

دور المحفزات في تحسين مواصفات الوقود

د. سليمان بن حماد الخويطر

تمثل العمليات الحفزية حوالي ٨٣٪ من حجم تقطير الزيت الخام في العالم. وتتوزع هذه النسبة على ٤٥٪ لعمليات المعالجة بالهيدروجين، و١٧٪ للتكسير الحفزي بالطريقة السائلة، و١٤٪ لعمليات إعادة تشكيل النفط، و٥٪ للتكسير بالهيدروجين، و٢٪ للتماكب. ويمثل سوق محفزات عمليات التكرير في الوقت الحاضر، حوالي ٢٤٪ من السوق العالمي بقيمة أكثر من ١٠ بلايين دولار خلال عام ٢٠٠٥ م.

المواد المحفزة وخاصة في عمليات إعادة التشكيل الحفزي. يستعرض هذا المقال المواد المحفزة المستخدمة في عمليات تكرير البترول ودورها في تحسين مواصفات الوقود.

محفزات المعالجة بالهيدروجين

تعد عمليات المعالجة بالهيدروجين من أهم عمليات التكرير المستخدمة لتنقية المشتقات النفطية - كالجازولين والديزل وغيرها - من مركبات الكبريت والنيتروجين والفلزات التي تسبب تلوثاً للبيئة نتيجة انبعاثها على شكل أكاسيد من عوادم وسائل النقل والتي بدورها أيضاً تساهم في تشكيل أمطار حمضية. وبناءً على ماتقدم فإنه يجب معالجة المشتقات النفطية بالهيدروجين وبوجود مواد محفزة فعالة لتحسين مواصفات الوقود وللتخلص من هذه العناصر الضارة. واعتماداً على

ونظراً لصدور قوانين بيئية صارمة للحد من التلوث البيئي عن طريق تحسين نوعية كل من وقود الجازولين والديزل، فإن عمليتي المعالجة بالهيدروجين والتكسير الحفزي تستهلكان الجزء الأكبر من المواد المحفزة، فضلاً عن ذلك فإنه من المتوقع أن يزداد الطلب على محفزات عملية المعالجة بالهيدروجين عند صدور مواصفات قياسية جديدة للحد من نسبة الكبريت في الوقود.

من جانب آخر يتسبب وجود العطريات والأوليفينات في وقود وسائل النقل الخفيفة والثقيلة أثناء النهار - فيما يعرف بالضباب الكيموسوثي (Photochemical Smog) - في انبعاث نسبة كبيرة من غاز الأوزون، وبالتالي فإن مواصفات وقود جديدة ستضع ضغوطاً جديدة على مصافي تكرير البترول للحد من تلك المركبات في الوقود، مما سيؤدي إلى زيادة استهلاك

كميات المحفزات المباعة في الأسواق العالمية سنوياً فإن محفزات المعالجة بالهيدروجين تعد من أكثر المحفزات استخداماً، كما هو مبين في الجدول (١).

وتحتوي محفزات المعالجة بالهيدروجين على الموليبدنوم أو الكوبالت أو النيكل المحمل على داعم من أكسيد الألمنيوم (الألومينا)، وعند تحميل الفلز لوحده على الألومينا وجد بأن لكبريتيد الموليبدنوم فعالية أعلى بكثير من كبريتيد الكوبالت أو النيكل في إزالة الكبريت والنيتروجين والأكسجين من المشتق النفطي. وبالتالي فإن محفز كبريتيد الموليبدنوم يعد من أفضل المحفزات التجارية في هذا المجال، إضافة إلى ذلك فإن تحميل فلزين مثل الكوبالت والموليبدنوم على الألومينا، والنيكل والموليبدنوم على الألومينا ينتج مواد محفزة أكثر فعالية من الموليبدنوم المحمل لوحده على الألومينا، ويعزى هذا إلى أن كلاً من الكوبالت والنيكل يعملان كمعززان لفاعلية الموليبدنوم. وبناءً عليه فإن الكوبالت يستخدم بصورة رئيسية كمُنشط لمحفز كبريتيد الموليبدنوم المحمل على الألومينا في عمليات نزع الكبريت بوجود الهيدروجين. في حين يستخدم النيكل كمُنشط لنفس المحفز في عمليات نزع النيتروجين بوجود الهيدروجين، وتحتوي محفزات المعالجة بالهيدروجين على عناصر معدلة مثل الفوسفور أو البورون أو الفلور أو الكلور التي تؤثر على الفعالية الحفزية وكذلك على الخواص الميكانيكية للمحفز، كما توجد محفزات أخرى تعتمد على التنجستن، لأن له خواص كيميائية

