المحفزات النانوية في الصناعة البترولية والبتروكيميائية

د. محمد شفيق الكناني

المحفِّزات عبارة عن مواد تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي؛ عن طريق خفض طاقة التنشيط اللازمة للوصول إلى الحالة النشطة دون أن تدخل أو تتغير في التفاعل، وبالإضافة إلى ذلك فإن المحفزات يمكن أن تلعب دوراً في تغيير درجات الحرارة، والضغوط التي تتم عندها معظم التفاعلات الكيميائية المختلفة، مما يجعلها ذات فائدة اقتصادية كبيرة.

استخدمت المواد المحفِّزة على الأقل منذ بدء عصر الصناعة، أي منذ منتصف القرن الثامن عشر، عندما بدأ استخدام البلاتين في تحضير كل من حمض الكبريت وحمض النيتروجين، والنيكل في هدرجة الإيثيلين، والنيكل والكوبالت لتصنيع الميثان من أول أكسيد الكربون والهيدروجين، وأكسيد الفناديوم لأكسدة النفثالين.

تتالت بعد ذلك الصناعات الكيميائية التي تقوم على استخدام أنواع لا تعد ولاتحصى من المواد المحفِّزة، ومازالت تتطور إلى يومنا هذا بعد اكتشاف البترول. وقد دخل العديد من المواد المحفِّزة في عمليات تكرير البترول، مثل: عمليات التكسير الحفزي، والألكلة، والتماكب، وإعادة التكشيل، ونزع الكبريت بالهدرجة، ونزع النيتروجين والفلزات الثقيلة وغيرها من العمليات الأخرى، كما توسع استخدامها بشكل مضطرد في السنوات الأخيرة في مجالات الصناعات البتروكيميائية والمواد الصيدلانية وغيرها.

تتضمن التفاعلات الحفزية الخطوات التالية:-

- امتزاز المواد المتفاعلة على سطح المادة المحفِّزة.
- انتشار المواد المتفاعلة على السطح.
- التفاعل على السطح.
- انتشار المواد الناتجة عن التفاعل على السطح.
- مج المواد الناتجة عن التفاعل من السطح.

وتتطلب عملية التحفيز توازناً بين الامتزاز والتفاعل والمج من على سطح المادة المحفِّزة، وبناءً عليه؛ فإذا كان الامتزاز قوياً أو ضعيفاً لا يحصل التفاعل.

وتعد المساحة السطحية من أهم خصائص المادة المحفِّزة، حيث تلعب دوراً مهماً في تحفيز التفاعلات الكيميائية، فكلما صغر حجم جسيمات المادة المحفِّزة؛ ازدادت مساحتها السطحية. وبناءً على ذلك؛ فإنه من الواضح أن تطوير أو اصطناع محفِّزات بمقياس النانو ضروري جداً لتحقيق فعالية عالية لعملية التحفيز، ويسمى هذا النوع من المحفِّزات بالمحفِّزات النانوية (Nanocatalysts) والتي هي عبارة عن مواد تتصف بمساحة سطحية عالية جداً قد تتجاوز ١٦٠٠ مترمربع/جرام، وأقطار مسامات في مجال ٢-٥٠ نانو متر بترتيب فراغي منتظم.

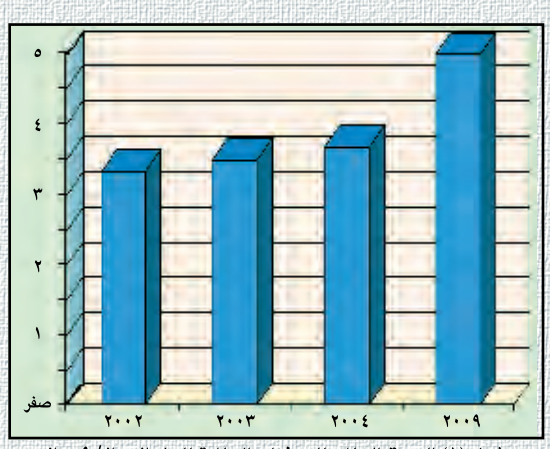
إن خفض حجم جسيمات المادة المحفِّزة إلى النانو مترات يزيد بشكل كبير المساحة السطحية لكل جرام من المحفِّز، مما يعزز مستوى الفعالية الحفزية. وبالتالي ينخفض الزمن الذي تستغرقه العملية، وتقل الأدوات والمعدات المستخدمة كما تقل المادة المحفزة، مما يخفض من سعر تكلفة تحضير المنتج.

