الصخور المحلية الغنية بمعدن الالونايت ، مجال التطبيق في حفازات الاكسدة الغير متجانسة كعامل سند

رجب عواد بكر
قسم الكيمياء/ كلية التربية/ جامعة الموصل
موصل/ العراق

(NJC)

(تاريخ الاستلام 10 / 11 /2004) **(تاريخ القبول 22/ 6 /2005)**

الخلاصة

تمت دراسة استخدام الصخور الطبيعية المحلية الحاوية على معدن الالونايت كمادة ساندة في عملية تحويل مادة الاكرولين الى حامض الاكريليك فوق برموثات الموليبدنيوم كعامل مساعد حيث تـم الحـصول على فعالية عالية في هذه التقنية مقارنة مع مامدون سابقا ، واستخدمت في هذه الدراسة تقنية طيف الاشـعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي لتشخيص المواد الناتجة كما استخدمت تقنيات حيود الاشـعة السينية والتحليل الحراري الوزني في دراسة عملية اختزال واعـادة اكـسدة العامـل المـساعد برموثـات الموليبدنيوم.

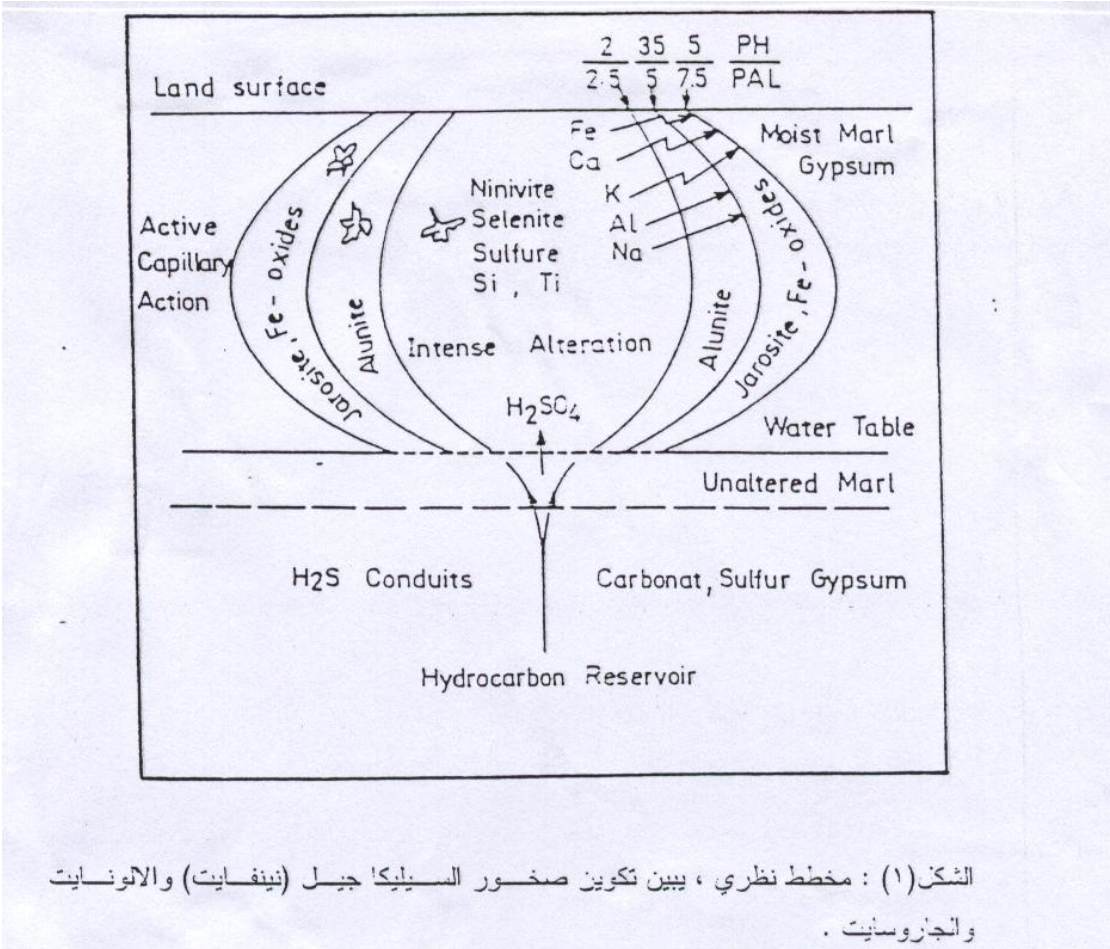
Abstract

Local alunite-bearing rocks have been employed as supporting materials in heterogeneous oxidation of acrolein to acrylic acid over bismuth molybdate catalyst . The applied technique has a great activity compared with the previous studies. Infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance were performed to identify the final products. Powder x-ray diffraction and thermogravemetric analysis were used to study the reduction and reoxidation processes of the catalyest.