العملية	٢٠٠١م	٢٠٠٥م	٢٠٠٥م
المعالجة بالهيدروجين	٨٧٩	٩٣٨	٣٥٪
التكسير الحفزي	٦٩٦	٨٠٤	٣١٪
التكسير الهيدروجيني	١١٦	١٦١	٦٪
إعادة تشكيل النفط	١٣٩	١٣٤	٥٪
التماكب	٤٦	٥٤	٢٪
محفزات أخرى	٥٤٩	٥٨٩	٢١٪

جدول (١) سوق المواد المحفزة في عمليات تكرير البترول بلايين الدولارات والنسبة المئوية لكل استخدام لعام ٢٠٠٥ م.

بوظيفة الهدرجة، أما المواد الداعمة فتقدم الوظيفة الحمضية.

محفزات إعادة تشكيل النفط

استخدمت هذه العملية منذ حوالي نصف قرن لتحويل النفط البترولية إلى مكونات للجازولين ذات صفات عالية ضد عملية الدق في المحركات. ومعظم هذه المكونات هي مركبات هيدروكربونية أروماتية تضاف للجازولين لرفع رقم أوكتانه، وبالتالي زيادة مقاومته لعملية الدق. وقد استخدمت أول عملية تجارية محفز من الموليبيدنا - ألومينا على شكل طبقة ثابتة، وبعد ذلك طورت هذا الطريقة باستخدام محفز من الموليبيدنا - ألومينا والكروميا - ألومينا بالطبقة الفوارة. ومن أهم أنواع المحفزات التي تم استخدامها وتطويرها لهذه العملية ما يلي:

محفزات البلاتين المدعمة على الألومينا

هناك عدة طرق لتحضير هذا النوع من المحفزات، ومن إحدى تلك الطرق تشريب الألومينا التي تتراوح مساحتها السطحية ما بين ١٥٠ - ٣٠٠ م^٢/جم بحمض كلورو البلاتينيك ومن ثم إجراء عملية كلسنة في جو من الهواء عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٥٥٠ - ٦٠٠ م، وتتراوح كمية البلاتين المستخدمة في محفزات البلاتين - ألومينا التجارية - ما بين ٠,٣ - ٠,٦ ٪ وزناً، كما وتحتوي المحفزات على كمية من الكلور تتراوح ما بين ٠,٣ - ١ ٪ وزناً.

ويستخدم هذا النوع من المحفزات في العمليات الصناعية على شكل كريات أو قطع اسطوانية الشكل تتراوح أبعادها ما بين ١,٥ - ٤ مم.

محفزات ثنائية الفلز المدعمة على الألومينا

من أنواع هذه المحفزات ما يلي:

* **محفزات بلاتين - روديوم:** وتعد أكثر المحفزات استخداماً في عمليات إعادة التشكيل، وتكون كمية كل من الفلزين حوالي ٠,٣ ٪ وزناً. وتعد هذه الأنواع من المحفزات الحساسة جداً للكبريت وخاصة فلز الروديوم، فوجود غاز كبريتيد الهيدروجين يثبط عمل المحفز وبشكل خاص

يمكن أن تعزى التغيرات في انتقائية المحفز مباشرة إلى قوة المراكز الحامضية وتركيزها في الزيولايت، ويمكن استخدام قيمة حجم خلية الوحدة لحساب نسبة كل من المراكز الحامضية القوية إلى المراكز الحامضية الضعيفة، وذلك عن طريق حساب عدد الألومينا الرباعية؛ وهذا يبين توجه المحفزات نحو إنتاج الجازولين، فعلى سبيل المثال، عندما تكون هذه القيمة مساوية (٢٤٥ + ٠,٥) فإن المحفز يوجه التفاعل نحو إنتاج الجازولين برقم أوكتان مرتفع ومردود مرتفع من الأوليفين.