ومن أهم العوامل التي تحدد سلوكية المادة المحفِّزة النانوية هي:-

- تعديل البنية الإلكترونية.
- تداخل سطوح بنوية مختلفة.
- توزع الفلز أو أكسيد الفلز على سطح الداعم والتداخلات فيما بينها.
- الاختلاف في خصائص انتقال الطور السائل.
- نوع وحجم الداعم الفعال والداعم غير الفعال.
- حجم جسيمات الفلز أو أكسيد الفلز على الداعم.

ونظراً للتقدم الهائل الذي حدث في تقنية وعلوم النانو؛ فإن صناعة المواد ذات البنية النانوية هي في حالة تطور مستمر وبحث مكثف. وقد لعبت هذه التقنيات دوراً مهماً في دعم وتطور القطاعات الصناعية، بما فيها مجال الصحة والصناعات الغذائية والدوائية والنقل والطاقة والمجالات البيئية، ومصادر الطاقة المتجددة، وخفض استهلاك المواد، بالإضافة إلى إيجاد بدائل من المواد محدودة التوفر.

ومن أهم القطاعات التي دخلت إليها تقنية النانو في مجال المحفِّزات هي التكرير والبتروكيميائيات؛ حيث بلغ السوق العالمي للمحفِّزات النانوية حوالي (٣,٧) بليون دولار في عام ٢٠٠٤م، ومن المتوقع أن يصل إلى حوالي (٥) بليون دولار في عام



● شكل (١) السوق العالمي للمحفزات العالمية للعام ٢٠٠٢/٢٠٠٩م.

٢٠٠٩م، أي بمعدل زيادة سنوية تصل إلى (٦,٣٪)، يقابلها زيادة في سوق تقنية النانو تصل إلى (٣٠,٤٪)، ويبين الشكل (١) السوق العالمي للمحفزات النانوية.

وقد دخلت المحفزات النانوية في مجال التطبيق الصناعي، مثل: صناعة الإنزيمات والزيوليتات والفلزات الانتقالية، كما يوجد أنواع جديدة من المحفِّزات النانوية، مثل: أكاسيد الفلزات الانتقالية، والميتالوسين، وأنابيب الكربون النانوية، وبعض أنواع الدواعم مثل: السليكا، وأكسيد التيتانيوم وغيرها.

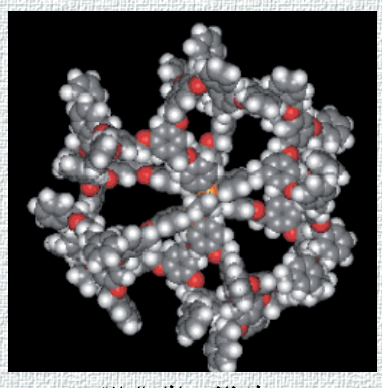
ويعد قطاع التكرير والبتروكيميائيات أكبر القطاعات استخداماً للمحفزات النانوية، ففي عام ٢٠٠٣م بلغ السوق العالمي لها أكثر من (٣٨٪)، تليها القطاعات الكيميائية والمواد الصيدلانية (١٩,٦٪)، وصناعة المواد الغذائية (١٩٪)، و المجالات البيئية (١٣,٤٪). وهناك بعض قطاعات الاستخدام النهائي للمنتجات تستهلك محفزات نانوية أخذت تنمو بشكل أسرع، وبشكل خاص يتوقع أن يصل نمو البوليمرات السنوي إلى (٢٢,٩٪) ما بين ٢٠٠٤-٢٠٠٩م، والطاقة (٣٤,٥٪)، والتقنية النانوية (٩٠,٤٪) وتطبيقات أخرى متنوعة مثل مجالات الدهانات (٣٥,٧٪)، ومن المتوقع أن تزداد مساهمة المحفزات النانوية في جميع هذه الشرائح بشكل ملحوظ بحلول عام ٢٠٠٩م.

