دراسة طيفية بالأشعة تحت الحمراء للكوك البترولي السوري وأشكاله المحدثة واستخدامها كمصافٍ جزيئية لفصل مكونات المحاليل القطبية واللاقطبية

رزان سليم فاتح و يحيى وليد البزرة

قسم الكيمياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق

تاريخ الإيداع 2003/08/23
قبل للنشر في 2003/12/13

الملخص

عولج فحم الكوك البترولي السوري الحاوي على نسبة كبيرة من الكبريت بعدة طرائق ثم درست بنيته الكيميائية والتغيرات الحاصلة عليها نتيجة المعالجات المختلفة، ومن ثم أستخدم فحم الكوك المعالج وغير المعالج في فصل المحاليل القطبية واللاقطبية.

وقد أختير مزيج من رباعي كلوريد الكربون CCl_4 والميتانول CH_3OH لدراسة قدرة هذه الفحوم على الفصل، ممثلة بامتزاز جيبس على هذه الفحوم، ومن ثم فُسرت النتائج التي تم الحصول عليها بتحاليل الأشعة تحت الحمراء، حيث تبين وجود علاقة وثيقة بين الخواص الامتزازية للفحوم وبين المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح الفحم.

الكلمات المفتاحية: الأشعة تحت الحمراء، الكوك البترولي، مصفاة جزيئية، امتزاز جيبس، قطبية ولاقطبية.

Etude spectral en utilisant le rayon infrarouge pour de charbon de coke de pétrole syrien et leur formes traitées et utilise ces formes comme tamis moléculaire pour séparer les solutions polaire et non polaire

R . Fateh and I.W.Bizrah

Department of Chemistry -Faculty of Sciences-Damascus University

Received 23/08/2003
Accepted 13/12/2003

Résumé

On traite le charbon de coke de pétrole qui contienne une pourcentage très haute de sulfure. Puis on étude le structure chimique et les changes différents résultant de traitement pour séparer les solutions polaire et non polaire (on choisie CCl_4 et CH_3OH pour étudier les capacité de séparer). Les résultat compare avec les analyse de rayon infrarouge.

Mots Clés : Rayon ingrarouge, Coke de pétrole, Tamis moléculaire, Adsorption de Gilis, Polaire et non polaire.

الدراسة المرجعية

الكوك البترولي مركب أسود، ينتج بشكل رئيسي بتحطيم المـواد الأوليـة المختلفـة وكربنتها ومن تقطير الزيوت البترولية الثقيلة [1]. يختلف فحم الكوك من مصدر إلى آخر حسب منشئه. وهو منتج ثانوي في وحدة التفحيم المتأخر في مصفاة حمص [2].

يستخدم فحم الكوك على نطاق واسع في الصناعة في حال تمتعه بصفات جيدة ،ولكن الكوك البترولي السوري يعاني من مشكلة زيادة نسبة الكبريت فيه والتي تبلغ 9.1-8.6 % وزناً وهي قيمة كبيرة إذا ما قورنت بالأنواع الأخرى حيث لا تتعـدى النـسبة 2% [3]. ويبين الجدول الآتي نتائج التحاليل التي أجرتها شركة مـصفاة حمـص علـى الكـوك البترولي السوري [2]:

الجدول (1) نتائج تحليل الكوك السوري

الكثافة	1.3-1.2
الرطوبة %	0.6-0.4
محتوى الكبريت %	9.1-8.6
محتوى الرماد %	0.8-0.6
المحتوى الحراري (kcal/kg)	8400-8300

ومن الجدول السابق نجد أن نسبة الكبريت كبيرة جـداً 9.1-8.6% وبهـذه النـسبة لا يصلح الكوك السوري حتى للحرق، كما أنه لا يمكن استخدامه في أي صـناعة مـا لـم تُخفض هذه النسبة حتى 1.5 %.

أهمية البحث وهدفه

تهدف هذه الدراسة إلى الاستفادة من الكميات المتراكمة من الكوك البترولي المهمـل والذي يسبب مشكلة اقتصادية حيث لا يوجد له أي تصريف صناعي وكذلك فإن المـواد المنبعثة من الأطنان المتراكمة فوق أرض مصفاة حمص تسبب تلوثاً في أجواء المدينة.