المقدمة

لقد استخدمت العوامل المساعدة والتـي هي على شكل مواد مازة في تـصفية المـشتقات النفطية وذلك لازالة المركبات الهيدروكاربونيـة التي فيها نسبة قليلة مـن الهيـدروجين مقارنـة بالكاربون منذ فترة طويلة[1] . وبصورة عامـة ، فان استخدام مثل هذه العوامـل المـساعدة فـي الصناعات البتروكيميائية هي لاغـراض تحويـل المستقطرات والمـشتقات النفطيـة الثقيلـة الـى مركبات ذات اوزان جزيئية اوطأ . من هنا نجـد ان هناك عدة عمليات كيميائية صناعية تدخل في

مثل هذا المجال ومثال على ذلك ، التكسير الحراري والتكسير الحفازي والاكسدة والازمرة الحفازية. في مجال عمليات الاكسدة الحفازية نجد ان المواد الاكثر استخداما كمواد سائدة اغلبها مركبات لاتربة فلز معدنية واطيان وصخور معدنية[2] وخصوصا عندما تكون هذه المواد منشطة حراريا وقد استخدمت تلك المواد الحفازة نظرا لتواجدها طبيعيا وخمولها الكيميائي وقابليتها الامتزازية العالية ونظرا لسهولة تحضيرها بصفات فيزيائية متنوعة من الحجم الحبيبي وحجم الفجوات الداخلية والمساحة السطحية . بالرغم من ذلك نجد ان السيليكا والالومنيا هما اكثر المواد استخداما كمواد مازة وكسند لبعض الحفازات[3،4] . وذلك يعود الى سهولة الحصول عليها بنقاوة عالية وبكلفة اقتصادية متواضعة. اضافة الى ذلك فقد تم حديثا استخدام السيليكا نينفايت الطبيعية في عمليات الفصل الكروموتوغرافي[5] وكذلك تم استخدام الصخور الطبيعية التي تحتوي على معدني الالونايت والجاروسايت في بعض التطبيقات الصناعية[6،7] . المواد الثلاثة اعلاه تم اكتشافها حديثا وبكميات هائلة في قطرنا العزيز بمناطق على الضفة الشرقية من نهر دجلة جنوب مدينة الموصل بحدود 15 كيلومتر من قبل بعض الباحثين العراقيين[8] لقد اكدت الدراسات ان تلك الصخور المعدنية تكونت ولفترات طويلة من جراء عدة عمليات طبيعية ابتدأت بتفاعل المياه الكبريتاتية الحامضية في تلك المناطق مع الصخور الطبيعية (المسماة مارل) حيث تم خلب المركبات الكيميائية التي لها قابلية الذوبان والتفاعل مع الحامض وجريانها على شكل هالات تاركة ورائها بؤرة فيها نسبة عالية من مادة السيليكا جيل الغير قابلة للذوبان والتفاعل مع الحامض ، الشكل (1)[8].



الشكل(١) : مخطط نظري ، يبين تكوين صخور السيليكا جيل (نينفايت) والالونايت والجاروسايت .

يعتبر حامض الاكريليك من المركبات الوسطية المهمة في الصناعات البتروكيميائية حيث يتم استخدامه كوحدة بناء لانتاج البوليمرات الاكريليكية ولقد اكدت الدراسات بان هذا الحامض يمكن تحضيره بالاكسدة الحفازية الغير متجانسة لمادة الاكرولين وبكفاءة وانتقائية جيدة[9] , وقد استخدمت في تلك الاكسدة مادة بزموثات الموليبدنيوم كعامل مساعد ومادتي السيليكا جيل والالومينا كمواد ساندة.

بناءا على ماتقدم ومن اجل زيادة كفاءة تلك الاكسدة وتحويل الاكرولين الى حامض الاكريليك وتحت شعار استخدام الموارد الطبيعية المحلية في بلدنا كبدائل للمواد المستوردة فقد تم حديثا استخدام صخور نينفايت السيليكية كمادة ساندة في هذا المجال[10] .وفي دراستنا الحالية ومن اجل التوسع في هذا المضمار فقد تم استخدام الصخور المحلية الحاملة لمعدن الالونايت على طبيعتها الفيزيائية والكيميائية كعامل سند لمادة بزموثات الموليبدينوم في اكسدة الاكرونين الى حامض الاكريليك.

