



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الأنبار

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

البلمره المحدده للاستيلين على عنصر معدل مع ZSM-5 كعامل مساعد

Oligomerization of Acetylene on Metal- Modified ZSM-5 Catalysts

تقييم تفاصيل ظروف التفاعل المثلى وأزالة الاستيلين من سيل تدفق الاثيلين
Detailed Evaluation of Optimum Reaction Conditions and the Removal
of C_2H_2 from C_2H_4 Stream

بحث مقدم من قبل الطالبة

مروه محمد صبري محمود

وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في الكيمياء

أشرف

أ.م.د. علي سامي أسماعيل

الخلاصة

تحويل الاستيلين الى هيدروكربونات عليا على العامل المساعد $\text{Ni/ZSM-5 / Al}_2\text{O}_3$ جرى اختباره واعتباره مسلك محتمل لتكوين مركبات تستخدم كمواد كيميائية أو/و لتحضير الكازولين. بالاضافة لذلك ، تم دراسة الهدرجة الانتقائية للاستيلين في سيل تدفق الاثيلين. الفعالية والانتقائية للعامل المساعد تم تعزيزها بواسطة اضافة CO الى سيل غازات التغذية للمتفاعلات. وكان دور CO يعزى للمنافسة مع الاستيلين مع/ و فحم الكوك للامتزاز على المراكز الفعالة.

البوليمرات المحددة المتفرعة وغير المشبعة جرى تشخيصها وبالتحديد عند وجود CO، والذي يحسن من انتشار الناتج من خلال العامل المساعد ، مما يقلل من تكوين البوليمرات الاثقل. الفعالية لهذا العامل المساعد تتأثر سلبيا" عند تكوين هذه البوليمرات. الفعالية والانتقائية للعامل المساعد عند استخدام مقسم سرير المفاعل، كذلك من خلال الرصد الدقيق والمتابعة لدرجة حرارة التفاعل. تحسين فعالية المحفز وانتقائيته لوحظت عندما يستخدم البلاتين بدلا" من النيكل ، وقد وجد ان الفعالية والانتقائية تتحسن عندما يتم استبدال Al_2O_3 المخصص كحامل للعامل المساعد بحامل اخر وهو SiO_2 .

المقدمة Introduction

هذا البحث يركز على دراسة التحويل المحفز للاستيلين (Ethyne C_2H_2) الى هيدروكربونات اكثر فائدة . هنالك تفاعلان مختلفان للاستيلين تم دراسته في هذا البحث . التفاعل الاول وهو التفاعل المباشر للاستيلين النقي مع الهيدروجين لانتاج الاثيلين (Ethane C_2H_4) وبقية الهيدروكربونات المفيدة الاخرى . التفاعل الثاني يدرس عملية الهدرجة الانتقائية المحفزة للاستيلين ، عندما يكون الاستيلين موجود بشكل غير نقي في غاز الاثيلين المستخدم كغاز للتغذية . وتم ايجاز المبررات لاختيار كل من هذه العمليات لتحويل الاستيلين الى مركبات اخرى.

هدرجة الاستيلين لغاز التغذية المتدفق

بالتاكيد الاستيلين لا يوجد في الطبيعه ، مع ذلك يتم تحضيره بسهولة من الغاز الطبيعي ، النفثا والفحم ، وفي الفتره الممتده من 1920 ولغاية 1960 كان الاستيلين المادة الكيميائية الصناعية الهامه التي تخدم في تحضير مواد كيميائية اخرى كثيرة. مع ذلك ومع تحسن عمليات تكرير النفط ، استخدامات الاستيلين كانت في نهاية المطاف كمشتق بترولي كيميائي . وخاصة الاثيلين . في منتصف 1960، تم اغلاق اخر ماتبقى من مرافق انتاج الاستيلين على نطاق واسع في الولايات الامريكية . ولكن في الاونه الاخيره وللاهميه الصناعية للاستيلين ظهر مرة اخرى واستخدام الاستيلين كغاز تغذية (Feedstock) وبالتالي توسع استخدامه في جميع انحاء العالم . وعلى سبيل المثال البحوث الاخيره التي صدرت بخصوص استخدام الاستيلين كغاز تغذيه في تحضير الـ vinyl acetate[1] و Vinyl chloride[2] كذلك acetaldehyde[3] . ومنذ العام 1980 اخذ الطلب الكلي على الاستيلين بالتزايد في الولايات المتحدة وبمعدل 2 الى 4% سنويا. وتشير التقديرات الى أن الطلب الامريكي على الاستيلين قد يصل الى 185000 طن [4] بعد ان كان 101997 طن . استخدام الاستيلين في اوربا الغربية كان اعلى من ذلك بكثير ، حيث كان اجمالي كمية الاستيلين المستهلك يصل الى 710.000 طن في سنة 1990[4] . الامكانيات المستقبلية تشير الى امكانية استخدام الاستيلين على نطاق واسع لتحضير الوقود . وقد شجعت الزيادة الكبيره في اسعار البنزين في سنة 1970 ومؤخرا" حرب الخليج عام 1991 . إلى جانب احتياطات النفط المعروفة والمنخفضة نسبيا في الولايات المتحدة وغيرها من البلدان الصناعية الكبرى، والجهود المبذولة للحصول على الوقود من مصادر اخرى غير النفط . بالإضافة إلى ذلك، تستورد الولايات المتحدة النفط ما يقارب 60 مليار دولار سنويا، والتي

تمثل نصف الطلب في الولايات المتحدة، وبحلول عام 2012، وصلت الواردات من النفط إلى حوالي 70% من إجمالي الطلب في الولايات المتحدة [5].

واخيرا تم الرجوع الى تفاعل فيشر – ترويش لتحضير الوقود من الميثانول ، وهذا يعتبر كمثال لعمليات التصنيع الاصطناعية غير البترولية . وقد تحقق تقدما كبيرا في الاونه الاخيره في مشروع استخدام تفاعل فيشر – ترويش لتحضير الوقود البديل . الا ان هذه الطريقه قادره على المنافسه اقتصاديا" مع وقود المشتقات البترولية بالوقت الحاضر، على سبيل المثال عملية تحويل الميثانول الى البنزين تستدعي ايجاد عوامل مساعدة بديله عن العوامل المساعده غير الفعاله والتي يمكن ان يطلق عليها بالعوامل المساعده الضعيفه غير الفعاله [6]. وذلك في الواقع يحتاج لبذل جهد كبير لتحسين العامل المساعد [7-9]، بالاضافه لذلك يجب ان تصل السعه الوزنيه بالفراغ لكل ساعه weight hourly space velocity (WHSV) الى 2.0 h^{-1} مع استخدام درجة حراره عاليه نسبيا" 370 °C . وضغط عالي ($2.17 \times 10^3 \text{ kPa}$) . واعاده تدوير عاليه/ ونسب متفاعلات جديده (9/1) [10]. عملية انتاج الوقود من الميثانول لانتاج أوكتان تعكس المحتويات الاروماتية العاليه (40%) في مزيج الهيدروكربونات . ولكن الان الانظمه في الولايات المتحده تقييد المحتوى الاروماتي في وقود البنزين الى قيم اقل من ذلك بكثير . الدراسة الثانيه الشائعه والتي تقابل في تحضير الوقود بطريقه تفاعل فيشر – ترويش ، التي تقدم منتج انتقائي جيد ولكن بعامل مساعد ضعيف الفعاليه ، وتقليديا مفاعل 10 m^3 يتمكن من انتاج سوى 0.2 m^3 من السائل لكل ساعه [10]. لأنها في المقام الأول تنتج الأوليفينات الخطية، مع تراكيز عاليه نسبيا من الشمع البرافيني. ويتبع عادة التكسير بالهيدروجين والازمره بالهيدروجين لينتج معدل ناتج متوسط التقطير. الوقود الذي حصل عليه من هذه الطريقه له عدد أوكتان منخفض نسبيا، ويتم استخدامه بشكل رئيسي كوقود الديزل ووقود الطائرات. وترد معلومات تفصيلية حول الجوانب العمليه والنظريه لتفاعل فيشر - ترويش [11] .

نواتج الوقود الاصطناعي المحضر من الاستيلين وعلى الرغم من انها غير مستكشفه نسبيا في الوقت الحاضر. يوفر طريقا بديلا لإنتاج الوقود الاصطناعي. كما ذكر أعلاه. يمكن تحضير الاستيلين من الغاز الطبيعي ومن الفحم . في الواقع، أظهرت الدراسات التي أجريت مؤخرا تقدما كبيرا في تحضير الاستيلين بدرجة حرارة تحضير عاليه من الغاز الطبيعي في مستوى تصنيع التجريبي [12,13]. وقد أظهرت دراسات تصنيع تجريبي أخرى أن درجة الحرارة العاليه لمعالجه المخلفات الصلبه التي تقود الى تكوين الاستيلين كغاز اختراق رئيسي [14]. يمكن للمرء ان يلاحظ ان Chang

[15] et al. أظهر الانحلال الحراري بالبلازما باستخدام الاطارات لانتاج غاز محضر (مزيج من الهيدروجين واول اوكسيد الكربون) والاستيلين. بالاضافة لذلك [16] Onoe et al. حصل على 90% استيلين كناتج انتقائي من الميثان من خلال مفاعل البلازما المايكروويفي. وهكذا المصادر الوفيرة (مثلا الغاز الطبيعي ، الفحم ، المخلفات الصلبه) الموجودة لانتاج الاستيلين. ولكي تكون مفيدة من حيث انتاج الوقود الاصطناعي، يجب أن يكون الجانب الاقتصادي لانتاج الأسيتيلين ملائم وكفاءة تحويل الاستيلين الى هيدروكربونات عليا واسعة النطاق. ويجب ان تتحقق ايضا".

الدراسات السابقة لتحويل الاستيلين الى هيدروكربونات عليا باستخدام العامل المساعد

Previous Studies of the Catalytic Conversion of Acetylene to Higher Hydrocarbons

بعيدا" عن الاستثناء ، العوامل المساعدة المختلفه جرى توظيفها في ترقية الاستيلين الى هايدروكربونات عليا وهي عرضه مع الوقت الى التحول الى عوامل مساعده غير فعاله مع الوقت اثناء تدفق الاستيلين[17-21] . هذا التعطيل في العامل المساعد يعزى الى ظاهرة (الكوك) . والتي تنشأ من سهولة بلمرة الاستيلين. في الواقع الدراسات تتضمن فقط التجارب بطريقة الوجهه . بينما التجارب التي تستغرق وقتا ، فهي تحتاج الى تعديل للعامل المساعد . المواد المحفزه توظف في تلك الدراسات والتي تتضمن fluorinated oxide, aluminum oxide والمعادن النقيه والمعادن التي تستخدم كحوامل للعوامل المساعده والزيولايتات .

حتى الان ، العوامل المساعده التي تستمر طويلا لتحويل الاستيلين الى هيدروكربونات عليا ، تم ذكرها من قبل Timmons وآخرون [22]. وقد تحقق هذا التحويل بأستخدام العامل المساعد Ni/ZSM-5 و مزيج التفاعل يتكون من الاستيلين والماء (أي بدون اضافة الهيدروجين) . على الرغم من امكانية التوصل الى تحويل مستمر ، وهذا قد تم الحصول عليه عند استخدام سعه وزنية بالفراغ منخفضه نسبيا" ($WHSV_{C_2H_2} = 0.32 \text{ h}^{-1}$) وبوجود عدم استقرارية في العامل المساعد كما يتضح من التغير البطئ والمستمر في ناتج التوزيع مع الوقت . التغير البطئ في ناتج التوزيع نتيجة لتكون زياده في ناتج الميثان الغير مرغوب فيه ، والتي تمثل حوالي 50% من ناتج التوزيع بعد 26 ساعه فقط من تدفق غاز التغذية . بالاضافه لذلك وجود أول أكسيد الكربون في ناتج التوزيع الذي يعكس استخدام الماء في التفاعل كمانح لذرة الهيدروجين . في ضوء الاعتبارات أعلاه. من الواضح أن التحويل

المستمر المحفز للاستيلين الى هيدروكربونات عليا التي لم تحل المشاكل المهمة والتي تمثل تحديا في الوقت الحاضر. لاسيما وان الاستيلين يعتبر المصدر المحتمل لانتاج الوقود الاصطناعي . كما هو موضح في هذا البحث ، تم التعرف على كفاءة عملية التحفيز لتحويل الاستيلين الذي يوفر استقرارا ملحوظا على المدى الطويل والمستمر لتحويل الاستيلين.