مـواد البحث وطرائقـه

أُستخدمت المواد الآتية: فحم الكوك (نسبة الكبريت فيه 9.1%)، كلوريد التوتياء% 20، أوليوم، ميتانول نقي، رباعي كلوريد الكربون النقي، بروميد البوتاسيوم.

أما الأجهزة المستخدمة فهي: فرن نوع *Carbolite*، مقياس قرينة الانكـسار *Abbee*، مطياف الأشعة تحت الحمراء ماركة *Jasco*.

القسم التجريبي

1 ـ معالجة فحم الكوك:

1-1-المعالجة الحرارية: يوضع الفحم في وعاء مغلق بشكل غير محكم (أي بوجـود جزئي للهواء)، ثم يوضع في الفرن الذي تُرفع درجة حرارته بمعدل درجة حرارة مئوية واحدة في كل دقيقة حتى بلوغ درجة الحرارة $800\ C^{\circ}$ حيث تُثبت لمدة 15 دقيقة.

1-2- المعالجة الحرارية + كلوريد التوتياء: وذلك بنقع الفحـم النـاتج بالطريقـة1-1 بكلوريد التوتياء 20% لمدة 24 ساعة ثم ترشيحه وغسله بالماء المقطر ثم تجفيفه ووضعه بالفرن (بمعدل التسخين السابق نفسه) عند درجة الحرارة $400\ C^{\circ}$ لمدة ساعة.

1-3-المعالجة بالأوليوم: يضاف لكل 1غ من الفحم 1مل من الأوليوم ويوضع النـاتج في وعاء مغلق لمدة 24 ساعة ثم يرشح ويغسل بالماء المقطر ثم يجفـف عنـد الدرجـة $120\ C^{\circ}$.

1-4-المعالجة بالأوليوم+ كلوريد التوتياء: بمعالجة الفحم الناتج بالطريقة1-3 بمحلـول كلوريد التوتياء 20% لمدة 24 ساعة ثم ترشيحه وغسله بالماء المقطر ثم تجفيفه ووضعه بالفرن عند درجة الحرارة $400\ C^{\circ}$ لمدة ساعة (كماهو الحال في المعالجة 1-2).

2 - الدراسة الطيفية:

يمكن لنا أن نحصل على معلومات مهمة عن البنية الكيميائية للسطح وعـن حالـة الجزيئات الممتزة من دراسة الطيوف الالكترونية والاهتزازية [4]. لإجراء هذه الدراسـة طُحن 0.3-0.2 mg من المركب مع 0.1 g من بروميد البوتاسيوم الجـاف ثـم وضـعت نصف كمية الخليط بين قرصين معدنيين من الصلب المصقول اللامع وضغط عليها بشدة في قالب خاص حيث تتحول البودرة إلى قرص شفاف، يثبت في ماسك خاص ثم يوضـع في مطياف الأشعة تحت الحمراء [5] .

3-دراسة الامتزاز من المحاليل الثنائية القطبية– اللاقطبية:

أُستخدم في هذه الدراسة معادلة جيبس لمتساويات درجة الحرارة للزيادة الامتزازية في الطبقة السطحية في الجمل السائلة الثنائية.

وتعطى معادلة المنحني المتساوي درجة الحرارة لزيادة امتزاز جيبس بالعلاقة الآتية:

$$G_1 = [\alpha_{m.1} * \beta_{1,2} * (K-1)X_1(1-X_1)]/1+(K\beta_{1,2})X_1$$

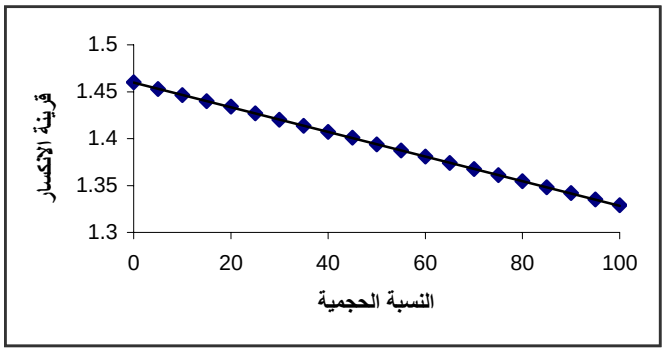
حيث: G_1: امتزاز جيبس (mole/g) ـ K: ثابت التوازن الامتزازي ـ X_1: الكسر الجزيئي للمكـون الأول ـ $\alpha_{m.1}$: قيمة التركيز الحدي للمكون الأول ـ $\beta_{1,2}$: معامل الإزاحة السطحية وهو يعطى بالعلاقـة: $\beta_{1,2} = w_{m,1}/w_{m,2}$

حيث: $w_{m,1}$ و $w_{m,2}$: السطح المشغول بجزيء واحد من المكونين 1 و2 على الترتيب فـي الطبقـة الأحادية المتراصة.

