرعة التفاعل عند الدرجة 200°C تصل إلى نهاية عظمى مع اختلاف تدفق الهيدروجين.
- * تزداد انتقائية تشكل الميثان بازدياد نسبة التحول الكلية للهيدروكربون.
- * تتناقص انتقائية الهيدروكربونات الناتجة عدا الميثان بازدياد نسبة التحول الكلية.
- * يقود تفاعل التفكك الهيدروجيني للأوكتان على حفاز الكوبالت إلى التشكل الأولي للميثان بشكل أساسي، وبدرجة أقل للهيدروكربونات الأعلى.
- * يترافق التفاعل المدروس بقطع الرابطة C-C الطرفية.
- * يمكن حسبنا هذا التفاعل موافقاً لتفاعل فيشر-ترويش على حفاز الكوبالت عند الدرجة 200°C
- * نوصي بتطبيق هذه الدراسة باستخدام هيدروكربونات أخرى.
- * يمكن لاحقاً دراسة تأثير البنية النسيجية للحامل في الفعالية والانتقائية لهذا التفاعل.

المراجع:

- [1]. CHIMENTAO R.J; VALENCA G.P et.al. *Hydrogenolysis of methylcyclopentane over bimetallic Ir-Au/Al₂O₃*. Applied Surface Sci.,v.253, iss.13, 2007, 5888-5893.
- [2]. DAYSI, J.; ROJAS MARCAN. *Etude de la therodecomposition de Fe₃(CO)₁₂ adsorb sur silice*. These Lyon I, annee, n^o 84-48.
- [3]. CHEN-SHI HUANG; HOSSEIN A DABBAGH; BURTRAN HDAVIS. *Fischer-Tropsch synthesis: A measure of the contribution of hydrogenolysis using a doubly promoted iron catalyst in a continuous stirred tank reactor*. Applied catalysis, V.73, iss. 2, 1999, 237-248.
- [4]. LECLERCQ G; PEYRVOI M et KARROUA M. Entropie, N^o 113-114,1983,90-100.
- [5]. LECLERQ G; LECLERQ L; MAUREL R. *Hydrogeolysis of saturated hydrocarbons: III. Selectivity in hydrogenolysis of various aliphatic hydrocarbons on platinum/alumina*. J. of Catalysis, V. 50, iss.1, 1977, 87-97.
- [6]. VANHOVE D; ZHANG ZHU YONG; MAKAMBO L et BLNCHARD M. *Hydrocarbon selectivity in Fischer- Tropsch synthesis in relation to textural properties of supported cobalt catalysts*. Appl. Catal. V.9,iss.3, 1984, 327-342
- [7]. SINFELT J.H. *Kinetics of ethane hydrogenolysis*. J.of Catalysis, V.27, 1972, 468-471.
- [8]. REVEL R.C; BARTHOLOMEW C.H. *The stoichiometries of H₂ and CO adsorption on cobalt: Effects of support and preparation*. J. of Catalysis, V.85, iss.1, 1984, 63-77.
- [9]. KO E.I; GARTEN R.L. *Ethane hydrogenolysis studies of TiO₂-supported group VIII metal catalysts*. J. of Catalysis, V. 68, iss.1,1981,233-236.