محفزات التكسير الهيدروجيني

تم تطوير عملية التكسير الهيدروجيني لتحويل أو لتكسير لقائم المشتقات النفطية الثقيلة نسبياً إلى منتجات وقود أخف لوسائل النقل تحت ضغط هيدروجين يتراوح ما بين ٥٠ - ٢٠٠ رجوى بوجود محفز واحد أو مجموعة من المحفزات.

ويعتمد استخدام المحفزات على ظروف التشغيل ومتطلبات مواصفات الوقود المرغوب به، فعلى سبيل المثال للحصول على انتقائية عالية من النفط وأرقام أوكتان مرتفعة فإن ذلك يتطلب محفز حامضي قوي يتميز بوظيفة نزع هيدروجين ضعيفة نسبياً. وبالعكس يتطلب بعض الأحيان مواد محفزة انتقائية للمقطرات المتوسطة بحيث يتميز بوظيفة نزع هيدروجين عالية ووظيفة حمضية منخفضة.

ومن أهم المحفزات المستخدمة تجارياً هي التي يستخدم فيها الزيولايت كأساس، ومن المعلوم أن معظم الزيوليتات لها صفة حامضية عالية نسبياً. ومن أهم أنواع الزيوليتات المستخدمة هي النوع (Zeolite-y)، ويتميز بمسامات كبيرة بالمقارنة مع الألومينوسيليكات. ومن أهم محفزات التكسير الهيدروجيني ثنائية الوظيفة المستخدمة هي النيكل على الموليبيدوم (Ni/Mo) المدعم على الألومينا (Ni/w) على الألومينا و (pt/pd) المدعمة على الألومينا وأكسيد السيليكون أو الزيوليتات. وتقوم المجموعة الفلزية في هذه الحالة

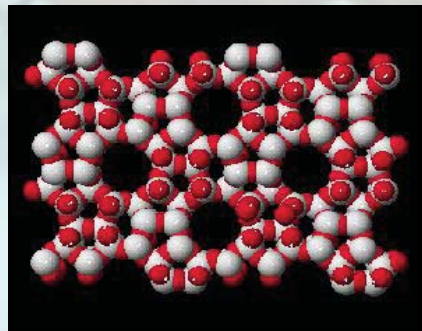
مشابهة للموليبيدوم إلا أن استخداماته في هذا المجال محدودة نظراً لسعره المرتفع.

محفزات التكسير الحفزي

يوجد الآن حول العالم أكثر من ٣٥٠ وحدة تكسير حفزي في الطور السائل (FCC) تستخدم حوالي ١٤٠٠ طن يومياً من محفز التكسير. وتكمن الفائدة الرئيسية من عملية التكسير (FCC) في مرونتها المميزة، نظراً لوجود المحفز الذي يتكون من كريات مسامية يبلغ قطر الوحدة منها حوالي ٦٠ ميكرومتر في الطور السائل (Fluidized).

ركزت معظم دراسات عمليات التكسير الحفزي (FCC) على (Zeolite-y) كأفضل الزيوليتات لهذه العملية، وقد أظهرت التجارب بأن لهذا النوع من المحفزات صفات حامضية ومسامية نوعية مما جعله مثالياً لتكسير مكونات زيت الغاز إلى جزيئات تقع في نطاق الجازولين (C₅ - C₈). ويمكن تقسيم محفزات التكسير (الزيولايت) حسب الغرض من عمليات التكسير، فمثلاً لإنتاج الجازولين، أو تعزيز رقم الأوكتان، أو إنتاج أوليفين، أو تكسير بقايا التقطير (لقيم ثقيل). أو زيادة فعالية المحفز وانتقائية عملية التكسير، فإنه يجب أن يتمتع المحفز بثلاث خواص أو مكونات أساسية، وهي:

- ١- حجم خلية الوحدة للزيولايت الأساس (Zeolite-y)، أي نسبة السيليكون إلى الألمنيوم.
- ٢- وجود أو غياب بنية فعالة حفزيًا، أي درجة فعالية التكسير لبنية المحفز.
- ٣- وجود أو غياب مسام صغيرة أو كبيرة انتقائية الشكل لمنخل جزيئي.



أحد أنواع (Zeolite-y).

في عملية التحلل الهيدروجيني للرابطة الأحادية بين ذرتي كربون.