الهدرجة الانتقائية لتراكيز الاستيلين المنخفضه في سيل الاثيلين التجاري

Selective Hydrogenation of Low Acetylene Concentrations in Commercial Ethylene Feed Streams

على الرغم من الملاحظات المشار إليها أعلاه بشأن فعالية الحفاز الضعيف في تحويل الاستيلين النقي إلى هيدروكربونات عليا ، هدرجة الأسيتيلين الموجود على شكل شوائب مع غاز الإيثيلين (بعد تكسيده) في نطاق صناعي. لذا يجب إزالة الكمية الصغيرة من الأسيتيلين في هذا السيل من غاز التغذية للـ C_2H_4 بسبب المخاطر المحتملة التي ينطوي كل من الأسيتيلين أثناء عمليات مع فصل المبردة، والأهم من ذلك، تسمح العامل المساعد الموظف للعملية الصناعية بالاستيلين، حيث يتم استخدام الأولفين كمادة خام. الأهمية التجارية للإثيلين تنعكس من حقيقة ان هذا المركب يمثل الوفرة في المنتج الكيميائي العضوي الصناعي. على سبيل المثال ، انشأت في 1997 تسعة مصانع كبيره في الولايات المتحدة لتحضير الاثيلين. لانتاج ما يصل الى 42.5 بليون باوند من الاثيلين في الولايات المتحدة [23]. من المهم ملاحظة أن الاتجاهات الحالية في صناعة الإثيلين تتضمن زيادة في تكسير نسبة أعلى من الأسيتيلين صناعيا وتحويلها لصنف الإثيلين [4].

وقد كرس الجهد الكبير لازالة الانتقائية لهذا الاستيلين غير النقي ، بينما تم تقليل استهلاك الأوليفين . صناعيا" ، العامل المساعد Pd/Al_2O_3 وهو بشكل عام يستخدم لازالة الاستيلين بعد تجزئة الاثيلين [24,25] (tail-end Fraction). أو عندما يكون مستوى الكبريت أقل من بضعة أجزاء من المليون. تكوين الـ (tail-end Fraction) يقارب 77% اثيلين ، 22% ايثان وحوالي 0.5-2.0 % استيلين [26]. واثناء العملية يلاحظ خسارة اقل من 1% من الاثيلين [27]. وعموما" يمكن تحويل الاستيلين الى اما الاثيلين او الهيدروكربونات العليا اعتمادا" على توفر مراكز فعاله على سطح العامل المساعد. في بعض البحوث . ومع ذلك تقترح تحول الاستيلين مباشرة الى الايثان [27-29]. بسبب الفعالية العالية للعامل المساعد البلاديوم ، الهدرجه يمكن انجازها عند درجة

حرارة (60-70 °C) ، وضغط (0.03-5 MPa) يستخدم بشكل عام ، وعادة تشتغل وحدة الهدرجة عند سعة حجمية للطور الغازي تبلغ $3 \times 10^3 - 7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ، وجود نسبة $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ تقارب 3/1 يتم اضافة كميته قليلة من اول اوكسيد الكربون الى التفاعل بهدف تعزيز الانتقائية للعامل المساعد . ولكن دورها في التفاعل غير واضح . عدم فعالية او انتهاء صلاحية العامل المساعد يعتبر من الصعوبات الكبيرة التي تنشأ عن مشاكل الانتشار في البلمرة بسبب تكوّن الهيدروكربونات السائلة المعروفة بـ (green oil) والتي تعمل الى غلق مسامات العامل المساعد [26,30].

يستخدم النيكل كعامل مساعد عندما تجرى هدرجة الاستيلين قبل التجزئة الاساسية [27] (front-end fraction) ، وخاصة قبل التبريد والتجفيف من الغاز الذي تكسر (raw gas front-end) [26] . عدد من البحوث المنشورة تركز على الهدرجة الانتقائية للاستيلين مع هذا المعدن [31]. وحدة الهدرجة النموذجية تحتوي 28% هيدروجين ، 32% ايثيلين ، 1% استيلين و 39% من غاز التخفيف . وتستخدم عادة ضغوط تصل الى 5 جو . تسمح العامل المساعد جزئيا مع H_2S او المركبتان وبالتالي تعطي حد ادنى من هدرجة الايثيلين .

هنالك دراسات قليلة تركز على استخدام البلاتين [31] كعامل مساعد ، والزيولايت [32] او السيلكا [33] كحوامل للعامل المساعد . اغلب البحوث المتاحة تنطوي على استخدام البلاتين ويكون الحامل له هو الالومينا، الالومينا هي حامل تجاري يستخدم في وحدات الهدرجة بسبب سطحه المنخفض نسبيا" وحصول حد ادنى من تفاعل البلمرة المحددة على سطحه، وهدرجة الايثيلين [34] . مرة اخرى ، فعالية العامل المساعد تقل وبالتالي تؤدي الى الهدرجة الانتقائية للاستيلين في جزء بروبيلين/ بروبان [35]. الطرق الاخرى للهدرجة الانتقائية للاستيلين جرى تقييمها [30,36]. الطور السائل عند الهدرجة المحفزة ، واستخدام مفاعل غشاء الكهروكيميائي هي من الامثلة الجيدة [37].

على الرغم من العمل المكثف في هذا المجال ، تكون ما يطلق عليه (green oil) يكون مصاحبا" لانتهاء صلاحية العامل المساعد ، وتبقى تمثل مشكلة عند استخدام المشتقات البترولية الاوليفينية كغاز تغذية لعمليات التصنيع الكيميائي . ومن الواضح ان وجود نسب قليلة من الاستيلين في سيل الغاز يمثل مشكلة كبرى في الصناعة التي لاتزال حتى الوقت الحاضر ، وبالتالي قد خصص لهذا كبيرا في هذا البحث من اجل تحسين الازالة الانتقائية للاستيلين من غاز التغذية للايثيلين ، وكما هو واضح في هذا البحث فان العملية توفر انتقائية طويلة الامد لهدرجة الاستيلين كذلك تم تطويرها بنجاح.

ويعتقد أن هذه العملية الجديدة توفر أيضا وعلى المدى الطويل انتقائية تحويل وعند سرعة تغذية الاوليفينات العليا أعلى من العمليات الصناعية المتوفرة حاليا.

اهمية العامل المساعد الزيولايت

كلا من التحول المباشر للاستيلين ، بالاضافه الى التحول الانتقائي للاستيلين الغير النقي في غاز التغذية الاوليفيني ، حقق نجاح في هذا البحث بأستخدام الزيولايت الذي يركز عليه العامل المساعد ، وبما ان الزيولايت يستخدم على نطاق واسع كعامل مساعد صناعي ايضا ، وخاصة في مجال الصناعة النفطية .

الزيولايتات تستخدم على نطاق واسع كمناخل جزيئية ، التبادل الايوني، حامل للعوامل المساعده ، وكذلك كعامل مساعد.

في هذه التطبيقات ، تركيب المسام ، الحامضيه ، والاستقرارية الحرارية للزيولايت من المميزات المهمة. تحضير الزيولايت وخاصة الزيولايتات ذات السيلكا العاليه (مثلا نسب سيلكون/ الالمنيوم من 5 الى مالانهاية) قد تم توظيفها في عدة تفاعلات محفزه خلال العقدين الماضيين .

الزيولايتات المحضره تظهر خواص غير موجوده في المواد التي تحدث بشكل طبيعي، وعلى سبيل المثال، الزيولايت ذات السيلكا العاليه غير موجود في الطبيعة وتلك المواد المحضره لها استقرارية حرارية اعلى من الزيولايت الطبيعي .

لقد وجد عند تحضير الزيولايت ZSM-5 ولحد الان دراسات واسعه ومنذ ان تم تحضيره في 1972[38]. استمر الاهتمام في الزيولايت ZSM-5 وذلك لتطبيقاته الواسعه كعامل مساعد في مختلف العمليات الصناعية الكيميائية كما في تحضير الامونيا ، التكسير بالهيدروجين ، التكرير بالهيدروجين ، هدرجة الاستيلينات ، الازمره ، الاكسده والاختزال . وهكذا . بالاضافه الى دوره في عمليات الامتزاز . التطبيقات في هذا كذلك في زيولايتات الاخرى في التفاعلات الصناعية تم استعراضها مؤخرا"من قبل [39] Kallo et al و [40] Chen et al . هيكلها" ، يعتبر الزيولايت ZSM-5 متوافق مع مايسمى Pentasil وهي وحدات ترتبط مع بعضها البعض بتقاطعات على شكل جسور اوكسجينية وبتشكيل متموج . وفي ضوء حلقاته الخمسه ذات الحلقات الشبكية . بل هو مادة مسامية تظهر القنوات المتقاطعه ، احدهم مستقيم والاخر على شكل جيبي ، والتي حجم اقطار مسامها يقارب الـ 0.55 نانوميتر ، تلك المسامات توفر حاله من الخصائص الانتقائية لهذا الزيولايت .

الخصائص المتأصلة في الزيولايت بالامكان تعديلها وتحسينها بطرق عديدة [41]. وعلى سبيل المثال ، معظم الملاحظات السابقة عن تطبيقات الزيولايت تنطوي على استخدام المواد المعدنية المعدلة . وعموما يتم هذا التعديل بواسطة التبادل الايوني او التشرب بواسطة ادماج المعدن في اطار عمل الزيولايت بطريقة تفكك المعدن الحاوي على مركب لاعضوي او عضوي امتز سابقا على سطح الزيولايت . او بواسطة كبسلة المعدن – معقد داخل تجويف الزيولايتات .

طرق العمل التقليدية لتحضير معدن – زيولايت معدل (باستثناء تلك التي يتم فيها تغليف المعدن على شكل كبسولة كمعقد داخل قفص الزيولايت) التي لاتقيد مكان المعدن داخل تركيب الزيولايت . ذرات المعدن تكون موجودة في التجاويف، القنوات و على الاسطح البلورية . التوزيع غير المتجانس للمعادن ، بالاضافة الى معادن على سطح البلورة يثير اثنان من الخصائص الرئيسيه لهذه المواد ، اولها : تكون المراكز الفعالة المختلفة على العامل المساعد وذلك لوجود بيئات مختلفة من المعدن [42] وثانياً: هيئة الخصائص الانتقائية للزيولايت التي ربما جزيئاً يتم فقدانها بسبب ذرات المعدن التي بإمكانها التفاعل مع المواد المتفاعلة على سطح البلورة ، وبالتالي تجنب مرور المتفاعلات من خلال مسام الزيولايت . لهذا السبب ، هنالك جهود عده للحد من العامل المساعد بواسطة المعدن الموجود على سطوح العامل المساعد في الكثير من العمليات الصناعية [43]. وهذا عادة يتم عن طريق تعطيل المراكز الفعالة على سطوح البلورة مع السموم التي تكون غير قادره على دخول مسام البلورة .