تستخدم أنواع متعددة من المواد المحفزة والدواعم النانوية في قطاعي التكرير والبتركيميائيات، ومن أهمها ما يلي:-

محفزات ثنائية الفلز

تعد عملية إعادة التشكيل الحفزي في مصافي تكرير البترول من أكثر العمليات استخداماً للمحفِّزات ثنائية الفلز حيث تستخدم لرفع عدد أوكتان النفثا، ومزيج المركبات الهيدروكربونية عن طريق تفاعلات نزع الهيدروجين، والتماكب والتحلق بنزع الهيدروجين والتكسير؛ وذلك لجعلها مواد ملائمة لرفع أوكتان الجازولين وصناعة مواد بتروكيميائية أخرى. ويتراوح حجم النفثا المعالجة عالمياً حوالي ١٣ مليون برميل يومياً. يستخدم قرابة ٣٠-٣٥٪ منها لرفع رقم أوكتان الجازولين.

تعتمد جميع المواد المحفِّزة المستخدمة حالياً على البلاتين، وتصنع مثل هذه الأنواع من المحفِّزات على شكل تركيبات ثنائية من فلز البلاتين (Pt)، إما مع القصدير (Sn) أو مع الرينيوم(Re).



● محفز نانوي لفلز البلاتين.

تعتمد نوعية منتج النفثا النهائي على بيئة المادة المحفِّزة؛ لأنه أثناء عملية إعادة التشكيل تحدث تفاعلات كيميائية مختلفة في مراكز مميزة فعالة حفزياً. وقد تم تطوير مثل هذه الأنواع من المحفِّزات بمقياس النانو لعمليات إعادة التشكيل حيث تتميز بإعطاء مردود عال من المنتجات المرغوب بها برقم أو كتان أفضل مقارنة مع المحفِّزات التقليدية، وطول عمر المحفِّز، والحد من التفاعلات غير المرغوب بها، مثل: التحلل بوجود الهيدروجين والتفحيم (Coking).

محفِّزات فلزات وأكاسيد فلزات مدعمة

يعد البلاتين المحمل على زيوليتات بمقياس النانو: من أهم أنواع المحفِّزات، حيث تستخدم في هدرجة المركبات العطرية في وقود الكيروسين والديزل، والتكسير الهيدروجيني لثلاثي آيزوبروبيل البنزين، وألكلة النفثالين، وهدرجة الفينانثرين والنفثالين كما وجدت أنواع أخرى من هذه المحفِّزات تستخدم في عمليات المعالجة بالهيدروجين للمشتقات البترولية والتي تتضمن عمليات نزع الكبريت ونزع النيتروجين بوجود الهيدروجين للقائم الثقيلة، وهدرجة المركبات العطرية في المقطرات. ومن أهم هذه المحفِّزات (Ni-Mo) و(Co-Mo)

المحملة على زيوليتات بمقياس النانو، ومازالت مثل هذه المحفِّزات في طور البحث والتطوير.

أكسيد السيريوم المحمل على أكسيد الخارصين

يعد الإيثيلين من أهم المواد الأساسية في الصناعة الكيميائية الحديثة، وهو يصنَّع من عمليات التكسير الحراري لبعض المشتقات البترولية في الوقت الحالي. كما أن الأكسدة الازدواجية للميثان مع ثاني أكسيد الكربون كمؤكسد تعطي طريقة بديلة واعدة للحصول على الإيثلين في حال نفاذ البترول، وذلك باستخدام مصادر الغاز الطبيعي المتوفرة وثاني أكسيد الكربون الناتجة عن البيوت المحمية. ولتحقيق هذا الهدف فقد تم تطوير مواد محفِّزة جديدة من أكسيد السيريوم المحمَّل على أكسيد الخارصين (CeO_2/ZnO) على شكل جسيمات بمقياس النانو لها فعالية عالية، وقد تم تحضير الجسيمات على شكل كريات يصل قطرها إلى ١٠ نانومتر وبمساحة سطحية عالية.

الروثينيوم المحمَّل على الألومنيا

يعرف فلز الروثينيوم بفعاليته الحفزية العالية في صناعة النشادر (الأمونيا)، ويحضر هذا المحفِّز على شكل جسيمات بمقياس النانو باختزال كلوريد الروثينيوم في جليكول الإيثيلين. وقد تم تحميل جسيمات من الروثينيوم يصل قياسها إلى ٥ نانو متر على داعم من الألومينا. وقد أظهر هذا المحفِّز كفاءة عالية في صناعة النشادر، بالإضافة إلى العمليات الحفزية لإزالة غاز ثاني أكسيد الكبريت السام من وحدات توليد الطاقة، ومحركات الاحتراق والمراجل. كما تم تطوير أنواعاً أخرى من مثل هذه المحفزات بمقياس النانو لتفاعلات هدرجة النتريلات في الطور السائل التي تدخل في صناعة الألياف الصناعية.