طريقة العمل

I) المواد المستخدمة : الاكرولين وحامض الاكريليك ونترات البزموث المائية ومولبيدات الامونيوم جميعها من شركات Fluka and BDH.

II) تحضير موليبدات البزموث - δ Bi_2MoO_6 : حضر هذا المركب كما مدون الادبيات [11] وذلك من خلال التفاعل (Slurry reaction) بين نترات البزموث وحامض الموليبديك كما مبين في معادلة التفاعل:

$$2BiONO_3+H_2MoO_4 \longrightarrow Bi_2MoO_6 + 2HNO_3$$

وبعد الترشيح والتجفيف والتحميص بدرجة حرارة 500 $^oم$ ، شخص النموذج بدقة من خلال حيود الاشعة السينية للمسحوق.

مصدر صخور الالونايت الطبيعية : نماذج لصخور تحتوي على معدن الالونايت اخذت من مناطق قريبة من مدينة الموصل حيث تبعد 15 كيلومتر جنوب المدينة وهذه الصخور سخنت بدرجة حرارة معينة من اجل زيادة فعاليتها وانتقائيتها في عملية الامتزاز الكروموتوغرافي . لقد تم قياس التحليل الحراري وطيف الاشعة تحت الحمراء والتحليل الكيميائي وحيود الاشعة السينية والصفات الفيزيائية لهذه النماذج وقد نشرت النتائج حديثا[6] والتي تثبت بان هذه النماذج تصلح ان تكون عوامل سند في حفازات الاكسدة والاختزال .

التطبيقات : ان الطريقة المفضلة المطبقة لعملية اكسدة الاكرولين الى حامض الاكريليك هي من خلال الخلط الجيد لبزموثات الموليبدنيوم المفعلة من خلال تسخينها الى درجة حرارة 500 $^oم$ ، مع نموذج صخرة الالونايت بنسبة 1 : 10 ويتم بعد ذلك وضع الخليط اعلاه في انبوب زجاجي من السيليكا يتم تسخينه الى درجة الحرارة المطلوبة بواسطة فرن مقفل وفي نفس الوقت فان غاز الاكرولين يمر خلال الانبوب السيليكي ليخرج من الجهة الثانية بصورة حامض الاكريليك ، الشكل(2) ، ومن اجل اجراء التفاعل بصورة متكاملة فانه يتم اعادة العملية من اربع الى خمس مرات حيث يتم تحويل اغلب الاكرولين الى حامض الاكريليك . يتم تشخيص النتائج والمواد الاولية من خلال درجة الغليان وطيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي ، من جهة اخرى ومن اجل التعرف على عملية الاكسدة والاختزل الجزئية التي تحدث لبزموثات الموليبدنيوم ، فقد استخدمت تقنيتي التحليل الحراري الوزني وحيود الاشعة السينية في دراسة بزموثات الموليبدنيوم المختزلة جزئيا.

التقنيات والاجهزة المستخدمة : تم دراسة النماذج قيد الدرس على هيئة مسحوق في جهـاز حيـود الاشعة السينية باستخدام اشعاع CuKα وقد سجل نمط حيود الاشعة السينية على جهاز مـن نـوع Philips powder x-ray diffractometer . وقد فسر تواجد الاطوار المعدنية بالاعتماد علـى الادبيات[6،11] ومن اجل دراسة تنشيط النماذج فقد تم تسجيل محنيات التحليل الحـراري التفاضـلي والوزني لهما بين درجة 25-650 °م على جهاز من نوع Stanton Redcroft STA 780 حيث كام معدل التسخين خمسة درجات حراريـة لكـل دقيقة وقد استخدم α-Al_2O_3 كمرجع قياسي . اما طيف الرنين النووي المغناطيسي فقد سجل علـى جهـاز مـن نـوع Hitatchi perkin Elmer spectromter (60MHz) واخيرا فقد تم تسجيل طيف الامتصاص على جهاز من نوع – Perkin Elmer 557 .