الدراسة الحالية توظف العوامل المساعدة معدن معدل- ZSM-5 لتحقيق تحويلات الاستيلين المطلوبة . التي فيها نسبة المادة Si/Al عاليه نسبياً (30/1) كذلك توظيف تلك التي يتم تشربها مع مختلف المعادن. ولاغراض عرض البحث بشكل اكثر ملائمة . تم تقسيم هذه الدراسة الى عدة اجزاء . والجزء الذي تم اختياره في هذا البحث يتضمن :

تقييم اولي لمفتاح متغيرات التفاعل في تحويل سيل الاستيلين النقي . ومفتاح هذه المتغيرات يتضمن

1. تحسين متغيرات التفاعل لتعزيز استقرار العامل المساعد نحو اطول مدى
2. تقييم استخدام مقسم واحد من سرير العامل المساعد على استقرارية التحويل وتوزيع الناتج .
3. دراسة اعادة تنشيط العامل المساعد
4. استخدام العامل المساعد في ازالة الاستيلين من سيل الاثيلين

الجزء العملي Experimental

نظام تحضير وتفاعل العامل المساعد النيكل هو نفسه، مع بعض التغيرات المضافة ، كما ذكر سابقا [٥] وقد استخدم في هذا البحث . الاستيلين الذي استخدم في جميع التجارب من النوع الصناعي.

تحضير العامل المساعد

صيغة الهيدروجين من ZSM-5 الزيولايت ($Si/Al = 30/1$) تم الحصول عليه من شركة موبيل . العامل المساعد النيكل النموذجي تم تحضيره بواسطة مزج 1.40 gm من H-ZSM5 وجفف مسبقاً بدرجة حرارة $120^{\circ}C$ ولمدة ساعتان ، 0.24 gm من $Al(OH)_3 \cdot XH_2O$ (50-57.5% Al_2O_3) ، 10 ml من 20 mg/ml محلول النيكل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ و 2 قطره من 10% حامض النتريك ($pH=2-3$) . تم تحريك المزيج عند درجة حرارة الغرفة ولمدة 30 دقيقة، وبعد ذلك عند درجة حرارة $80-85^{\circ}C$ ولمدة 30 دقيقة بوجود البخار. وقد استمر التسخين مع التحريك في الماء المغلي حتى تم الحصول على المادة التي تمتلك نوعاً من الاتساق وبشكل مزيج نصف صلب. عند هذه النقطة ، يتم تخفيض الضغط (باستخدام شافطة المياه) لاكمال عملية التبخر ، ومن ثم تجفيف حشوة الزيولايت عند درجة حرارة $140^{\circ}C$ ولمدة ساعتان ، واخيراً يتم التحميص عند درجة حرارة $475^{\circ}C$ ولمدة ساعتان . الناتج الاخير يجري مزجه بواسطة منخل 50-18 .

تخفيض الضغط المشار اليه اعلاه كان قد وظف لتحقيق تشتت النيكل بصورة اكثر تجانساً على حامل العامل المساعد. وهو ببساطة طريقه للسماح للماء من التبخر ، وقد لوحظ أن كمية النيكل جرى تركيزها على سطح العامل المساعد الصلب ، كما يتضح من لون النيكل الغامق جداً على سطح الناتج الصلب النهائي . هذه المشكلة كانت تتخفض بشكل ملحوظ من خلال تسريع عملية التبخر، كما هو واضح اعلاه . تخفيض الضغط ينشأ كالرغوة التي تشبه الفوران ولبضع ثواني في المنتج العام وقبل استكمال عملية التجفيف . واجريت طرائق العمل مماثلة لاجل تحضير عوامل مساعده اخرى . و 8% $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ من Aldrich استخدم كعامل مساعد ، ولكن بدون اخضاعه للتحميص بواسطة حامض النتريك ، كذلك اتمام تحضيره بدون اضافة هيدروكسيد الالمنيوم اليه .

في الواقع تم اختزال طرائق العمل التي اجريت مسبقا في استخدام العامل المساعد . وهذا الاختزال بطرائق العمل تم باستخدام الهيدروجين النقي عند سرعة جريان 18 ml/min ، وبالتالي زيادة درجة الحرارة من درجة حرارة الغرفة الى درجة حراره $^{\circ}\text{C}$ 450 وتكون الزيادة التدريجية بدرجة الحرارة بواقع 2.5 درجة لكل دقيقة . ويسيطر على درجة الحرارة برمبيا" بحيث تصبح درجة الحرارة مساويه الى $^{\circ}\text{C}$ 230 خلال نصف ساعه ، وبالاخير تصل الى $^{\circ}\text{C}$ 450 في غضون ثلاث ساعات .

نظام التفاعل

في الشكل 1 يظهر مقطع تخطيطي للنظام المستخدم في تحويل الاستيلين. الشق الموجود قبل المفاعل يستخدم للسيطره على سيل غاز التغذية الداخل الى المفاعل وبالتالي ازالة الاستيلين من سيل الاثيلين المتدفق ، التفاعلات تجرى على مفاعل مفرد او مقسم ذي شق . التغير الوحيد الهام في نظام التفاعل سبق ان ذكر [] لمفاعل ذي سرير مفرد يشتمل على خطوط لانتسخن لكي يؤدي الناتج الى جهاز كروماتوغرافيا الغاز . بدلا" من استخدام ورق لاقتناص الجزيئات الهيدروكاربونية ذات الوزن الجزيئي العالي والتي تكثف عند درجة حرارة الغرفة . لذلك فقط الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الواطئ تمرر مباشرة لجهاز كروماتوغرافيا الغاز. وبالتالي نواتج الطور السائل تفصل لغرض التحليل.

في دراسات اختزال البنزين . تغذية البنزين الى المفاعل كان يحصل بواسطة فقاعات غاز الهيدروجين من خلال وعاء يحتوي البنزين المخزون. سرعة تغذية البنزين كانت تحسب من ضغط البخار للبنزين عند درجة حراره في بطل الغسل Washing bottle .

خصائص الناتج

تحليل نواتج الطور الغازي كانت تجرى في جهاز كروماتوغرافيا الغاز و كروماتوغرافيا السائل باستخدام نفس طرائق العمل التي وصفت سابقا []. جميع نواتج التفاعل لهذا العمل جرى تدوينها وهي تتركز على عدد ذرات الكربون . الاطوار السائله التي تم تحليلها بواسطة الانبويه الشعريه ، استخدمت 30 m ID، 0.25 و 0.25 فلم , DB-1 عمود من J & W Scientific . النماذج السائله جرى تخفيفها بالهكسان قبل ان تتجه الى تحليل كروماتوغرافيا الغاز .

تحليل الاشعه ماتحت الحمراء لنواتج الطور السائل جرى تحليلها بأستخدام Nicolet MX-1 ومطياف FT-IR مع أستخدام خلايا بروميد البوتاسيوم KBr . تحليل (proton NMR) جرى أنجازه بأستخدام مطياف MSL 300 من صنع شركة Bruker ، وبأستخدام $CDCl_3$ كمذيب . دراسات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscope للعامل المساعد أجريت بأستخدام المجهر الالكتروني الماسح من نوع (Jeol JSM-T300) والمجهر مـع وحدة مشنت الطاقة للاشعه السينية Energy Dispersive X-ray Microanalysis .

تعريف بعض المصطلحات المستخدمه في هذه الدراسة :-

Space Velocity (السرعه الفراغيه): وهو تغذية المتفاعلات الى المفاعل لكل وحدة كميته من العامل المساعد وتعطى بالزمن (وعادة لكل ساعة).

Weight hourly space velocity (WHSV): (السرعه الفراغية الوزنيه بالساعه)

وزن المتفاعلات التي تغذي المفاعل في ساعه واحده لكل وحدة وزن من العامل المساعد .

Volume hourly space velocity (VBSV): (السرعه الفراغيه الحجميه بالساعه):

عادة يطلق عليها السعه الفراغيه لتدفق الغاز . وهو حجم المتفاعلات التي يغذى بها المفاعل في ساعه واحده لكل وحدة حجم من العامل المساعد.

Time on stream (TOS) (وقت التدفق) : وهو وقت التفاعل

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

تقييم تفاصيل ظروف التفاعل المثلى وأزالة الاستيلين من سيل تدفق الاثيلين

Detailed Evaluation of Optimal Reaction Conditions and the Removal of C₂H₂ from C₂H₄ Streams

إعادة تقييم ظروف التفاعل الأمثل

Reevaluation of Optimal Reaction Conditions

كما يتضح من الدراسات الأولية التي مرت علينا في الجزء الأول، المتغيرات للتفاعلات عديدة (على سبيل المثال، تحميل النيكل، ونسبة H₂/C₂H₂، كذلك نسبة H-ZSM5/Al₂O₃، وما إلى ذلك) وكان من بين ذلك الاجراء القابل للقياس لمعرفة تأثير طول عمر العامل المساعد. في الجزء الأول، كل متغير تمت دراسة بشكل مستقل، والاحتفاظ في كل المتغيرات الأخرى ثابتة. من الواضح، وفي ضوء النتائج التي حصل عليها، كان المطلوب إجراء تجارب متكرره لتحديد وضع المحفز او العامل المساعد الأمثل. الدراسة التي جرى تثبيتها في الجزء الثاني وهو يمثل تحديد احسن المكونات للعامل المساعد وظروف التشغيل المفضله. على سبيل المثال، لوحظ أنه في ظل ظروف معينة تم تحسين نشاط العامل المساعد في درجات حرارة منخفضة، وهي C ° 250 مقارنة مع درجة C ° 300 المستخدمة في الجزء الأول وكما تم توضيحه سابقاً، حيث كانت درجة الحرارة المنخفضه مستقره مع انخفاض معدل سيل التغذية لـ C₂H₂.

لقد وجد أيضا أنه في الجزء الأول أنخفاض كبير في عمر العامل المساعد وبالتزامن مع زيادة تدفق الأسيتيلين المطلق، وعلى الرغم من استخدام سرعة فراغية للغاز ثابتة. ويعزى هذا إلى انتشار مشاكل oligomers على العامل المساعد. في هذا القسم، تم التركيز على الاهتمام في مسألة المتفاعلات / النواتج فيما يخص الانتشار على العامل المساعد، ولا سيما ما يحدث من تفاعلات واولهما (أي الرئيسي) على سرير العامل المساعد. وبالإضافة إلى ذلك، وعلى ضوء النتائج التي تم الحصول عليها والتي كانت موالية مع انخفاض سرعة الأسيتيلين بلفراغ في الجزء الأول، بينما في الجزء الثاني ركزت الدراسات على سيل تغذية C₂H₄ الحاوي على نسبة صغيرة (~ 1٪) من الاستيلين الأسيتيلين الغير نقي. هذه النسبة من C₂H₂ من الاستيلين الغير نقي يمثل نسبه منخفضه جدا" من معدل سيل تغذية الأسيتيلين، لذلك ظروف التفاعل المستخدمة في دراسات الجزء الثاني تتضمن تحويل الاسيتيلين عند سرعة تدفق للأسيتيلين واطئه. للمساعدة في تحديد أهمية مشاكل الانتشار على أعمار لعامل المحفز، ويشمل هذا الجزء العمل الذي يخص مقسم سرير المفاعل. في هذه الدراسات، تم تكثيف طور السائل الناتج من السرير الاول للعامل المساعد وعند درجة حرارة الغرفة، بينما سمح لطور الغاز من

التدفق من السرير الاول ويستمر التدفق باتجاه السرير الثاني . وبهذه الطريقة كان من الممكن ملاحظة كيف يتصرف المحفز في غياب oligomers المتكون في المراحل السابقة من سرير العامل المساعد. إعادة تقييم مكونات العامل المحفز : في البداية ، تم تقييم تراكيب خمس مكونات من العوامل المساعدة الحاوية على متغيرات نظامية في كلا من حمل النيكل ونسب حامل العامل المساعد ZSM5/ Al₂O₃ التي جرى تقييمها باستخدام درجة تفاعل 250 °C ونسبة سيل H₂/C₂H₂ هي 4/1 . النتائج التي تم الحصول عليها موضحة في جدول 9 ، وكما في التجارب من 1-5 . هذه التجارب اظهرت وخلال الساعات الاولى من التفاعل ، زيادة واضحة في كلا من ناتج الايثان وعمليات تحلل الهيدروجين hydrogenolysis (تكوين الميثان) مثلما النسبة المئوية للنيكل في العامل المساعد ازدادت. الزيادات في نسبة الزيولايت في العامل المساعد اظهرت زيادة طفيفة في تلك العمليات. مرة اخرى ، لم يلاحظ تغير كبير في تكوين الهيدروكربونات العليا من خلال زيادة نسبة النيكل على الحامل . في التجارب الخمسة ، العامل المساعد فاقد الفعالية يظهر توزيع منتج يشبه نسبيا ماموجود في التجارب الخمس (على سبيل المثال الجدول 9 عند زمن التحويل 24 ساعة) . التجارب 6 و 7 تم عملها لتأكيد التأثير الايجابي على حمل النيكل عند تحويل الاستيلين. وأخيرا" ، مكونات العامل المساعد لتجربة رقم 8 تم اختيارها لغرض التعمق بالدراسة بناء" على الفعالية الجيدة للعامل المساعد عند حمل عالي من النيكل ونسبة الزيولايت 80%.