يعبر امتزاز جيبس عن الزيادة في عدد جزيئات المكون (1) الكائنة على واحدة السطوح في المحلول السطحي بالنسبة إلى عدد جزيئاته في جزء من المحلول الحجمي (يحوي العدد الكلي نفسه من الجزيئات).

أُختير للدراسة محلول مؤلف من مكون قطبي هو الميتانول الذي يملك عزم ثنائي القطب (1.7) ديباي ومكوناً لا قطبياً هو رباعي كلوريد الكربون الذي عزم ثنائي القطب له يساوي الصفر. وقد أُختيرت هذه الجملة نظراً للفرق الكبير بينهما في قيمة عزم ثنائي القطب لكل منهما وفي قرينة انكسار كل من المحلولين النقيين [7,6].

تم تحضير 19مزيجاً من الميتانول ورباعي كلور الكربون بنسب حجمية مختلفة ثم قيست قرينة انكسار هذه المزائج والمحاليل النقية من رباعي كلور الكربون والميتانول في درجة الحرارة 20م؛ فحصلنا على المنحني العياري الآتي (الشكل 1).



الشكل(1) النسبة الحجمية للميتانول في رباعي كلور الكربون

أُخذتْ 21 وزنة متساوية من العينة الصلبة ووضعت في أنابيب اختبار وأضيف إلى كل منها حجم معلوم من كل مزيج ومن المحلولين النقيين ثم أغلقت الأنابيب بشكل جيد لمنع تبخر المحلول لمدة 48 ساعة في درجة الحرارة 5م مع الخض من فترة إلى أخرى. ثم قيست قرينة الانكسار بعد الامتزاز وأُسقطت على المنحني العياري المرسوم بين قرينة الانكسار والنسبة الحجمية للمزائج، فحصلنا على النسب الحجمية الجديدة بعد الامتزاز ثم حدد امتزاز جيبس بحساب عدد المولات الكلية للمزائج قبل عملية الامتزاز والكسر الجزيئي لـ CH_3OH وCCl_4 قبل الامتزاز وبعده [8] ثم تطبيق قانون جيبس [4]:

$$G_1 = (X_{0.1} - X_1)*n/g$$

حيث: G_1: امتزاز جيبس (mole/g) ـ n: عدد المولات الكلية (mole) ـ g: وزن العينة المازة (g) ـ $X_{0.1}$: الكسر الجزيئي لـ CH_3OH قبل الامتزاز ـ X_1: الكسر الجزيئـي لـ ـ CH_3OH بعـد الامتـزاز (التوازني) ـ ثم أنشئت متساويات درجة حرارة الزيادة الامتزازية.

4- تعيين أبعاد التوازن الامتزازي $\alpha_{m,1}$ - $K\beta_{1,2}$ – K :

يمكن حساب قيمة الكسر الجزيئي الموافق للنهاية العظمى لمنحني جيبس من العلاقة:

$$(X_1)_{max} = 1/[(K\beta_{1,2})^{1/2} +1]$$

يمكن أن نعين التركيز الحدي للميتانول في الطبقة الأحادية$\alpha_{m,1}$ من العلاقة:

$$\alpha_{m,1} = G_1/(1-X_1)$$

وبرسم العلاقة $f(X_1) = (X_1X_2)/ G_1$ نحصل على خط مستقيم حيث

$$X_1X_2/G_1 = 1/\alpha_{m,1}(K-1) + (K\beta_{1,2}-1)/\alpha_{m,1}(K-1)X_1$$

وبتطبيق العلاقات الآتية:

$$1/(X_1)_{max} -1 = (K\beta_{1,2})^{1/2} \quad \Rightarrow \quad K = B/\beta_{1,2}$$

$$\beta_{1,2} = B - 1/A\alpha_{m,1}$$

ينتج لدينا قيمة الجداء $K\beta_{1,2}$ والقيمة المكافئة لثابت التوازن الامتزازي .