النتائج والمناقشة

لقد تم تحويل مادة الاكرولين الى حامض الاكريليك تحت ضغط جوي واحد تقريبا باستخدام العامل المساعد بزموثات الموليبدنيوم المحمل على صخور الالونايت الطبيعية والمعبأة بانبوب مـن السيليكا موضوع في فرن مقفل مسخن الى درجة حرارة 500° م والعملية تتم في دائـرة مغلقـة ، وبعد مرور ساعة على عملية التحويل تم سـحب محتويات النظام من خلال خلـيط مـن الهـواء والاوكسجين على العامل المساعد حيث تم فـصل حامض الكريليك المتكون وارجـاع الاكـرولين الغير متفاعل ليخضع الى دورة جديدة من التفاعل الذي تكرر خمس مرات للحصول على ناتج نهائي بحدود 80% وهذه النتيجة تؤشر الـى حـد مـا امكانية استخدام مثل هـذه الـصخور الطبيعيـة المحلية في هذا المجال من الكيمياء الـصناعية اذا ماقورنت بالدراسات الـسابقة[9،10]. تـم دراسـة الصيغة الكيميائية لحـامض الاكريليـك ومـادة الاكرولين بتقنيتي طيف الاشعة تحـت الحمـراء والرنين النووي المغناطيسي ، الجدول(1) ، وقـد تبين بانها مطابقة لما مدون في الدوريات[12] .

كما تم دراسة عملية اختـزال العامـل المساعد بزموثات الموليبـدنيوم خـلال اكـسدة الاكرولين بغياب الاوكسجين باسـتخدام تقنيتـي التحليل الحراري الوزني وحيود الاشعة الـسينية للمسحوق ويبدو من خلال ذلك بانه حصل للعامل المساعد عند اجراء التفاعل بدرجة حرارة 500° م اختزال جزئي وتغير لونـه مـن الاصـفر الـى الازرق المسود وبالتاكيد هذا يمثـل خـروج ذرة الاوكسجين من التراكيب الداخلية للعامل المساعد حسب المعادلة التالية:

$$Bi_2MoO_6 \longrightarrow Bi_2MoO_{5.5} + 0.5\ O_{atm.}$$

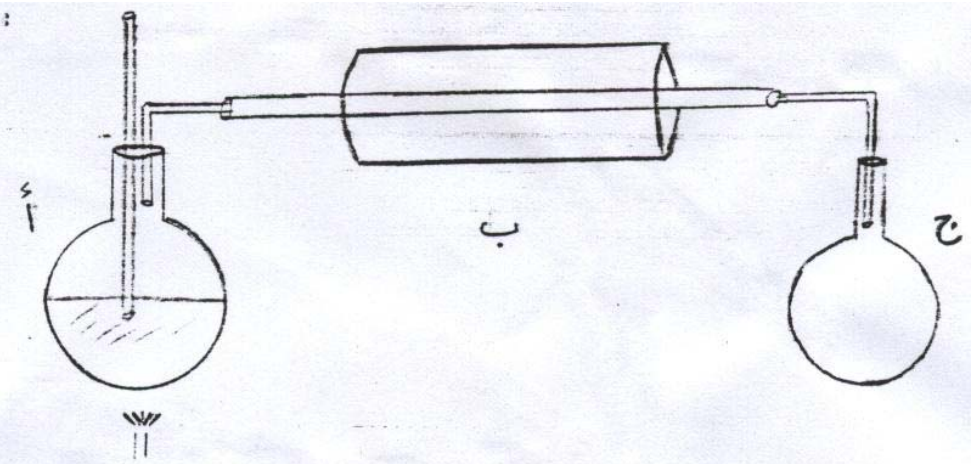
تؤكد الدراسات السابقة[11] بان عمليـة الاختـزال للعامل المساعد تكون كاملة حيث يتحول بـصورة نهائية الى مـادتي البزمـوث وثنـائي اوكـسيد الموليبدنيوم ولكن يبدو بان هذا لم يحـصل فـي دراستنا هذه حيث يشير نمط حيود الاشعة السينية المبين في الشكل(3) بانه مطابق تماما لنمط حيود الاشعة السينية للمادة الاصلية ذات اللون الاصفر باستثناء الاختلاف البـسيط فـي شـدة بعـض المنحنيات وهذه النتيجةتثبت بان عملية الاختـزال الجزئية لم تؤثر بشكل قوي على مواقع الـذرات في التركيب الداخلي للعامـل المـساعد[11] . ان عملية ازالة الاوكسجين من المركـب صـاحبها تحول ايون الموليبدنيوم من التكافؤ السداسي الـى الخماسي وتغير اللون من الاصـفر الـى الازرق المسود .درست عمليـة اعـادة تنـشيط العامـل المساعد من خلال تسخينه بدرجة حرارة تـصل الى درجة 500° م بتيار من الاوكـسجين حيـث استرجع لونه وهيئته ويتـبن ذلـك مـن خـلال الشكل(4) الذي يمثل منحني التحليـل الحـراري

الوزني لعملية اكسدة العامل المساعد المختزل جزئيا بعد فصله بصورة نقية من المادة الساندة صخرة الالونايت ويستنتج من المنحني بان درجة حرارة الاكسدة تتم في 470°م .