الجدول 1 . تقييم المتغيرات في مكونات العامل المساعد على توزيعات المنتج في تفاعل C₂H₂/ H₂ .
ظروف التفاعل موضحة أدناه

Exp. No.	Ni/ZSM-5/Al ₂ O ₃ *	وقت التحويل									
		3h					24 h				
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃₊	%conv.	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃₊	%conv.
1	3/70/27	0.8	57.6	20.3	21.3	100	0.5	55.6	28.6	15.9	61.8
2	3/80/17	0.8	53.3	20.9	25.0	100	0.5	54.6	26.4	18.5	57.8
3	5/75/20	0.9	36.6	41.5	21.0	100	0.4	49.3	31.0	19.3	65.1
4	7/70/23	1.2	16.0	60.7	22.1	100	0.4	51.4	32.5	15.7	62.8
5	7/80/13	1.6	13.4	63.2	21.8	100	0.5	54.7	26.9	17.9	83.1
6	9/80/11	2.4	2.6	72.9	22.1	100	0.7	53.0	26.3	20.0	89.9
7	9/85/6	2.8	0.7	74.4	22.1	100	0.6	54.1	27.7	17.6	87.2
8	11.5/80/8.5	2.9	0.4	74.3	22.4	100	0.7	55.3	28.0	16.0	95.4
9	10.7/89.3/0	5.9	6.2	68.4	19.5	100	0.7	56.0	28.0	15.3	78.6

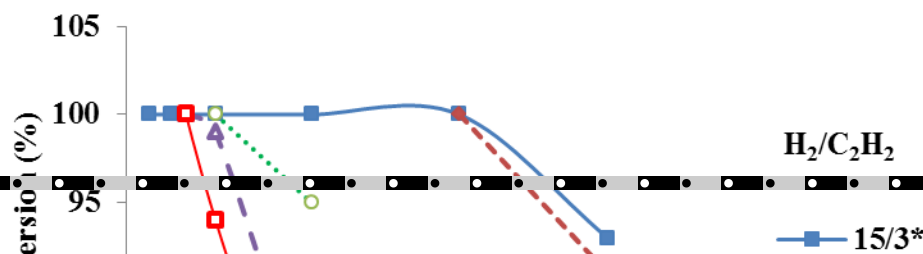
* النسب وزنيا"

وزن العامل المساعد : 0.1 gm
درجة حرارة التحويل : 250 °C

سرعة تدفق الهيدروجين : 16 ml/min
سرعة تدفق الاستيلين : 4 ml/min

في الجزء الأول، أفادت البيانات أن يتم تمديد فعالية العامل المساعد النيكل (على سبيل المثال، 5٪). للوهلة الأولى، يبدو هذا يتعارض مع البيانات الواردة في الجدول 9. ومع ذلك، ينبغي الإشارة إلى أن ظروف التفاعل مبينه في الجدول 9 وهي مختلفة جدا بالمقارنة مع المراحل الأولى من هذه الدراسة، حيث تم استخدام أعلى معدلات تدفق من الأسيتيلين واستخدام نسب منخفضة من H_2/C_2H_2 . النسبة المنخفضة من H_2/C_2H_2 ، تم توظيفها مع حمولة النيكل العالية نسبيا للعامل المساعد، ربما يقوم بتعزيز عملية البلمرة بشكل سريع جدا، مع ضرورة ان يصاحبها ارتفاع بدرجات الحرارة ثم انتشار البلمرة المحددة oligomers. وهذا يدعم الحقيقة التي سوف يتم توضيحها في وقت لاحق، درجات حرارة منخفضة كانت ضرورية عندما ينخفض معدل التغذية الأسيتيلين. التجربة 9 توضح بعض من الألومينا Al_2O_3 في حامل العامل المساعد والضرورية في تعزيز فعالية العامل المساعد بشكل جيد. وبدون الألومينا، سوف يخسر العامل المساعد صفة الصلابة النسبية، وبالتالي يكون ضغط التغذية غير مرغوب فيه تحت ظروف التفاعل المستخدمه في هذه الدراسة. وتجدر الإشارة إلى أنه في الجزء الأول لوحظ زيادة كلا من الكثافة والصلابة في العامل المساعد عند زيادة حمل النيكل. ولم يلاحظ أي تأثير كبير على كثافة وصلابة العامل المساعد في التجارب الأخيرة عندما تمت زيادة نسبة النيكل. بسبب استخدام نسبة أعلى من الألومينا في الجزء الأول من الدراسة. ويبدو أن تأثير حمولة النيكل على كثافة وصلابة العامل المساعد ترتبط بوجود Al_2O_3 .

إعادة تقييم مكونات التغذية: الشكل 9 يبين أن عمر العامل المساعد يزيد عندما معدل تدفق الأسيتيلين يقل من 5 إلى 3 مل/دقيقة. ومع ذلك، فإن هذا الشكل يظهر فيه انخفاض طفيف في فعالية العامل المساعد عندما تم زيادة معدل تدفق الهيدروجين من 15 إلى 17 مل / دقيقة، الحفاظ على معدل تدفق الأسيتيلين ثابتا". وتكون نسبة H_2/C_2H_2 من 15/3 مقارنة مع نسبة 17/3، و النسبة 15/5 مقارنة مع النسبة 17/5.



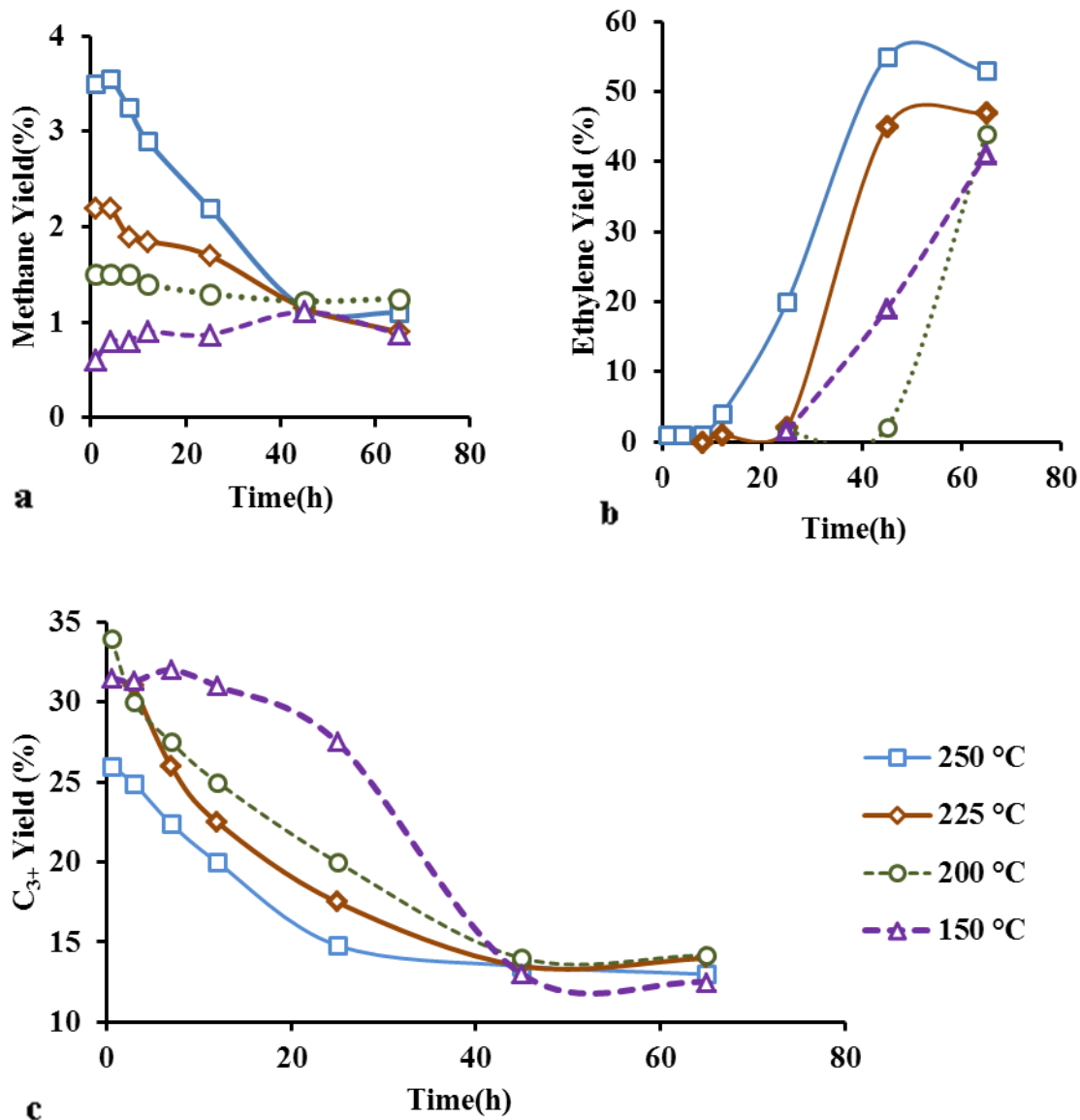
درجة حرارة التحويل : 250 °C
11.5/80/8.5 = Ni/H-ZSM5/A1₂O₃

الشكل 9 . إعادة تقييم تأثير المتغيرات على نسبة تغذية H_2/C_2H_2 على عمر العامل المساعد في تحويل الاستيلين

ويمكن تفسير هذه النتائج الأخيرة إذا أخذنا بعين الاعتبار أن أي زيادة في معدل التدفق H_2 يزيد كل من نسبة H_2/C_2H_2 والسرعة الفراغية الإجمالية للتفاعل. سبق أن لوحظ في (الجزء الأول) أنه عند زيادة معدل التدفق لغاز التغذية فإن عمر العامل المساعد ينخفض بشكل كبير، على الرغم من أن السرعة الفراغية الوزنية WHSV لسيل غاز التغذية H_2/C_2H_2 تبقى ثابتة. ويعزى ذلك إلى مشاكل انتشار المواد المتفاعلة و / أو النواتج في العامل المساعد. ويستخدم نفس المفهوم لشرح النتائج المذكورة أعلاه. ويقابل الزيادة المتوقعة في فعالية العامل المساعد من زيادة نسبة H_2/C_2H_2 من الزيادة في السرعة الفراغية الإجمالية. النتائج المذكورة أعلاه تشير إلى أن هذا التأثير الأخير أكثر وضوحاً. وقد تم اختيار نسبة التغذية H_2/C_2H_2 من 15/3 كان لاختيار المزيد من الدراسات.