* **محفزات البلاتين - إيريديوم:** وتحضّر بالتشريب المشترك على داعم مثل السيليكا أو الألومينا لكل من حمض كلورو البلاتينيك وحمض كلورو الإريديك، وبعد عملية التشريب يجفف المزيج ويكلسن في جو من الهواء عند درجة حرارة تتراوح من ٣٠٠ - ٣٥٠ م، وبعدها يعرض لتيار من الهيدروجين عند درجة حرارة من ٤٥٠ - ٥٠٠ م وذلك لاختزال كل من البلاتين والايديوم.

* **محفزات بلاتين - قصدير:** وتعتمد فعاليتها في عملية إعادة التشكيل على حالة أكسدة القصدير بعد تعرض المحفزات إلى الهيدروجين عند درجات حرارة التشغيل، إضافة إلى نسبة كل من البلاتين والقصدير على الداعم الذي يكون عادة من الألومينا أو السيليكا. تختلف المحفزات من نوع (Pt-Sn/SiO₂) عن المحفزات (Pt-Sn/Al₂O₃) من ناحية تركيبها وفعاليتها إذا أخذ بعين الاعتبار حالة عدد أكسدة القصدير، فعند ما تكون السيليكا هي الداعم فإنه يوجد ارتباط كثيف بين ذرات القصدير مع ذرات البلاتين، وبين ذرات القصدير نفسها، ويكون مدى ارتباط ذرات القصدير مع الأكسجين صغير جداً. أما إذا كان الداعم الألومينا فإن الارتباط يكون على عكس ذلك، أي يرتبط القصدير بشكل كبير مع الأكسجين، ويكون ارتباطه من البلاتين ومع نفسه صغير.

* **محفزات بلاتين - زيولايت:** وتستخدم على نطاق كبير في وحدات إعادة التشكيل التجارية، ولها محدودية كون أن الانتقائية لتعطر الألكانات (C₆ و C₇) ضعيفة جداً بالنسبة للألكانات التي لها عدد ذرات كربون أعلى في نطاق درجة حرارة غليان النفط، وهذا قد يكون مرتبطاً بالمراكز الحامضية الفعالة عند استخدام الألومينا كداعم. أما في حالة استخدام الزيولايت كداعم للبلاتين فيكون له فائدة مميزة بالمقارنة مع محفزات إعادة التشكيل التقليدية لأن التركيبة البنائية للزيولايت ليست حامضية، ولكنها عبارة عن أحادي

صغيرة جداً من رتبة النانو (٠,٧١ نانومتر) ويوجد فيها البلاتين متوضعاً بكثافة عالية جداً. فعند استخدام هذه النوع من المحفزات في عمليات إعادة التشكيل فإن إنتقائيتها لتعطر الألكانات (C₆ و C₇) عالية جداً لأنه لا يوجد فيها مراكز حامضية فعالة تقوم بتفاعلات منافسة مثل التماكب والتكسير الهيدروجيني.

ولسوء الحظ إن مثل هذه الأنواع من المحفزات حساسة جداً لمركبات الكبريت مثل الثيوفين، وتتسم بسرعة عند وجوده في اللقيم بتراكيز تتراوح ما بين ٥٠-٢٠٠ جزء من بليون، وهذا يؤثر على فعالية وانتقائية المحفز. لذلك فإنه عند استخدام هذه الأنواع من المحفزات يجب نزع الكبريت من اللقيم المستخدم إلى مستويات منخفضة جداً لكي تكون عمليات إعادة التشكيل مجدية اقتصادياً.

محفزات عمليات التماكب

تعد عمليات التماكب من أهم عمليات تحسين مواصفات وقود المحركات والتي يتم فيها تحويل الألكانات الخطية المنخفضة الوزن الجزيئي - مثل البننتان النظامي والهكسان النظامي - إلى تماكباتها المتفرعة بهدف رفع رقم أوكتانها لتكون مكونات للجازولين بتحسين صفاته الاحتراقية، كما أن تحويل البيوتان النظامي إلى أيزوبيوتان هام جداً لاستخدام الأخير في عمليات الأكللة مع الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي وأيضاً لاستخدامه في إنتاج ميثيل ثلاثي بيوتيل الإيثر، وذلك عن طريق نزع الهيدروجين منه وتحويله إلى أيزوبيوتين. هناك نوعان من المحفزات لعملية التماكب البنائي للبرافينات عن طريق أيونات الكريبتيوم أو الكربونيوم كمواد وسطية هما:

محفزات حامضية أحادية الوظيفة

تم اختبار مجموعة متنوعة من الأحماض لعملية التماكب البنائي للألكانات، ومن أكثر الأنواع المعروفة من هذه الفئة هو كلوريد الألمنيوم الذي يعرف

بحمض لويس أو محفز فريدل-كرافت. ولكن هذا الحمض لا يستخدم لوحده بل يقترن بحمض كلوريد الهيدروجين (HCl)، الذي يتفاعل ليكون مراكز فعالة للتماكب ويعطي حمض برونستد (HCl₃) الفعّال أيضاً في عملية التماكب. وقد استخدمت المجموعة (HCl/AlCl₃) على نطاق كبير في العمليات الصناعية القديمة.

ومن أهم المحفزات الحامضية السائلة هو حمض فائق الحامضية (HSbF₆). ويستخدم هذا الحمض مع (AlCl₃).

تعاني المحفزات الحامضية أحادية الوظيفة من مساوئ تفاعلات انتهاء السلسلة مما يؤدي إلى تثبيط المحفز، ولتلافي ذلك فإنه يضاف حمض جديد أثناء التشغيل في العمليات التي تستخدم محفزات أحادية الوظيفة، وذلك لتعويض الحمض المستهلك، ولهذا السبب فقد تم تطوير محفزات ثنائية الوظيفة لتحل محل محفزات أحادية الوظيفة.

محفزات ثنائية الوظيفة

في هذا النوع من المحفزات يقترن الحمض مع فلز يمتلك فعالية للهدرجة، ومن أمثلة هذه المحفزات ألومينا مكلورة مقترنة مع البلاتين، وسيليكا - ألومينا مقترنة مع البلاتين، وزبوليتات حامضية مقترنة مع البلاتين أو البلاديوم. كما يمكن اعتبار كبريتيدات الموليبدنوم أو التنجستن المنشطة بفلز النيكل والمدمعة على ألومينا مهلجنة أو سيليكا - ألومينا بمحفزات ثنائية الوظيفة.

ومن أهم المحفزات ثنائية الوظيفة المستخدمة في الصناعة لعملية تماكب الألكانات ذات الوزن الجزيئي المنخفض البلاتين المدعم على ألومينا تمت كلورتها بإمرار كلوريد الهيدروجين عليها، والبلاتين على سيليكا - ألومينا. ويستخدم أيضاً الزيولايت بدلاً منها عن طريق اقترانها مع فلز نبييل.

ويمكن تصنيف العمليات الصناعية لتماكب برافينات (C₅ و C₆) الموجودة في النفط الخفيفة غير المعالجة وفق استخدام المواد المحفزة إلى ما يلي:

- عمليات تستخدم (HCl/AlCl₃)، كمحفز

المستهلك وارتفاع تكلفة الإنتاج والتأثيرات السمية على البيئة. لذا فإن العاملين في مجال الصناعة ومراكز الأبحاث بصفة عامة ما زالوا يبحثون منذ سنوات لتطوير مواد محفزة صلبة لعملية ألكلة الأيزوبيوتان مع أوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي في الطور الغازي والسائل. وقد توصلت بعض الشركات البترولية إلى تقنيات جديدة يستخدم فيها أحماضاً صلبة، ولكن إلى الآن لم تستخدم أي منها على المستوى التجاري. وقد ركزت الأبحاث الحديثة على الأحماض الصلبة التي أساسها زيوليتات وأكاسيد فلزية، ولكن معظم هذه المحفزات تفقد فعاليتها وانتقائيتها بسرعة في تفاعلات الألكلة، لذلك فقد تم اقتراح واختبار أنواعاً عديدة من الأحماض الصلبة من أهمها ما يلي:

* **كبريتات الزركونيا:** وقدم تم تطويرها في العشر سنوات الماضية نظراً لصفاتها الحامضية الفائقة وقابليتها للألكلة الأيزوبيوتان مع أوليفينات، وقد وجد أن هذا المحفز فعالاً ذا انتقائية عالية لتكوين مركب ٢، ٢-٤ ثلاثي ميثيل البننتان الذي يعد مركباً أساسياً لرفع رقم أوكتان الجازولين وتحسين جودته، ولكن وجد أن عمر هذا المحفز قصير جداً لأنه يفقد فعاليته بسرعة نتيجة توضع الكربون على سطحه، لذلك فهو يحتاج إلى إعادة تنشيط بشكل مستمر، إضافة إلى ذلك فإنه يكوّن منتجات تكسير من C₅-C₇، بكميات كبيرة نظراً لاحتوائه على كمية كبيرة من الكبريت. ولتجنب ذلك فقد تم تعديل المحفز بتحميل البلاتين والحديد والمنغنيز على سطحه وإجراء تفاعل الألكلة عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٦٠-١٥٥ م، ونسب متنوعة من الأيزوبيوتان إلى الأوليفين.