نتائج دراسة استخدام العامل المساعد بزموثات الموليبدنيوم في اكسدة مادة الاكرولين الى حامض الاكريليك تقترح ان الجزء المؤكسد هو ايونات الاوكسجين الموجودة في الشبكية للعامل المساعد وان تيار الاوكسجين اثناء عملية اعادة اكسدة العامل المساعد هو الذي سيعوض تلك الايونات المستخدمة في العملية . من جهة اخرى فقد لوحظ بان استخدام المادة الساندة صخور الالونايت زاد من كفاءة العامل المساعد ويعزى السبب في ذلك الى ان هذه التقنية ستزيد من عملية انتشار بزموثات الموليبدنيوم وبالتالي زيادة مساحتها السطحية مقارنة فيما لو استخدمت لوحدها من دون سند والملاحظة الثانية هي ان هذه التقنية ستقلل من احتمالية تسمم العامل المساعد بترسبات الكربون المختزل من خلال بعض التفاعلات الثانوية القليلة المصاحبة.

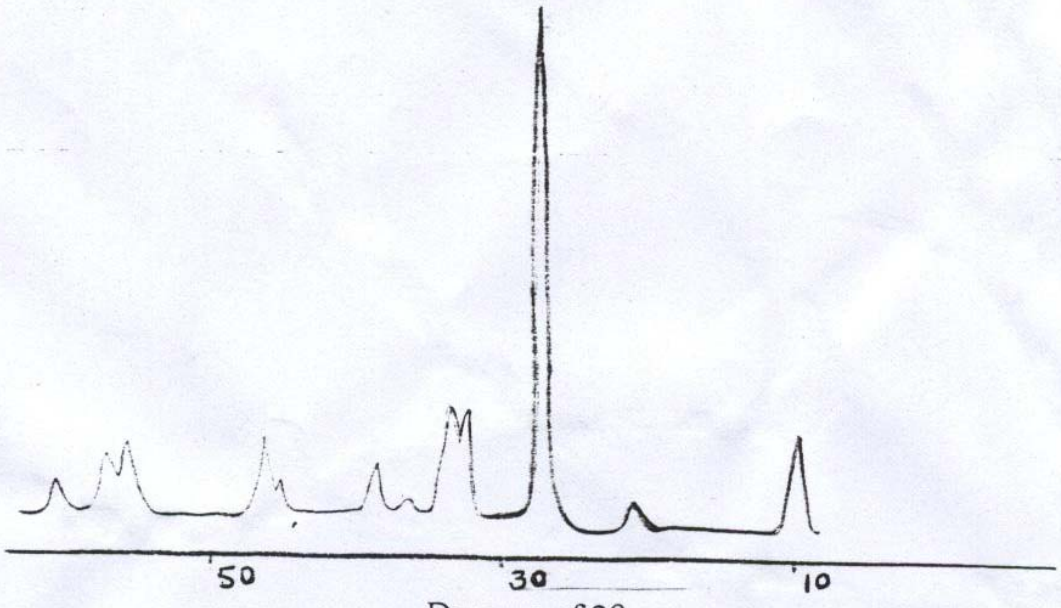
الجدول(1) : درجات الغليان والقيم الطيفية لمادتي الاكرولين وحامض الاكريليك.