الأنتيمون المحمَّلة على أكسيد القصدير

تم تحضير مثل هذه المحفِّزات بمقياس يصل إلى قرابة ١٠ نانو متر لاستخدامها في أكسدة البروبلين إلى الأكرولين، وكذلك نزع الهيدروجين من البيوتانات (أجزاء C4) إلى ٣,١- بيوتادايين والأكسدة الانتقائية للأوليفين.

محفِّزات أكسيد التيتانيوم

تحضر مثل هذه الأنواع من المحفِّزات على شكل جسيمات بمقياس يتراوح ما بين ٢٥-٨٥ نانو متر، ولهذه المحفِّزات تطبيقات عديدة في تفاعلات التحفيز الضوئي التي هي من أهم التفاعلات لمعالجة الملوثات والنفايات، بالإضافة إلى استخدامها في الطاقة الشمسية. كما وجد أن لأكسيد التيتانيوم فعالية حفزية ضوئية عالية في تفكيك حمض النمل وأكسدة النفثالين. بالإضافة إلى استخدامه كمادة محفِّزة، فإنه يستخدم أيضاً كمادة داعمة للفلزات وأكاسيد الفلزات التي لها تطبيقات متنوعة في العمليات البتروكيميائية. فعلى سبيل المثال: يستخدم محفِّز البورون المحمَّل على أكسيد التيتانيوم بمقياس النانو في إنتاج الهيدروجين من الماء وأكسدة المركبات الهيدروكربونية.

بنيات نانوية من السليكون

هذا النوع من المحفِّزات عبارة عن: جسيمات من السليكون، أو أكسيد السليكون بمقياس النانو، تكون أحياناً على شكل كريات تتراوح أقطارها ما بين ٤٠-٤٥ نانومتر، وبمساحة سطحية تتراوح ما بين ٢٠٠-٣٠٠م٢/جرام.

يستخدم أكسيد السليكون كمادة داعمة ـ لوحده، أو ممزوجاً مع الألومينا ـ للفلزات وأكاسيد الفلزات، وذلك في عمليات تكسير البترول إلى جازولين. وتحضر مثل هذه الأنواع من المحفِّزات بمقياس النانو من التحلل المائي اللهبي (Flame Hydrolysis) لمحاليل هاليدات الفلزات السائلة. وقد تم تحضير كريات وأسلاك نانوية بشكل منتظم بتسخين الفلزات وأكاسيدها السليكون في مفاعل تصل درجة حرارته ١٣٠٠°م في جو من غاز الآرجون. ومن أهم مميزات هذه الطريقة أنه لا يستخدم فيها مذيب أو سائل ولاينتج عنها غازات. وتبلغ أقطار الكريات النانوية الناتجة عن هذه الطريقة ما بين ٣٥-٥٠ نانومتر.

علاوة على ذلك تستخدم هذه التقنية لتحفيز أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد القصدير المحمّلة على السليكا.

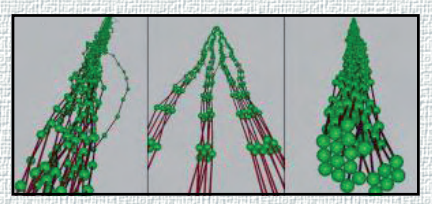
وقد أظهرت نتائج تحليل هذه المحفِّزات المدعمة تبعثر (تشتت) منتظم لأكاسيد الفلزات الفعالة على الداعم على شكل جسيمات يبلغ مقاسها ٣ نانومتر على ٤٠ نانو متر من جسيمات السليكا. ويمكن تحضير أنابيب وألياف نانوية منتظمة باستخدام التقنية نفسها، وذلك بتغيير درجة حرارة المفاعل، ومعدل تدفق الغاز الخامل. ويبلغ طول الأنابيب بضع ميكرونات بينما تتراوح أقطارها ما بين ٧٠-٨٠ نانومتر.

تستخدم هذه المحفِّزات في عملية هدركسلة الفينول (Phenol hydroxylation).

كما ويمكن تحضير بنيات نانوية للسليكون التي تعرف بالزيوليتات أو المناخل الجزيئية بطريقة حرارية مائية (Hydrothermal)، ومن أهم هذه البنيات في الوقت الحالي ما يلي:

• حبال نانوية

الحبال النانوية (Nanoropes) عبارة عن: جسيمات بمقاس النانو على شكل حبال



• حبال نانوية.