وفي أبحاث أخرى تم استخدام كبريتات بعض الأكاسيد الفلزية مثل: SO₄/Fe₂O₃, SO₄/Al₂O₃, SO₄/TiO₂, SO₄/SnO₂ تحت ظروف متنوعة، ووجد بأن النواتج هي عبارة عن مأكبات للبننتان، والهكسان، والهيبتان، والأوكتان، ولكن كان مردود الألكيلات المرغوبه لتحسين جودة الجازولين كئلاثي ميثيل البننتان منخفض جداً.



مصفاة تكرير النفط.

الكبريت فهو مادة أكالة ولكنها غير متطايرة، والتعامل معها أسهل من التعامل مع حمض فلوريد الهيدروجين. ولكن من مساوئ استخدامه كمحفز في عمليات الألكلة استهلاكه بكميات كبيرة حوالي (٧٠-١٠٠) كجم من الحمض لإنتاج طن واحد من المركبات المؤلكلة، إضافة إلى ذلك فإن درجة نوبانه منخفضة جداً ودرجة حرارة التفاعل المثلى ٤-١٠ م، مما يتطلب إضافة وحدات تبريد إضافية لتبريد وحدة الألكلة، وبالتالي رفع تكاليف إنتاج الألكيلات. وإذا أجريت العملية عند درجة حرارة ١٨ م، فإن ذلك يسبب تفاعلات أكسدة للمركبات الهيدروكربونية مع تشكل ماء وغاز ثاني أكسيد الكبريت الذي يعد ملوثاً وضاراً على البيئة. وعلاوة على ذلك فإن الحمض المستهلك يحتوي على مركبات هيدروكربونية ثقيلة وماء، ويكلف إعادة تنشيطه ثلاثة أضعاف تكلفة الحمض الجديد. كما أن وجود أوليفينات من (C₃ و C₅) يؤدي عادة إلى استهلاك أكبر للحمض وخفض رقم أوكتان الألكيلات.

ونتيجة لذلك فإن عمليات الألكلة باستخدام (HF و H₂SO₄) تعاني من مردود منخفض للمركبات المؤلكلة، وتآكل وصعوبة في التخلص من الحمض

أحادي الوظيفة.

- عمليات تستخدم فلز نبييل مع ألومينا مكلورة كمحفز ثنائي الوظيفة.
- عمليات تستخدم فلز نبييل على سيليكات ألومينا كمحفز ثنائي الوظيفة.
- عمليات تستخدم فلز نبييل على زيوليتات كمحفز ثنائي الوظيفة.

محفزات أخرى

من أهم تلك المحفزات ما يلي:

محفزات ألكلة الأيزوبيوتان مع أوليفين

تزداد أهمية عملية ألكلة الأيزوبيوتان مع أوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي لإنتاج مركبات لها عدد أوكتان عال وضغط بخار ريد منخفض، وجازولين في صناعة التكرير. ويزداد الطلب في الوقت الحاضر على المركبات المؤلكلة بعد صدور قوانين بيئية بشأن خفض نسبة المركبات الأروماتية والأوليفينات في الجازولين، بالإضافة إلى إزالة ميثيل ثلاثي بيوتيل الايثر من الجازولين كلياً. ونظراً لأهمية تلك المركبات في الجازولين لرفع رقم أوكتانه ومنع عملية الدق في المحركات فإن خفض نسبتها أو إزالتها منه يقلل من جودته، لذا فقد لجأت معظم مصافي تكرير النفط إلى تطوير عمليات ألكلة الأيزوبيوتان مع البيوتينات.