أعادة تقييم درجة حرارة التحويل: المتغير في توزيعات المنتج مع تغيير درجات حرارة موضحة في الشكل 10a-c. تأثير درجة الحرارة يلاحظ هنا ، وهي مماثلة مع تلك التي ذكرت في الجزء الأول. وكما تزداد درجة الحرارة ، تكون الميثان يزداد (الشكل 10a) ، والانخفاض العام إلى الايثان ينخفض (على سبيل المثال زيادات C_2H_2 – الشكل 10b) . الفعالية التحفيزية سوف تتحسن عند درجات حراره منخفضة (أقل من 200°C) ولكن ، انخفاضها إلى 150 °C ، كما يظهر وكمثال لذلك من خلال سرع تكون C_2H_4 ، ناتج C_3+ يشير إلى زيادة البلمره المحدده المتقلبه عند درجة حراره درجات الحراره الواطئة (الشكل 10c) . ومع ذلك الانتشار الضعيف للبلمره المحدد سوف

ياخذ محله عند درجات حرارة التفاعل المنخفضة ايضا". مشاكل الانتشار للبلمره المحدده كانت قد بينت كسبب رئيسي في عدم فعالية العوامل المساعدة المرتكزه على البلاديوم الصناعية المستخدمه في ازالة الاستيلين من سيل تدفق الاثيلين [30].



وزن العامل المساعد: 0.1 gm
سرعة تدفق الهيدروجين : 15 مل/دقيقة

8.5/80/11.5= Ni/H-ZSM5/ Al₂O₃
سرعة تدفق الاستيلين : 3 مل/دقيقة

الشكل 10 . اعادة تقييم تأثير درجات حرارة التحويل على توزيعات المنتج في تفاعلات هيدروجين/ استيلين

لقد وجد عندما يتدفق الأسيتيلين بمعدل 5 مل / دقيقة الذي سبق استخدامه (في الجزء الأول). درجة حرارة التحويل حوالي 300°C وهي المطلوبه، وعندما معدل التدفق ينخفض إلى 4 مل / دقيقة، درجة الحرارة 250°C سوف تعطي استقرارية جيدة للعامل المساعد. الآن وعندما تكون التغذية 3 مل/دقيقة، التفاعل الأمثل عند درجة حرارة أقل من ذلك (200°C). بالتالي يمكن استنتاج أنه عند هذا المعدل من تغذية الاستيلين ودرجات حرارة التحويل، وسرعة تدفق الاستيلين المنخفضة، يؤدي إلى انخفاض مدى البلمرة وبالتالي انخفاض درجة الحرارة اللازمه لانتشار البوليمرات المحدده من العامل المساعد. انخفاض سرعة البلمرة يعزز بشكل جيد من طول عمر العامل المساعد، بالطبع، التفاعلات في معدلات تدفق منخفضة جدا من الأسيتيلين أيضا ليست ذات أهمية من حيث الاعتبارات العملية. مما سبق، يتضح أن التفاعل الرئيسي القائم بين معدلات التغذية للاستيلين ودرجات حرارة التحويل. في الشكل 10c يوضح زيادة تكوين الهيدروكربونات C_{3+} عند درجات حراره منخفضة. كما لوحظ في وقت سابق، ليس بالضرورة تفسير الزيادة في عمليات البلمرة منذ تلك البيانات التي توضح نواتج الطور الغازي. نواتج الجزيئات ذات الوزن الجزيئي العالي كانت تتكثف و تتحلل منفصله. وفي الحقيقة، زيادة تكون الهيدروكربونات C_{3+} من خلال انخفاض المنتج في نواتج التكثيف. وكان الدليل على ذلك أنه، في درجات حرارة منخفضة، تم جمع قليل من النواتج السائلة الثقيلة التي جمعت من التفاعل. يتم توفير بيانات كمية عن تكوين الناتج السائل المنتج في وقت لاحق في هذه الدراسة.

وأظهرت تحليلات الـ NMR من النواتج السائلة التي تم الحصول عليها خلال إعادة تقييم المتغيرات أعلاه عدم وجود فروق كبيرة.

تقريبا" لم يتم العثور على مركبات اروماتية وهنالك القليل جدا من البروتونات الاوليفينية التي كانت موجوده في تلك النماذج. الاختلاف الرئيسي في توزيع المنتج كان يلاحظ عندما درجة الحرارة تنخفض الى 200°C او اقل. في جميع درجات الحرارة التي جرت، قمم الميثيلين ($-\text{CH}_2-$) كانت أقوى نسبيا" من قمم الميثيل ($-\text{CH}_3-$) عند المقارنه مع نواتج CH_3/CH_2 عند درجات حراره عالية (على سبيل المثال اعلى من 250°C). وبالتالي بيانات NMR تكشف نواتج الهيدروكربونات الخطية العالية عند درجات الحرارة الواطئة. وقد حصل على نتائج متشابهه من تحليل طيف كروماتوغرافيا الغاز للنواتج السائلة وبتراكيز عالية من البارافينات المستقيمه ($\text{C}_{14} - \text{C}_{30+}$) وقد لوحظت في درجات الحرارة المنخفضة التحويلات قريبه لتلك التي تم ملاحظتها في درجات حرارة 250°C او اعلى. التراكيز العاليه من البارافينات في نواتج الطور السائل تتوافق مع وقت المكوث الطويل نسبيا" من تكون البوليمرات الاولى على العامل المساعد. الانتشار الضعيف يفضل الهدرجة الاضافية لتلك النواتج الاوليفينية المتكونة.

إعادة تقييم السرعة الفراغية: استخدام مفاعلين في السلسلة. تستخدم للحالات المذكورة أعلاه، كمية العامل المساعد التي تستلزم لتوفير انتاجيه جرى تقييمها من عامل مساعد مثالي. الاهتمام الأولي يركز على مراقبة كيفية تقليل المنتج في المراحل الأولى من تأثير سرير المحفز على فعالية العامل المساعد في جزء العامل المساعد الذي ينصب عليه سيل التدفق. وتم ذلك عن طريق تكرار التفاعل عند درجة حرارة 200°C (انظر الشكل 10) مع فارق وحيد هو أن تم تقسيم العامل المساعد الى قسمين وزنهما

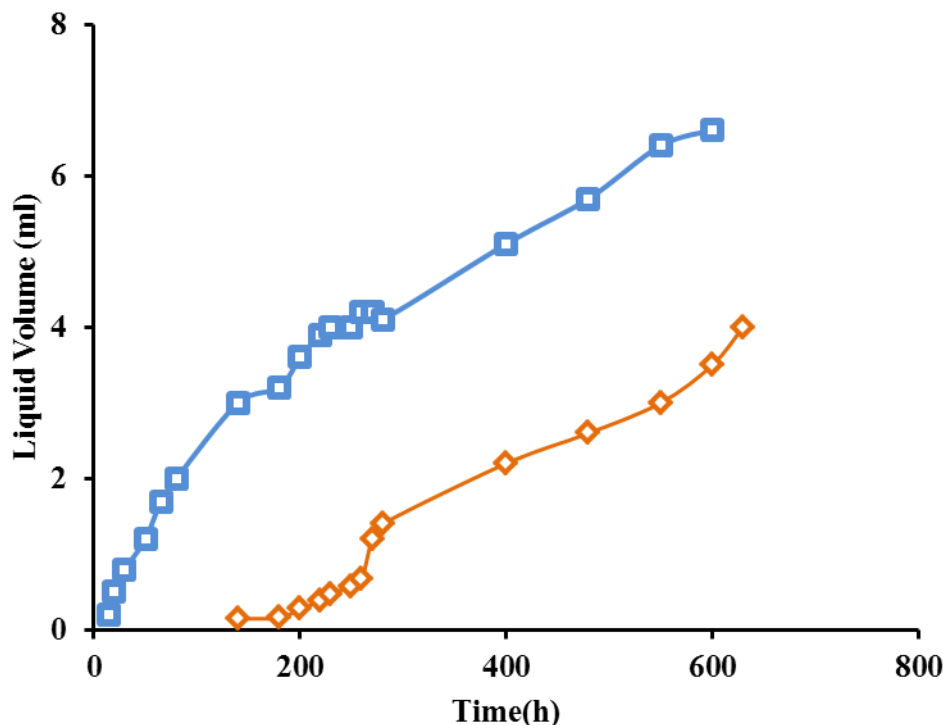
0.05 gm في مفاعلين منفصلين ، كما هو مبين في الشكل 1 (أي مفاعل ذي سرير منشطر). تم تكثيف المنتج السائل من المفاعل الأول في درجة حرارة الغرفة في حين أن خليط الغاز واصل التدفق إلى المفاعل الثاني. وعموماً، تم الحصول على زيادة كبيرة في طول العمر العامل المساعد (من 72 إلى 120 ساعة). في الواقع، نواتج الطور السائل من المفاعل الثاني قد لوحظت فقط بعد 48 ساعة من التفاعل. في هذه المرحلة، سرعة تكوين السائل من المفاعل الأول تنخفض، بينما في المفاعل الثاني تزداد. وفي نهاية المطاف كمية النواتج السائلة من كل مفاعل تصبح نسبية،

تلك النتائج تشير إلى أن عملية البلمره أساساً تأخذ محلها في وجود الاستيلين عند بداية سرير العامل المساعد، عندما يكون العامل المساعد طازجاً. ولاحقاً سوف يصبح العامل المساعد غير فعالاً، حيث عملية البلمره تأخذ محلها. منطقة التفاعل الرئيسية (تنزاح). وهذا التفسير يدعم حقيقة وهي أن ناتج الطور السائل من المفاعل الثاني قد لوحظ فقط بعدما بدأ الاستيلين من الوصول إلى المفاعل. تحليل الغاز أظهر أن المفاعل الثاني يقوم أساساً على تقليل المركبات غير المشبعة (ومن ضمنها الأروماتية) الموجودة في المفاعل الأول، وبالتالي يتبقى الاستيلين غير المتفاعل المتدفق في المفاعل الأول. بعد ذلك تراكيز البارافينات تبدأ بالانخفاض، وتراكيز الأوليفينات تبدأ بالازدياد، كما لوحظ بعض المركبات الأروماتية في المفاعل الثاني. نفس النتائج لوحظت عندما استخدم وزن 0.075 gm و وزن 0.1 gm واستخدم سريران على التوالي. مع الوزنين البالغين 0.1 gm، لوحظ أن التفاعل قد توقف بعد 30 يوماً بدون أن يحصل أي تأثير على فعالية العامل المساعد.

يوضح الشكل 11 الحجم الكلي للناتج السائل الذي تم جمعه عند درجة حرارة الغرفة من هذا التفاعل الأخير. وكان معدل تكوين السائل في المفاعل الأول ثابتة نسبياً خلال الأيام الأولى من التفاعل. خلال هذا الوقت، لا يوجد أسيتيلين ناجاً من المرحلة الأولى لهذا المفاعل، وأنه لم يلاحظ أي السائل في المفاعل. بعد فترة من الوقت، لوحظ تدفق الأسيتيلين غير المتفاعل في غازات النفائات من مفاعل المرحلة الأولى والسائل من هذا المفاعل قد انخفض (أي أنها لم تعد خطية مع الوقت). عند هذه النقطة، تم الكشف عن أول منتج سائل في مفاعل المرحلة الثانية. كما هو مبين في الشكل 11، ومعدل تكوين السائل في المفاعل الثاني يزداد مع زيادة الوقت لتدفق سيل الغاز، وهذا يدل على زيادة في تركيز الأسيتيلين في التدفق الذي يغادر المفاعل الأول. الكمية الكلية من الزيت التي تم جمعها من كلا المفاعلين تتمثل فقط بنسبة 6.2% من وزن الاستيلين الكلي المغذى إلى المفاعل. وهذا منخفض نسبياً بالمقارنة مع حقيقه وهو أن الوحدات الصناعية للدرجة الانتقائية للاستيلين في سيل الاثيلين، وما يقرب 15-30% من الاستيلين الداخل يحول إلى بوليمر سائل [26].