حيث: B: $[1/(X_1)_{max}-1]^2$. A: نقطة التقاطع مع محور العينات وتساوي $1/\alpha_{m,1}(K-1)$ ـ G: امتزاز جيبس (mole/g). X_1 , X_2: الكسر الجزيئي للميتانول ورباعي كلور الكربون علـى الترتيـب. K: ثابـت التوازن الامتزازي. $\beta_{1,2}$: معامل الإزاحة السطحية للمكونين 2 و1 وهو يعطى بالعلاقة:

$$\beta_{1,2} = w_{m,1}/w_{m,2}$$

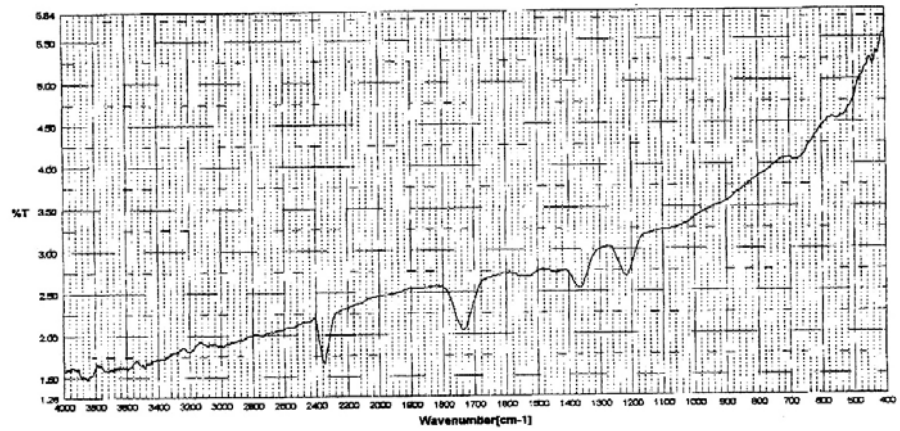
حيث: $w_{m,1}$ و $w_{m,2}$: السطح المشغول بجزيء واحد من المكونين 1 و 2 على الترتيب في الطبقة الأحادية المتراصة.

النتائج والمناقشة

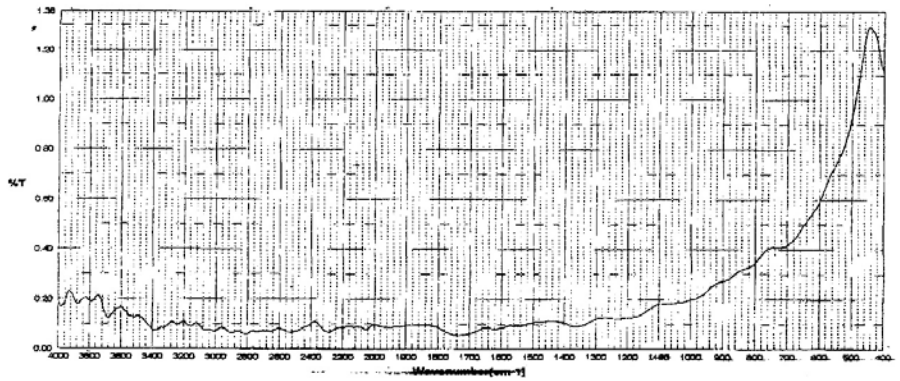
أدت المعالجة الحرارية إلى تحسين في البنية المسامية حيث ازداد السطح النوعي لفحم الكوك من 1.99 m^2/g إلى 112.56 m^2/g نتيجة طرد المواد الطيارة وبعض المواد التي تملأ الفراغات التي أصبحت فيما بعد مسامات.

أدت المعالجة بالأوليوم والمعالجة بكلوريد التوتياء إلى حدوث تغير في البنية الكيميائية.