المركب	درجة الغليان (°م)	طيف الاشعة تحت الحمراء (Cm^{-1})	الرنين النووي المغناطيسي (PPm)
الاكرولين	52	1685 CO stretch 2738 CHO stretch 1640 C = C stretch 3020 CH stretch 3060 980 CH bend	9.600 (1H, s, CHO); 5.32 (1H, t, CH); 5.05 (2H, d , CH_2)
حامض الاكريليك	142	1700 CO stretch 2500 OH stretch 3000 1250 C – O stretch 1645 C = C stretch 3040 CH stretch 3080 995 CH bend 1400s OH bend 920 b OH bend	10.95 (1H, s, OH) 5.32 (1H, t, CH) 5.05 (2H, d, CH_2)

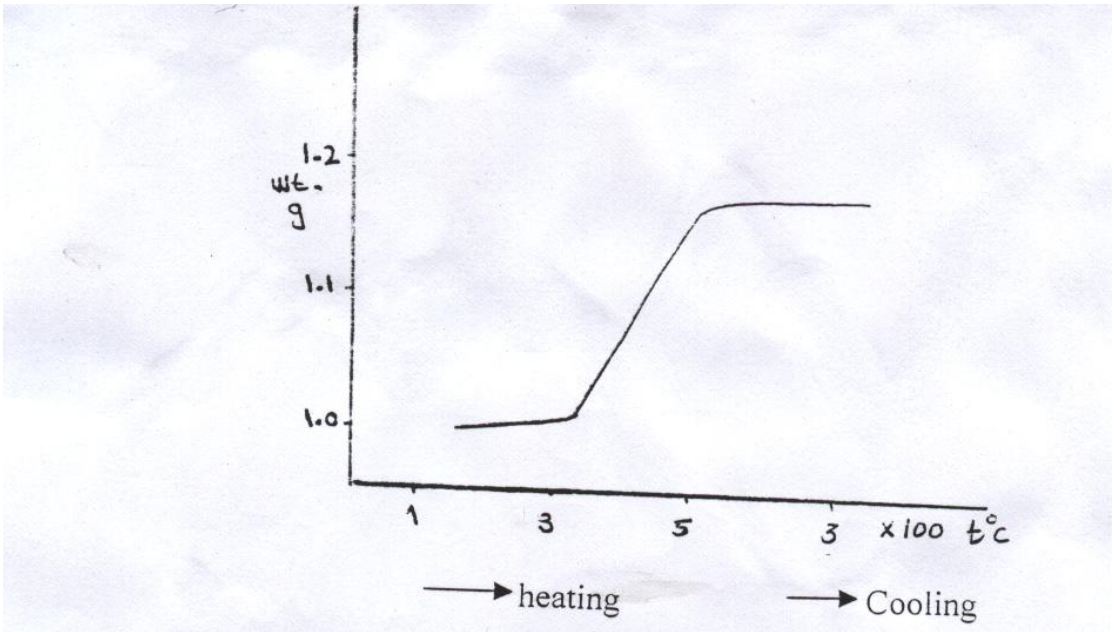


الشكل(٢) : المخطط التقني لاكسدة الاكرولين حفازيا .

(أ): الاكرولين المغلي (ب): الفرن المقفل (ج): حامض الاكريليك المكثف



الشكل (٣) : نمط حيود الاشعة السينية للمركب δ-Bi_2MoO_6 .



الشكل(٤) : منحني التحليل الحراري الوزني لعملية تنشيط المركب المختزل Bi_2MoO_6 - δ ٥

المصادر

1- J.G. Speight , " The Chemistry and Technology of Petrolum" , 1st. ed. Sons. Inc., New York,1980 .

2- S.Kaw and M.W. Lai, ***Amer. Chem. Soc., Chemtech*** , 1998 , **Jan**., 37.

3- ***Government Publications, ASTM***-D936(1993).

4- O.M. Ramadhan, ***Fuel Science and Technology International*** , 1992, **L.**, 10:82.

5- R.A. Buker and N.H. Taher , ***Dirasat*** , 2000 , **27 B(2)** , 244.

6- R.A. Buker and M.K. Al-Rashidy , ***Iraqi , J.Chem.,*** 2001 , **26(2)**,2.

7- R.A. Buker and L.A. Mubarak, ***J. Rafidein science*** , 2002 , **13(2)**,11.

8- K.J. Aswad , M.A. Amine and S.Q. Al-Naqib , ***Dirasat*** , 1995 , **22B** :1514.

9- A.R. west , " Solid state Chemistry and its Applications " , McGraw-Hill , New York , 1989 .

10- 10-R.A. Buker , ***Iraqi J. Chem***., 2000 , **26(2)**, 379.

11- C.Greaves and R.A. Buker , ***J. Cat***., 1987 , **108**,247.

12- D.H. Williams and I. Fleming , " spectroscopic Methods of Inorganic Chemistry " , 4th. Ed., McGraw –Hill Book Co. Ltd. , London , 1981 .