توزيعات المنتج من المفاعل الثاني عندما تستخدم سريران للعامل المساعد، كما هو موضح أعلاه في الشكل 12. نواتج C_1 و C_2 و C_{3+} أيضاً جرى توضيحها في الشكل 12a، كذلك ناتج الميثان (وهو غير موضح هنا) يكشف أن لديه هيئته في هذا الشكل مشابه لشكل الناتج C_2H_6 . ومع ذلك ناتج C_3 يختلف عن ناتج C_{4+} (انظر الشكل 12b). هذه النتيجة تشير إلى أن ميكانيكية تكوين البروبلين يجب أن تختلف من تكوين الهيدروكربونات العليا. التراكيز الواطئة جداً من CH_4 (انظر الشكل 12a) تشير إلى تكوين البروبلين لا يشمل التحلل الهيدروجيني البسيط simple hydrogenolysis للبيوتان

. ويفترض نتائج تكوين C_3 من بعض التفاعلات المقترنه بين الاستيلين و سطح ذرات الكربون في CH_x .

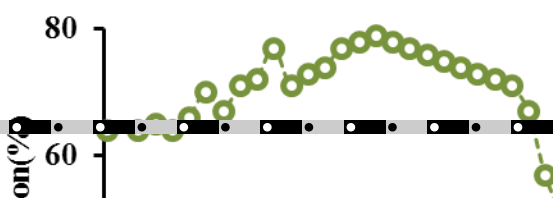


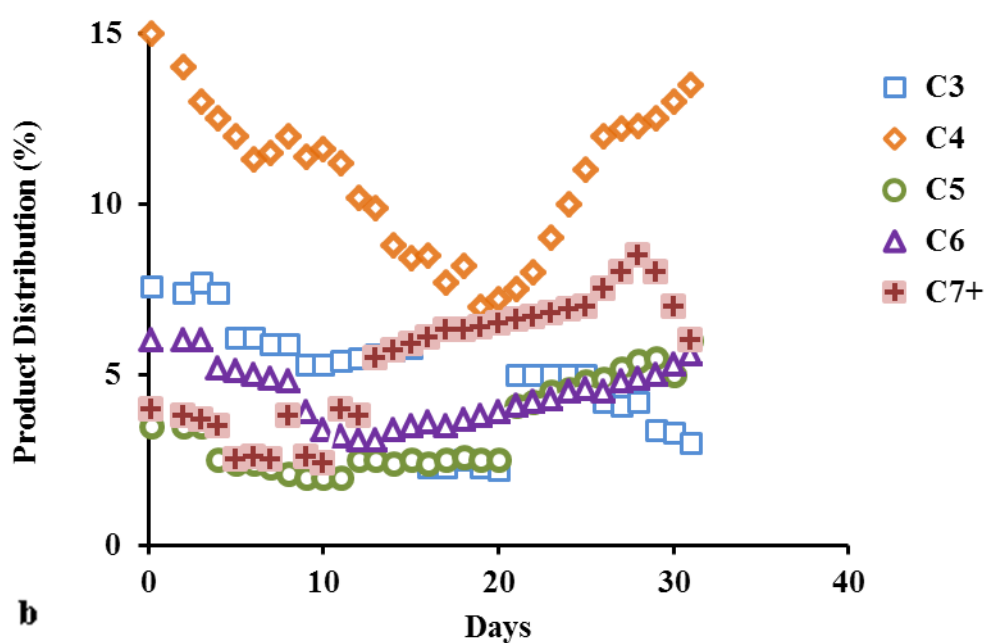
وزن العامل المساعد : 0.1 gm لكل سرير
 سرعة تدفق الهيدروجين : 15 ml/min
 درجة حرارة التحويل : 250 °C

11.5/80/8.5= Ni/H-ZSM5/Al₂O₃
 سرعة تدفق الاستيلين : 3 ml/min
 1.0 h⁻¹ = WHSV C₂H₂

الشكل 11 . حجوم السوائل النسبيه التي جمعت من السرير المحفز الاول (---□---) والسرير المحفز الثاني (---◇---) من مقسم المفاعل خلال تحويل مزيج C₂H₂/H₂ كداله الى TOS

وكان أحد الجوانب المثيرة للاهتمام في هذه الدراسة أن توزيعات المنتج لمدة 30 يوما في كلا المفاعلين كانت مشابهة جدا. آخر مجموعة من النقاط (فترة التدفق لمدة 31 يوما) في الشكل 12a يتوافق مع توزيع المنتج من المفاعل الاول. وقد لوحظت زيادة طفيفة في البارافينات في النواتج التي تم الحصول عليها من المفاعل الثاني مقارنة مع تلك من المفاعل الأول. هذه الملاحظة تتفق مع النتائج السابقة التي بينت ان توزيعات المنتج متشابهه نسبيا عند تنوع ظروف التفاعل، بعد





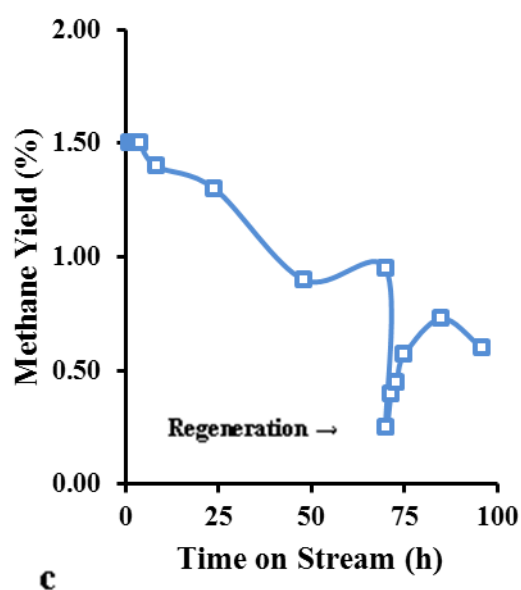
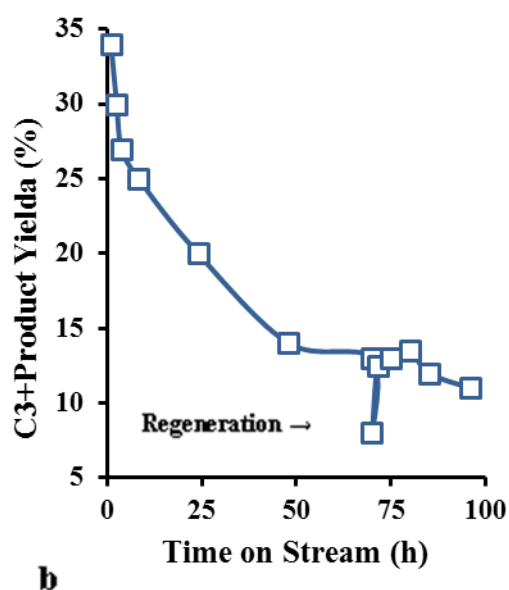
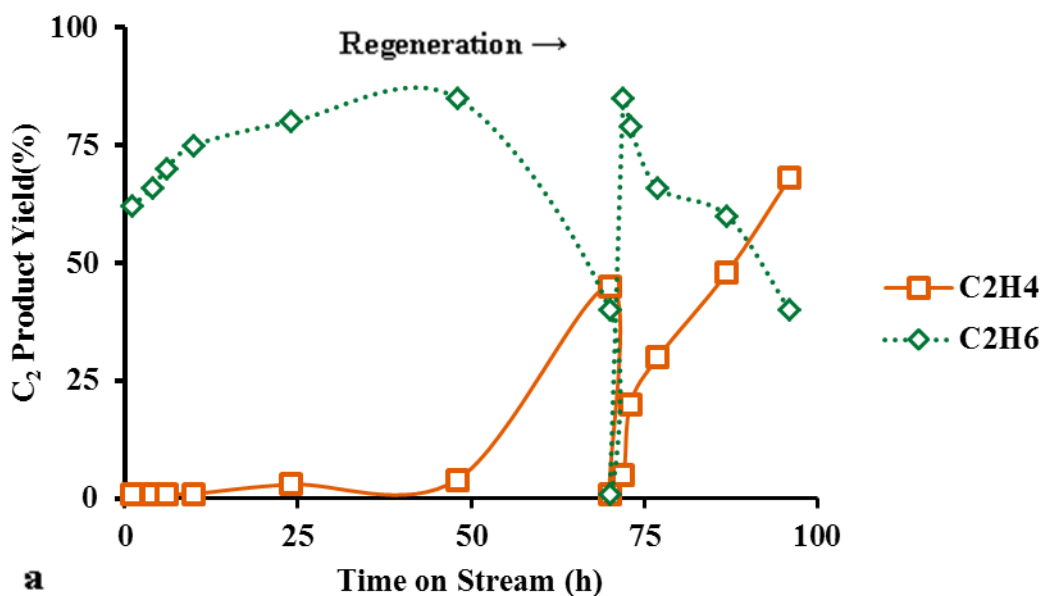
ظروف التفاعل : كما في الشكل 11
درجة حرارة التحويل : 200 °C

الشكل 12. توزيعات المنتج المحدد المنتقة من السرير الثاني من المفاعل المقسم السرير ولتفاعل C_2H_2/H_2 كدالة الى TOS توزيعات المنتج التي تم الحصول عليها من السرير الاول وخلال 31 يوما من TOS والموضحة في الفقرة (a) للمقارنة.

الاستقرارية في العوامل المساعدة. على سبيل المثال ، الجدول 9 يظهر توزيع المنتج للتجارب من 1 الى 8 وهي مختلفة تماما" خلال الساعه الاولى من التفاعل . ولكن عند زمن التدفق وهو 24 ساعة ، هنالك تشابه نسبي مع الاختلاف الرئيسي في كمية الاستيلين المتحوله . وتجدر الاشاره الى ان في الجزء الاول (الجدول 1) ، بعد وقت التدفق الذي هو 9 ايام ، توزيعات المنتج من التفاعل اجريت مع اي 0.2 gm او 0.4 gm والتي ايضا هي متشابهه. تحليل النواتج السائله التي تم الحصول عليها من جميع التفاعلات المنجزه عند درجة حرارة 200°C كشفت عن الاختلافات القليله في توزيعات المنتج ، على الرغم من المتغيرات الاخرى التي تغيرت ومنها كمية الاستيلين . وعلاوة على ذلك، لم يتم تحديد اي مركب جرى تكونه بصورة مفضله تحت أي ظرف تفاعل معين.