تستخدم طرق الألكلة التقليدية في الوقت الحاضر أحماضاً سائلة مثل حمض الكبريت وحمض فلوريد الهيدروجين لتحفيز تفاعل الألكلة، ولكن استخدام هذه الأصناف في الطرق الصناعية يسبب مشاكل كثيرة، وذلك لأن حمض فلوريد الهيدروجين مادة أكالة وسائل عالي السمية وله درجة غليان قريبة من درجة حرارة الغرفة، فعند تحرره في الهواء الجوي فإنه يشكل أبخرة تنتشر في طبقات قريبة من سطح الأرض لمسافات تبلغ الكيلومترات. لذلك فإن منظمات حماية البيئة تمارس ضغوطاً على مصافي تكرير النفط التي تستخدم حمض فلوريد الهيدروجين في وحدات الألكلة لاستبداله بمادة محفزة أخرى، أما بالنسبة لحمض

* **بوليمرات عضوية حامضية:** حيث من المعلوم أن تفاعل ألكلة الأيزوبيوتان مع الأوليفين يتم ديناميكياً عند درجات حرارة منخفضة تتراوح ما بين ٢٠ - ١٥٠ م. وعند هذا النطاق من درجات الحرارة يمكن استخدام راتنجات عضوية كمادة محفزة، وقد أظهرت الأبحاث بأن مادة النافيون (راتنج حمض السلفونيك فوق المفلور) مادة فائقة الحامضية وفعالة وذات انتقائية عالية كمحفز في عملية ألكلة الأيزوبيوتان مع ٢- بيوتين. ولكن نظراً لمساحة سطحها الصغيرة جداً (٢٠ م^٢/جم) فإن المراكز الحامضية الفعالة فيها محدودة، ولا يمكن استخدامها على مستوى تجاري، لذا فقد طور أحد الباحثين مادة محفزة صلبة من النافيون بإدخال جسيمات من راتنج النافيون بحجم النانو في داعم من السيليكا عالي المسامية، ووجد بأن هذا المحفز سرع التفاعل بمعدل أعلى من محفز النافيون غير المدعم.

* **الزيولايت:** وقد بدأ استخدامها كمادة محفزة في التفاعلات العضوية في بداية الستينات، حيث استخدمت بداية في الصناعات البترولية والكيميائية وتصنيع الوقود، ومن ثم اتسع استخدامها في المجالات الأخرى.

وقد استخدم الباحثون في شركة موبيل للبتترول في بداية الستينات عدة أنواع من الزيوليتات في تفاعلات ألكلة الأيزوبيوتان مع أوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي مثل الإيثيلين أو البروبيلين أو البيوتينات، حيث أجري تفاعل الألكلة في مفاعل مغلق (صاد موصد) باستخدام زيولايت من نوع إكس (X) وعند درجة حرارة ١٠٠ م.

ومن أنواع الزيوليتات الأخرى التي تم اختبارها لعملية الألكلة هي: الفوجاسيتات (Faujasites) الحامضية، ونوع (Y)، ونوع (USy)، حيث استخدمت هذه الأنواع كما هي أو محمل عليها بعض أنواع الفلزات مثل اللانثانوم وغيرها، وقد وجد بأن هذه الأنواع تفقد فعاليتها بسرعة بغض النظر عن ظروف التشغيل. إضافة لذلك أقترح بعض الباحثين في مراكز أبحاث كل من شركة يونيون كربايد (Union Carbide Corp)،

وشركة إسو (ESSO)، والمعهد الفرنسي للبتترول وغيرها من الشركات ومراكز الأبحاث الأخرى، تحميل بعض أنواع الفلزات النبيلة على الفوجاسيتات. وقد أظهرت هذه الأنواع فعالية أكثر من تلك الأنواع التي ذكرت سابقاً، إلا أنها تفقد نشاطها أيضاً بسبب توضع الكربون على سطحها.

كما تم اختبار أنواعاً أخرى من الزيوليتات ذات حجوم مسامية كبيرة ومراكز حامضية عالية من فئة (ZSM) ومناخل جزيئية من نوع (MCM-41)، وغيرها، ووجد بأنها فعالة وذات انتقائية عالية لتكوين متماكبات ثلاثي ميثيل البننتان الهامة جداً في مجال تحسين جودة الجازولين ورفع رقم أوكتانه.