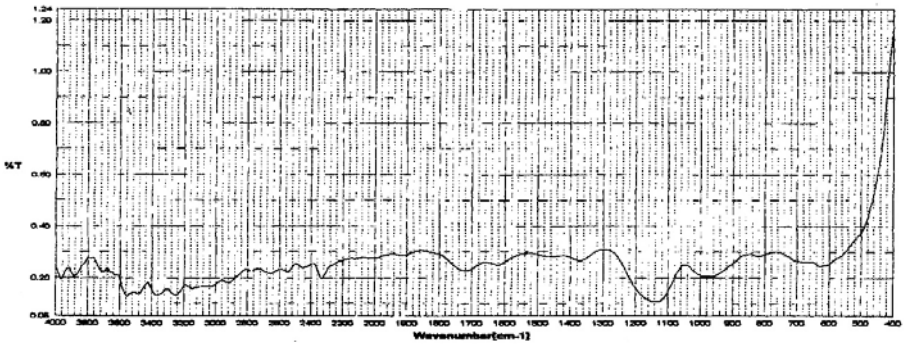
تُوضح الأشكال [6, 5, 4, 3, 2] طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الفحوم المدروسة.



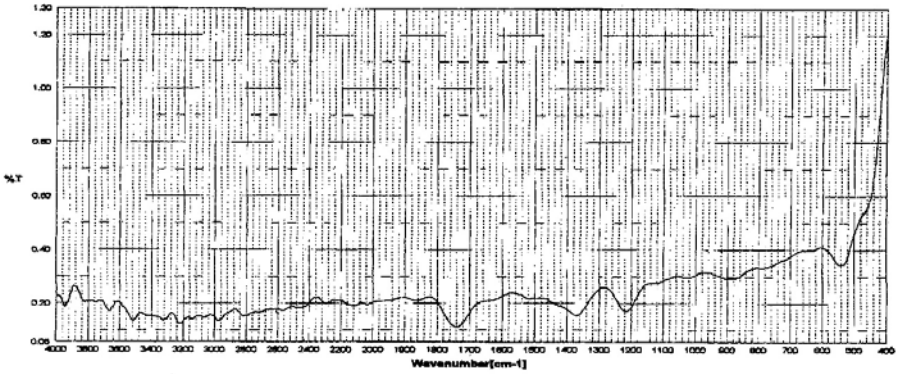
الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء لفحم الكوك غير المعالج



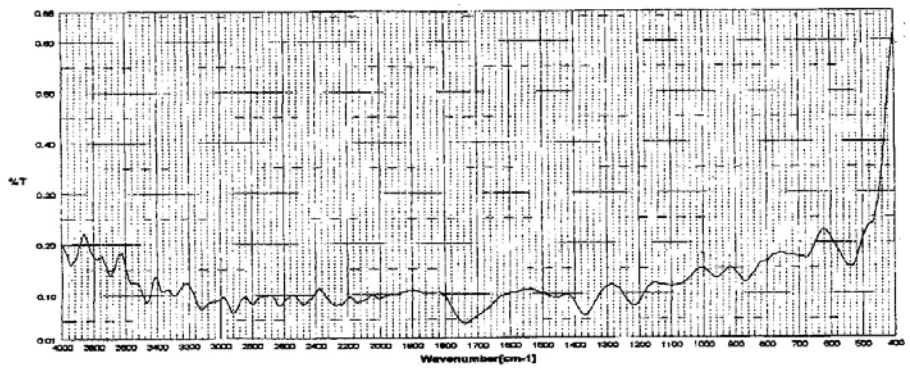
الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء لفحم الكوك المعالج بالأوليوم



الشكل(4) طيف الأشعة تحت الحمراء للكوك المعالج بالأوليوم+ZnCl2



الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء لفحم الكوك المعالج حرارياً



الشكل(6) طيف الأشعة تحت الحمراء لفحم الكوك المعالج حرارياً +ZnCl2

نلاحظ في الشكل (2) وجود عصابة ضعيفة $2550.80\ cm^{-1}$ عائدة لـ S-H. تـشكل هذه الزمرة مع الميتانول روابط هيدروجينة مما يساعد في امتزاز الميتانول على السطح، كما تساعد في امتزاز رباعي كلوريد الكربون نتيجة لقوى فاندرفالس الشكل (7).