ويمكن فهم السلوك أعلاه إذا اعتبر العامل المساعد فعالا فقط في حالة عدم تغطيته بالناتج السائل او الزيت . وعند الزمن الذي يكون فيه العامل المساعد مغطى بالسائل (الزيت) ، وبالتالي البوليمرات يتحدد تحولها الى مواد فعالة، والاستيلين محتملا . السائل او الزيت عندئذ يعمل كمنظم على العامل المساعد من خلال السيطرة على التفاعل ، حتى يحصل انزياح لمنطقة التفاعل الواقعه على سطح العامل المساعد . العملية الشاملة في العامل المحفز، وبعد فترة طويلة من وقت التدفق، يمكن تصور كمادة مغطاة بالزيوت الثقيلة ولها مراكز فعالة انتقائية و مشابهة في جميع جوانب العامل المساعد. بالنسبة للمثال السابق من مقسم سرير مفاعل ، وعند 30 يوما من زمن التدفق ، كلا من سريري التحفيز يملكان مراكز فعالة متشابهة ، حيث أول سرير ببساطة ليس لديه ما يكفي من المواقع الفعالة لتحويل جميع الأسيتيلين المغذى الى المفاعل . المفاعل الثاني قادر على التفاعل مع الاستيلين غير المحول والخارج من المفاعل الاول. ولكن لأن لديه نفس المواقع الفعالة. وتوزيع المنتج لها تكون مشابهة . إعادة تقييم العامل المساعد الذي جرى تجديده: لوحظ في وقت سابق اي في (الجزء الأول) فعالية العامل المساعد تتأثر بشكل كبير بانتشار النواتج . وذلك لانه يمكن إعادة تنشيط العامل المساعد و ببساطة قبل اغلاقه من قبل سيل الاستيلين بالزيادة الطفيفة في درجة الحرارة . يمكن الافتراض أن هذا يسمح للزيوت المنتشرة و الموجوده على العامل المساعد لمغادرة العامل المساعد وهكذا يتم إعادة تجديد المراكز الفعالة. في التجارب الجديد ، اجراءات إعادة تجديد لفعالية انجزت من خلال زيادة درجة الحرارة الى اعلى من 450°C وبوجود الهيدروجين. على ان تبقى هذه الدرجة الحرارية لمدة ثلاث ساعات . وهذا يسمح لانتشار الزيوت خارج العامل المساعد. وهو يتضمن تكسير البوليمرات الثقيله الى نواتج ذات وزن جزيئي واطئ. الشكل 13a-c يوضح كيفية توزيع المنتج بعد إعادة تجديد العامل المساعد . وكما هو متوقع ، انخفاض العمليات (انظر شكل 13 a) هنا تزداد بعد تجديد العامل المساعد . ولكن عند عمليات البلمره المحدده والهدرجة (الشكل 13b و 13c على التوالي) تنخفض كثيرا عما ما هو موجود عند بدأ التفاعل . مع ذلك العامل المساعد يعود ويصبح غير فعال. وهذا الوقت يصبح اقصر نسبيا" . هذه النتائج تشير إلى أن عملية التجديد تبدو مؤثره في المقام الأول على الأسيتيلين والإيثيلين. وهذا يوحي ان هذه العملية تتأثر بالاساس من خلال البوليمر المحدد على العامل المساعد ، كما يمكن التوقع ان يحصل تبخر و / أو

تكسر من خلال درجة حرارة التجديد وهي 450°C مع ذلك عملينا البلمره المحدده والهدرجه ربما تتأثر من خلال الكوك على العامل المساعد، الذي يصعب ازالته من خلال المعالجه غير الفعالة .

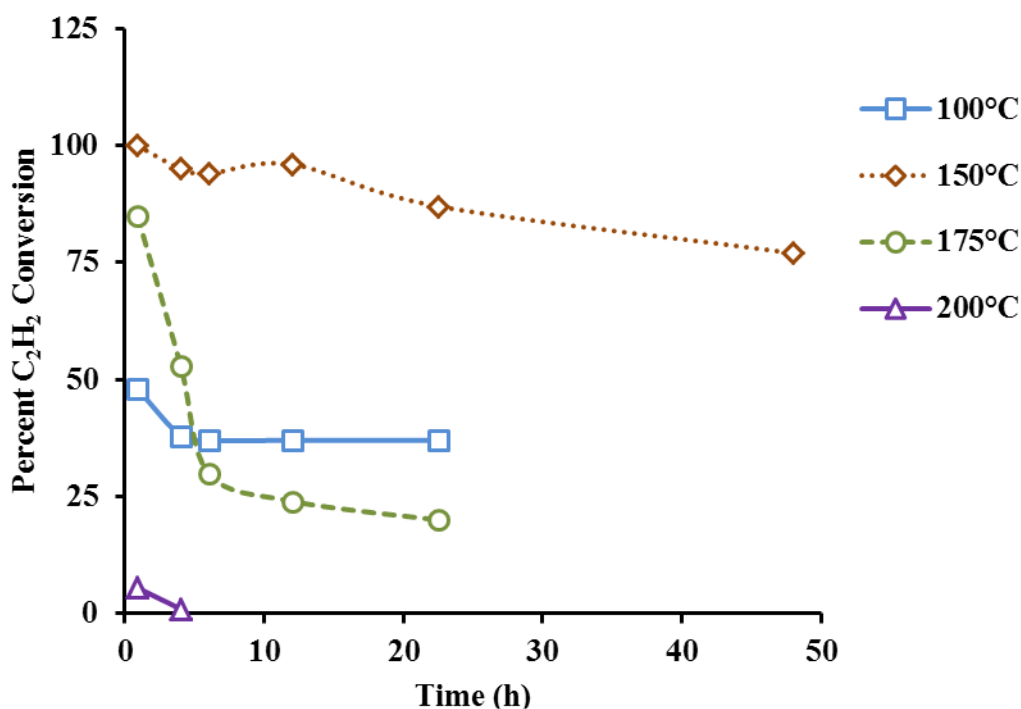


الشكل 13. التباين في النواتج النسبية قبل وبعد اعادة تفعيل العامل المساعد في تفاعل C_2H_2/H_2 . اعادة تفعيل او تنشيط العامل المساعد انجز بعد 72 ساعه من TOS. ظروف التفاعل تم توضيحها في الشكل 10 وعند درجة حرارة $200^\circ C$.

تفاعل الاستيلين في سيل الاثيلين

Reaction of Acetylene in Ethylene Streams

المزيج الحاوي على 1% استيلين و 99% اثيلين استخدم كغاز تغذية للدرجة الانتقائية للاستيلين على العامل المساعد $\text{Ni/H-ZSM5/ Al}_2\text{O}_3$. التفاعلات تم انجازها بدون استخدام غازات التخفيف ، تأثير درجة حرارة التحويل ، الشكل 14 يوضح النسبة المئوية لتحويل الاستيلين الموجود مع الاثيلين عند درجات حراره مختلفه. الشكل يوضح سرعة تحول العامل المساعد الى عامل غير فعال وعند درجة 200°C ، هذه الدرجة الحرارية سبق أن استخدمت بنجاح بالتجارب السابقة لتحويل الاستيلين النقي . سرعة تحول العامل المساعد الى غير فعال عند درجة 200°C ، مقارنة مع التفاعل الاصلي (في غياب الاثيلين) . وهذا يعزى الى الزيادة الكبيره في الاثيلين المتنافس مع الاستيلين على المراكز الفعالة. عند درجة حرارة 100°C التفاعل كان مستقر نسبيا" . الانتقائية الجيده ايضا تم ملاحظتها . ولكن تحويل الاستيلين كان ضعيفا" . تم اختيار درجة الحراره 150°C عند اجراء المزيد من الدراسات ، تركز على تحول الاستيلين و استقرارية العامل المساعد جرى توضيحها بالشكل 14 .



وزن العامل المساعد : 0.1 gm
 سرعة تدفق الاثيلين : 36 ml/ min
 نسبة $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 2.5/1$
 $11.5/80/8.5 = \text{Ni/H-ZSM5/Al}_2\text{O}_3$
 نسبة $99/1 = \text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_2$

الشكل 14 . تأثير درجة حرارة التحويل على النسبة المئوية لتحويل الاستيلين في سيل الاثيلين كداله الى TOS .

تأثير نسبة H_2/C_2H_2 : جدول 10 يوضح تأثير نسبة هيدروجين / استيلين على توزيع المنتج واستقرارية العامل المساعد خلال تنقية الاثيلين . الجدول يظهر نسبة هيدروجين / استيلين التي لا تقل عن 3/1 والمطلوبة لتحقيق مستوى مناسب من الازاله للاستيلين . عند هذه النسبه ، العامل المساعد المستقر يحول اقل من 1% من سيل التغذية للاثيلين والاستيلين (99+1%) في المفاعل . نحت ظروف تلك التجارب ، الاستيلين يتم كشفه بعد وقت التدفق وفي اسبوع واحد . عمر العامل المساعد يمكن تمديده اذا ازدادت هذه النسبه . ولكن نفقات الاستهلاك في الاثيلين قد تزداد .

الجدول 10 . تأثير متغيرات النسبه H_2/C_2H_2 على توزيع المنتج و عمر العامل المساعد في هدرجة الاستيلين الموجود مع الاثيلين في سيل التغذية . ظروف التفاعل كما موضحة ادناه

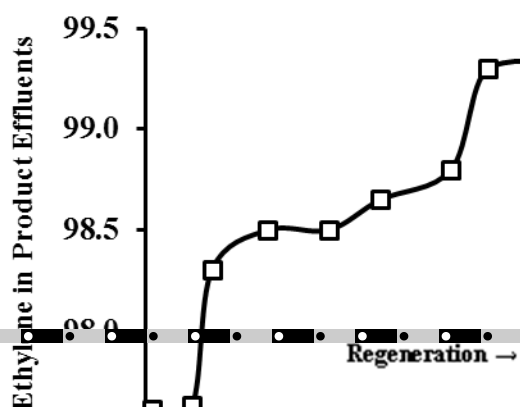
	وقت التدفق							
	3h				144 h			
H_2/C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3+	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3+	C_2H_2
5/1	95.5	3.8	0.32	-	97.0	2.7	0.24	-
4/1	96.8	2.8	0.47	-	97.3	2.4	0.28	-
3/1	97.5	2.0	0.51	-	99.2	0.5	0.34	-
2.5/1	98.4	1.2	0.43	-	99.2	0.3	0.43	0.01

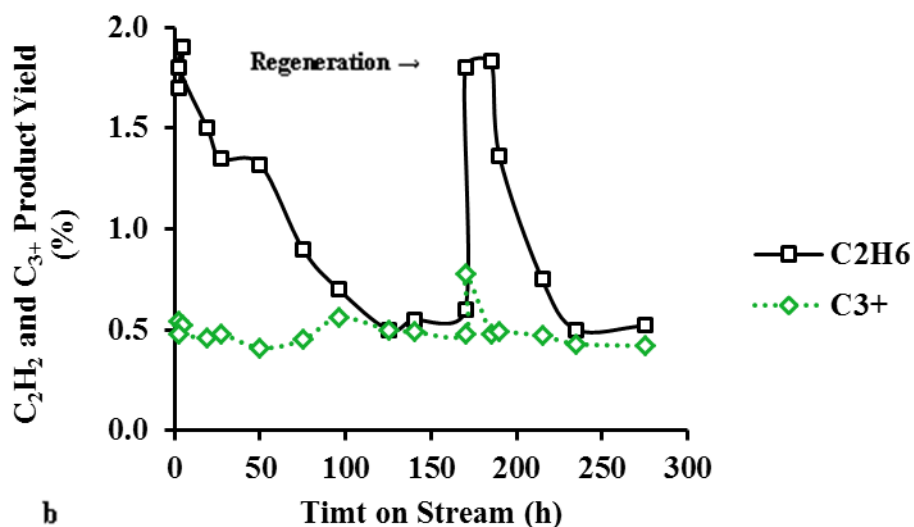
درجة حرارة التحويل : $150^\circ C$
وزن العامل المساعد : 0.1 gm
 $4.3 \times 10^3 h^{-1} = VHSV$

سرعة تدفق الاثيلين : 18ml/min
 $11.5/80/8.5 = Ni/H-ZSM5/ Al_2O_3$
 $99/1 = C_2H_4/C_2H_2$

تجديد الحافز : الشكل 15 يوضح توزيع المنتج للتفاعل الذي تم وصفه اعلاه والتي تكون فيه نسبة هيدروجين/ استيلين 3/1 ، قبل وبعد اعادة تنشيط العامل المساعد . وكما هو ملاحظ في تفاعل الاستيلين النقي ، الهيدروكربونات الرئيسييه C_3+ والتي كانت بالاصل بيوتانات butenes يتبعها الهكسانات hexanes . تليها hexenes. كما لوحظ كميات ضئيلة من المواد الهيدروكربونية الأخرى . كما تم الكشف عن آثار من غاز الميثان، وخصوصا خلال الساعات الأولى من التفاعل .