* **بولي الأحماض غير المتجانسة (Heteropolyacids):** وهي أحماض ذات حامضية قوية ولكنها وهي في الحالة الصلبة ليست مسامية وبمساحة سطحية أقل من (١٠ م^٢/جم)، وتحتوي أملاح هذه الأحماض على كاتيونات كبيرة مثل:-

(K⁺ و Rb⁺ و NH₄⁺) وبمساحة سطحية (١٥٠ م^٢/جم). ولزيادة المساحة السطحية تحمل هذه الأنواع من الأحماض على دواعم ذات مسامية عالية. فعلى سبيل المثال، تحميل حمض ١٢- تنجستو الفوسفوريك (H₃PW₁₂O₄₀) على داعم مسامي من السيليكا أو السليكا-ألومينا أو (MCM-41) وغيرها من المواد المسامية الداعمة الأخرى. وقد تم اختبار مثل هذه المواد كمحفزات في تفاعل ألكلة الأيزوبيوتان مع ٢- بيوتين في الطور السائل عند درجة حرارة ٣٣ م ووجد بأنها فعالة وذات انتقائية لا بأس بها

لتكوين متماكبات ثلاثي ميثيل البننتان. وتعتمد فعالية وانتقائية هذه المحفزات على ثباتية الحمض وقوة ارتباطه بالداعم والحامضية والمسامية وغيرها من العوامل الأخرى. كما وجد أنه عند استخدام أملاح هذه الأحماض فإنها أكثر فعالية من استخدام الحمض لوحده أو المدعم. فعلى سبيل المثال، تم

اختبار أملاح الأمونيوم والبتواسيوم والسيزيوم لحمض ١٢- تنجستو الفوسفوريك كمحفزات في عملية ألكلة الأيزوبيوتان مع ٢- بيوتين بنسبة مولية ١:١٥ على التوالي وعند درجة حرارة ٨٠ م، ووجد بأنها فعالة ولكنها تفقد نشاطها بسرعة.

* **أحماض لويس على دواعم صلبة:** حيث أقترح استخدام ثلاثي فلوريد البورون مع مواد صلبة مثل راتنج التبادل الكاتيوني وأكاسيد غير عضوية مثل السيليكا، واستخدام أحماض لويس أخرى مثل ثلاثي كلوريد البورون وثلاثي كلوريد الألنيوم وخماسي فلوريد الألنيوم مع أكاسيد أخرى مثل الألومينا في عمليات ألكلة الأيزوبيوتان مع البيوتينات. ويبين الجدول (٢) تأثير مماكبات البيوتين في مزيج اللقيم في الألكلة الأيزوبيوتان مع البيوتين في الطور السائل باستخدام محفز من (BF₃/SiO₂) عند درجة حرارة صفر مئوية وضغط ١,١ ميغاباسكال ونسبة الأيزوبيوتان / البيوتين ١٠:١.

يلاحظ من جدول (٢)، بشكل عام بأن تكوين متماكبات الأيزو أوكتان وبالتالي عدد الأوكتان يعتمدان بشكل أساسي على نوعية البيوتين المستخدم وظروف التفاعل مثل درجة الحرارة، والضغط، ونسب المواد المتفاعلة، والسرعة الفراغية، وغيرها من الظروف الأخرى.

كما استخدمت مجموعات أخرى مشابهة من المواد المحفزة في عمليات الألكلة كثلاثي كلوريد الألومنيوم مع مواد داعمة من الألومينا الانتقالية عند ظروف

بيوتين في اللقيم	١-بيوتين	٢-بيوتين	أيزوبيوتين
منتج (C ₉) (%) وزناً	٣,٣	٨,٠	١٤,١
منتجات خفيفة (C ₇ - C ₅)	٨٩,٨	٨١,٩	٧١,٩
أيزوأوكتانات	٦,٩	١٠,١	١٤,٠
منتجات ثقيلة (C ₁₀)	٩٥,١	١٣,٩	١٢,٠
متماكبات ثنائي ميثيل الهكسان	٤,٩	٨٦,١	٨٨,٠
متماكبات ثلاثي ميثيل البننتان	٧٣	٩٦	٩٤
عدد أوكتان منتج الألكيل			

جدول (٢) تأثير مماكبات البيوتين في مزيج اللقيم في ألكلة الأيزوبيوتان مع البيوتين في الطور السائل باستخدام محفز (BF₃/SiO₂).