كما نلاحظ في الشكل (3) ظهور عصابة الـ OH عند $(3600)(cm^{-1})$ بالإضافة إلى عصابة عند $(1200\text{-}1165)(cm^{-1})$ تعود إلى زمرة السلفون التي نتجت من التفاعل:

$$[\text{حبيبة الكوك}]\text{-SH} + H_2SO_4\ .SO_3 \rightarrow [\text{حبيبة الكوك}]\text{-S-}SO_3H + H_2SO_4$$

تشكل الـ OH مع الميتانول روابط هيدروجينة مما يساعد في امتزاز الميتانول علـى السطح، كما تساعد زمرة السلفون في امتزاز رباعي كلوريـد الكربـون نتيجـة لقـوى فاندرفالس الشكل (8).

أما في الشكل (4) نلاحظ حدوث تغير واضح في البنية الكيميائية نتيجة إضافة كلوريد التوتياء فقد ظهرت عصابة عند $1200\text{-}1165\ cm^{-1}$ نعتقد أنها عائدة إلى SO_3-Zn المتشكلة من التفاعل:

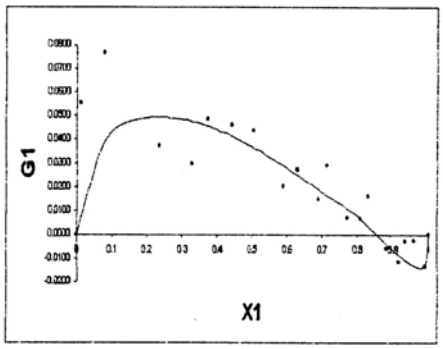
$$2\ [\text{حبيبة الكوك}]\text{- S-}SO_3H + Zn^{+2} \rightarrow ([\text{حبيبة الكوك}]\text{-}SO_3)_2\text{-Zn} + 2\ H^+$$

يساعد وجود أيونات التوتياء على السطح في امتزاز الميتانول بشدة أكبر، حيث ترتبط الصفة القطبية للفحم بوجود أيونات الزنك إضافة إلى أيونات المعادن الأخرى الموجـودة في الفحم الشكل (9).

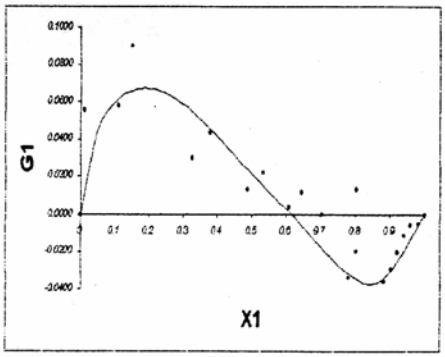
وفي الشكل (5) نجد عصابة بين $(1800\text{-}1700)(cm^{-1})$ عائدة إلى زمرة الكربونيـل التي نعتقد تشكلها من خلال التفاعل بين الكربون والأكسجين الموجود في وعاء التفاعـل. أدى تشكل زمرة الكربونيل إلى الامتزاز الموجب للميتانول عند كل قيمة لـ X_1 ، ويعزى ذلك إلى تشكل الروابط الهيدروجينية الشكل (10).

ونلاحظ ظهور عصابة عند $667\ cm^{-1}$ تدل على تشكل C-Cl وبعد المعالجة بكلوريـد التوتياء، مما يؤدي إلى زيادة امتزاز رباعي كلوريد الكربون نتيجة قوى فاندرفالس الشكل (11).

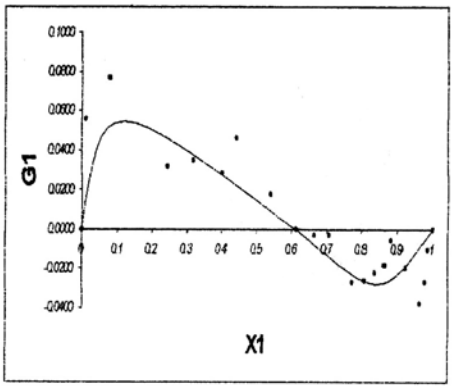
أما نماذج المنحنيات الناتجة عن رسم امتزاز جيبس بدلالة النسب الحجمية للمكون (1) بعد الامتزاز فتوضحها الأشكال الآتية:



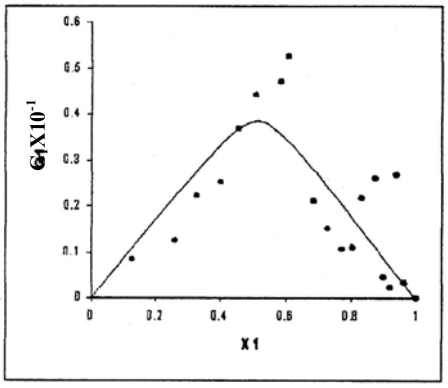
الشكل(7) امتزاز جيبس لفحم الكوك غير المعالج



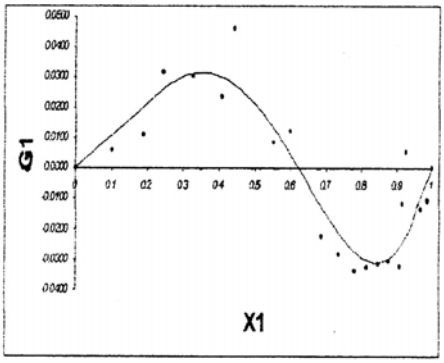
الشكل(8) امتزاز جيبس لفحم الكوك المعالج بالأوليوم



الشكل(9) امتزاز جيبس لفحم الكوك المعالج بالأوليوم + كلور التوتياء

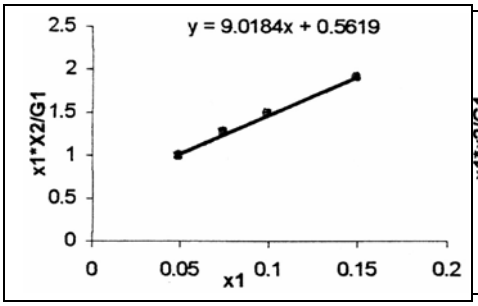


الشكل(10) امتزاز جيبس لفحم الكوك المعالج حرارياً

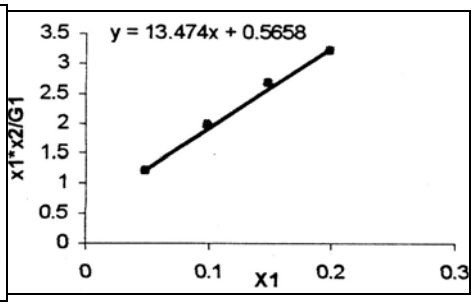


الشكل(11) امتزاز جيبس لفحم الكـوك المعـالج حرارياً+كلور التوتياء

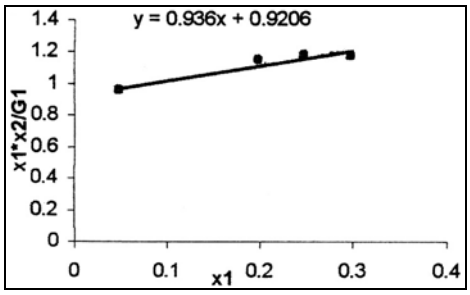
أما المنحنيات الناتجة عن رسم العلاقـة $f(X_1) = (X_1X_2)/ G_1$ لكـل مـن الفحـوم المدروسة والممثلة بالعلاقة $X_1X_2/G_1 = 1/\alpha_{m,1}(K-1)+(K\beta_{1,2}-1)/\alpha_{m,1}(K-1)X_1$ فهي:



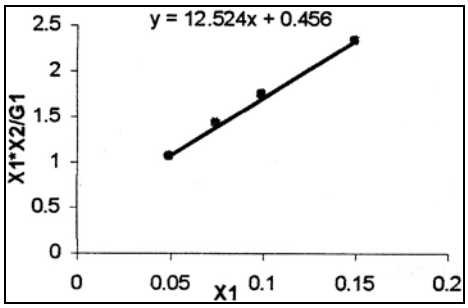
الشكل (13) كوك معالج بالاوليوم



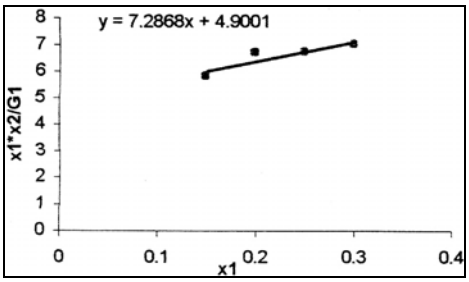
الشكل (12) كوك غير معالج



الشكل (15) كوك معالج حرارياً



الشكل (14) كوك معالج
بالأوليوم + كلور التوتياء



الشكل (16) كوك معالج
حرارياً + كلور التوتياء

ونبين فيما يأتي قيم $\alpha_{m,1}$ و $K\beta_{1,2}$ و K في الفحوم المدروسة وقيمة $(X_1)_{max}$:

الجدول (2) أبعاد التوازن الامتزازي للفحوم المدروسة

أبعاد التوازن الامتزازي	$\alpha_{m,1}$(mole/g)	K	$K\beta_{1,2}$	$(X_1)_{max}$
كوك غير معالج	0.0976	1.0327	5.4444	0.3000
كوك معالج حرارياً	1.487	1.6209	4.2166	0.3275
كوك معالج حرارياً وكلوريد التوتياء	0.066	1.0015	9	0.2500
كوك معالج بالأوليوم	1.2871	1.0768	32.1111	0.1500
كوك معالج بالأوليوم وكلوريد التوتياء	0.0795	1.0022	81	0.1

نلاحظ من الجدول السابق أن قيمة $K\beta_{1,2}$ لفحم الكوك المعالج بـالأوليوم وكلوريـد التوتياء أكبر من القيم الموافقة للفحوم المعالجة بطرائق أخرى، يمكن أن يعزى ذلك إلـى قوة المراكز الامتزازية الموجودة على سطح الفحم. كما نلاحظ أن قيمة $\alpha_{m,1}$ لفحم الكوك المعالج حرارياً هي القيمة الأعلى, ويفسر ذلك بوجود عدد أكبر من المراكز الامتزازيـة في واحدة السطوح (زمر الكربونيل)

الاستنتاجات

- نلاحظ أن المعالجات المختلفة أدت إلى حدوث تغيير في السطح الكيميائي للفحم وقـد أكد ذلك طيف*IR* وامتزاز جيبس.
- نلاحظ وجود علاقة وثيقة بين الخواص الامتزازية للفحم المدروس وبين المجموعـات الوظيفية المتشكلة نتيجة المعالجات المختلفة.
- كما نلاحظ أن قيمة $K\beta_{1,2}$ لفحم الكوك المعالج بالأوليوم وكلوريد التوتياء أكبر من القيم الموافقة لكل من الأشكال المعالجة الأخرى، في حين نجد أن قيمة$\alpha_{m,1}$ لفحـم الكـوك المعالج حرارياً هي القيمة الأعلى.
- نستنتج أن وجود الأفعال المتبادلة في الطبقة السطحية يؤدي إلى زيادة تركيـز إحـدى المواد دون الأخرى.
- نعتقد أنه بالإمكان استخدام فحم الكوك في بعض الأنشطة الصناعية في مجالات الفصل بين الجزيئات إضافة إلى التبادل الأيوني في العمل [9].

المراجـع REFERENCES

1- CONCAWE's Petroleum Products and Health Management Group, Petroleum coke, Bruussels, October 1993.
2- البزرة، ي. و.، جامعة دمشق، مجلة جامعة دمشق في العلوم الأساسية والتطبيقية المجلد (10) العددان (37-38) ، ص7-37، 1994م.
3- هاشم، م. ش.، مشروع(1). كتاب جامعي .جامعة دمشق 1996م.
4- غيراسيموف وزملاؤه، موسكو، ترجمة هنري دكر، الكيمياء الفيزيائية مطبوعات وزارة التعليم العالي 1964م.
5 –إزمرلي، ص.، شوالي، أ. س.، الكيمياء العضوية المعاصرة لعلوم الحياة – جامعة الملك عبد العزيز، جدة 1987 م.
6- تأليف Boyd, N .R, Morrison, T.R ترجمة صالح القادري وآخرون، الكيمياء العضوية، المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف بدمشق 2000م
7- Osypov, O.A., Minkin, V. E., Havad Book of diplole momenuts, vishaya Shcola, 1965 Moscou.PP.64 .
8- الحموي، ن.، رسالة ماجستير بإشراف أ.د. يحيى وليد البزرة بعنوان اصطناع مواد مازة. جامعة دمشق 1996م
9- عبد الله، س.، رسالة ماجستير بإشراف أ.د.يحيى وليد البزرة بعنوان اصطناع مبادلات شاردية. جامعة دمشق 2003م.