تم تنفيذ طريقة عمل اعادة تفعيل العامل المساعد (التنفيذ كما هو موضح سابقا في هذا القسم) انجزت عندما تم اكتشاف الأستيلين اولا (0.02%) في وقت واحد من سيل التدفق وهو 168 ساعة. الشكل 15 يبين. أن كفاءة اعادة تفعيل عملية هدرجة الاستيلين (حسب تقدير تركيز الايثان) كان عاليا " جدا".





الشكل 15 . استهلاك الايثيلين ونواتج الايثان و C_{3+} كداله لوقت التدفق قبل وبعد إعادة تفعيل العامل المساعد وعند 168 ساعه . ظروف التفاعل كانت قد اوضحت في الجدول 10 وعند النسبة 3/1 من H_2/C_2H_2

بدأت تراكيز الإيثان - الإيثيلين مشابهة جدا لتلك التي في بداية التفاعل. ومع ذلك، وعلى النقيض من تفاعل الأسيتيلين النقي. أعيد تفعيل العامل المساعد جزئياً في كلا من عمليتا البلمره المحدده والتحلل الهيدروجين بعد معالجتها بهذا التفعيل. هذا هو إشارة إلى أن تكوين فحم الكوك كان أقل في هذا النظام مقارنة مع تفاعل الأسيتيلين النقي ، والتي تعكس تركيز الاسيتيلين المنخفضه ودرجات الحرارة المستخدمة في تجارب تحويل الأسيتيلين / الايثيلين. كما كان من قبل. كانت عملية تعطيل العامل المساعد أسرع بعد تجديد التفعيل، مع ذلك 99% من الاسيتيلين المحول كانت لاتزال تلاحظ بعد وقت التدفق وهو 264 ساعة .

تكوين الزيت السائل : من حوالي قطره واحده من الناتج السائل تم الذي تم جمعه عند درجة حرارة الغرفة من كل تفاعل من التفاعلات التي تم توضيحها في الجدول 10 . وبعد اسبوع واحد من التفاعل .

تحاليل كروماتوغرافيا الغاز وطيف الرنين المغناطيسي لهذا السائل اظهرت توزيع منتج مشابه مع ما تم ملاحظته سابقا في السوائل الناتجة من تفاعلات الاستيلين النقي وعند درجة حرارة 150°C (على سبيل المثال التراكيز العاليه من البارافينات المستقيمه التي هي أعلى من C_{30+} مع عدم وجود المركبات الاروماتية) . وجود الهيدروكربونات التي هي أعلى من C_{30+} ، بالاضافه الى غياب المركبات الاروماتية جرى توضيحها فيما يخص (الزيت الاخضر) لهذا النوع من التفاعل مع العوامل المساعدة التي تتركز على البلاديوم [44]. وهنالك دراسات قليلة تركز على تكوين وطبيعة هذه الزيوت . مع ذلك وبشكل عام تم القبول بفرضية وهي ان امتزاز الاستيليد (-CCH) acetylide و (-C_2) carbide هي المسؤوله عن البلمره المحدده بوجود العامل المساعد البلاديوم [45] .

الاستنتاجات

التحويل المستمر لمزيج استيلين / هيدروجين الى هيدروكربونات عليا يمكن انجازه باستخدام $\text{Ni/H-ZSM5/Al}_2\text{O}_3$ ، العامل المساعد مع نسبة الوزنية 11.5/80/8.5. درجة الحرارة المثلى للتحويل كانت حوالي 200°C ، مع سرعة تدفق الاستيلين 3 ml/min ($\text{WHSV} = 1.0\text{ h}^{-1}$) من المجموع الكلي لسيل التغذية وهو 15 ml/min . تم التحسين من عمر العامل المساعد باستخدام مقسم سرير المفاعل ، حيث تم تكثيف الطور السائل على سرير المحفز الاول وعند درجة حرارة الغرفة بينما طور الغاز تدفق عند مقدمة سرير المحفز الثاني . تحت ظروف التفاعل ، لوحظ ان عملية البلمرة حصلت بوجود الاستيلين فقط . البوليمرات المتكونه كانت باتجاه ضد التدفق upstream على السرير بغية تقليل من التأثير على فعالية العامل المساعد مع سيل التدفق downstream في العامل المساعد ، وخاصة فيما يتعلق بتكوين الايثان. التغير في ظروف التفاعل يؤثر على توزيعات المنتج خلال الساعات الاولى من التفاعل ، مع ذلك ، بعد اطالة وقت التدفق ، العامل المساعد يصبح مستقرا" في نهاية المطاف وبالتالي يعطي توزيعات منتج مشابهة.

العامل المساعد جرى اعادة تفعيله او تنشيطه باستخدام الحرارة وبوجود الهيدروجين ، حيث كانت درجة الحرارة 450°C . وكان هذا اشاره الى مشاكل الانتشار/ التكثيف عند تكوين البوليمرات المحدده على سطح العامل المساعد ، وكانت هذه من العوامل المهمة التي تؤدي الى تعطيل فعالية العامل المساعد بعد فتره من عملية البلمرة.

تم اختبار العامل المساعد بنجاح في الازاله الانتقائية للاستيلين من سيل الاثيلين عند درجة حرارة 150°C . وبدون اللجوء الى غازات التخفيف.

References

- [1] Jian G., Iu I., Shan Y., Jiang G. and Lu D.: Huaxue Fanying Gongchen Yu Gongyi. 13(1), 15-19 80 (1997).
- [2] Zhao X. and Zhang S., Hebei Gongye Daxue Xuebao 25(3), 33-38 (1996).
- [3] Kallo D. and Onyestyak G., Zeolites 17 (5/6), 489-494 (1996).
- [4] Kirk- Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 4th ed. Vol. 13, 1995 P 780-811.
- [5] Krawczyk T., Inform 7(8), 801-829 (1996).
- [6] Satterfield C., "Heterogeneous Catalysts in Industrial Practice", McGraw-Hill, Inc. New York, 1991 p. 255-258.
- [7] Campbell S. M., Bibby D. M., Coddington J. M. and Howe R. F., J. Catal. 161 (61), 350-358 (1996).
- [8] Ortega I. M., Gayubo A. G., Agauyo A. T., Benito P. L. and Bilbao I., Ind. Eng. Chem. Res. 36(1), 60-66 (1997).
- [9] Gayubo A. G., Aguayo A. T., Benito P. L., Landeta A., Castilla M. and Bilbao I., IChE J.43(6), 1551-1558 (1997).
- [10] ref. 4 Vol. 12, p.157-203.
- [11] Dry M. E., Applied Catalysis A: General 138, 319-344 (1996).
- [12] Broutin P., Busson C., Weill J. and Billaud F., "Thermal Coupling of Methane, in Novel Production Methods for Ethylene Light Hydrocarbons and Aromatics", L. F. Albright, B. L. Crynes, and S. Nowarh (Eds.), Marcel Bekker, INC. New York 1992 p 239-258.
- [13] Rokstad O. A., Olsvik O., Jenssen B. and Holmen A.: "Ethylene, Acetylene and Benzene from Methane Pyrolysis in Novel Production Methods for Ethylene Light Hydrocarbons. And Aromatics", L.F.

- Albright, B. L. Crysnes and S. Nowarh (Eds.), Marcel Bekker, INC. New York 1992 p 259-272.
- [14] Avenell C. S., Sainz-Diaz C. I. and Griffiths A. J., Fuel 75 (10), 1167-1174 (1996).
- [15] Ghang J. S., Gu B. W., Lody P. C., Chu F. Y. and Simpson C. J., J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Control A 31(7), 1781-1799 (1996).
- [16] Onoe K., Fujie A., Yamaguchi T. and Hatano Y., Fuel 76(3), 281-282 (1997).
- [17] White N., Kagi D. A., Creer J.G., and Tsai P., U.S. Patent 4,424,401 (1984).
- [18] Tsai P. and Anderson J. R., J. Catal.80, 207-214 (1983).
- [19] Allenger V. M., Fairbridge C., McLean D. D., and Ternan M., J. Catal. 105 71-80 (1987).
- [20] Yefinova Y. M., Moravskii A. P., Noskova N. F., Petrol. Chem. 32(4), 288-293 (1992).
- [21] Wen-long Jang, "Conversion of polychlorinated hydrocarbons and acetylene over a Nickel-modified shape selective zeolite catalyst", doctoral dissertation, UTA, Texas (1992).
- [22] Timmons R. B., He T. and Jang W. L., U. S. Patent 5, 118. 893 (1992).
- [23] C & EN News, 75(37), 20 Sep. 15th, 1997.
- [24] Zakumbayeva G. D., Toktabayeva N. F., Kubasheva A. Zh. And Yefremenko I. G., Petrol. Chem. 34(3), 249-258 (1994).
- [25] Pradier C. M., Mazina M., Berthier Y. and Oudar J., J. Mol. Cat. 89, 211-220 (1994).
- [26] Voight R. M., Merriam J. S. and Blankenship S. A., "Evolution of catalyst for selective hydrogenation of C₂ acetylene in ethylene streams"; Proc. -Ethylene Prod. Conf. 5, 1996 P 156-169.

- [27] Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice" 2nd. Ed., McGraw-Hill, Inc. New York, 1991 p 203-205.
- [28] Margitfalvi J. and Weiss A. H., J. Catal. 72, 185-198 (1981).
- [29] Gucci L, J. Catal.60, 83 (1979).
- [30] C & EN News, 71(34), 21-22 Aug. 23rd, 1993.
- [31] Schroder Ulf, J. Catal. 146, 586-590 (1994).
- [32] Corbin D. R., Abrams L. and Bonifaz C., J. Catal. 115, 420 (1989).
- [33] Fuck K., Herion C. and Allmann H. M., Eur. Pat. Appl. EP 764463 A2(1997).
- [34] Leviness S., Nair V., Weiss A., Schay Z. and Gucci L., J. Molec. Catal. 25 131 (1984).
- [35] Godinez Sedane C., Lopez Cabanes A. and Villora Cano M. G., Afinidad,53(466), 379-386 (1996).
- [36] Edvinsson R. K., Holgren A. M. and Irandoust S.; Ind. Eng. Chem. Res. 34(1), 94-100 (1995).
- [37] Otsuka K. and Yagi T., J. Catal. 145, 289-294 (1994).
- [38] Argauer R. J. and Landolt G. R., U.S. Patent 3, 702, 886, (1972).
- [39] Kallo D., Magy Kem. Lapja 52(3), 147-153 (1997).
- [40] Chen N. Y., Garwood W. E. and Dwyer F. G., "Shape selective catalysis in industrial applications" 2nd Ed. • Marcel Dekker. INC.. New York 1996.
- [41] VanSant E. F., "Pore Size Engineering in Zeolites" John Wiley & Sons, New York (1990).
- [42] Ione K. G, "Applications of Zeolites in Catalyst", G. K. Boreskov and Kh. M. Minachev (Ed.), Akademiai Kiado Budapest, 1979 p.87.

- [43] Minachev K. M. and Isacov Y. I., "Zeolite Chemistry and Catalysis", J.A. Rabo (Ed.), ACS Monograph 171, Am. Chem. Soc. Washington DC 1976 P 552.
- [44] Yayun L., Jing Z., Xueru M., Study on the formation of polymers during the hydrogenation of acetylene in ethylene/ethane fraction, Proc. Joint Meeting Chem. Eng., Chem. Ind. Eng. Soc. China, AIChE Beijing 2, 1982 p 688-752.
- [45] Bos A. N. R., Westerterp K. R., Chem. Eng. & Proc. 32,1-7(1993).

