مجلة المجمع العلمي العراقي

الجزء الاول ـ المجلد التاسع والثلاثون

بغداد

شعبان ١٤٠٨هـ ـ آذار ١٩٨٨م

أتســـاخ وتســـمم العوامل المســـاعدة

Fouling and Poisoning of Catalysts

الدكتور جلال محمد صالح
عضـــو المجمع
استاذ في جامعة بغداد

تمهيـــد :

عُرِّف العامل المساعد (Catalyst) قديماً (١) بأنه المادة التي تُزيد من سرعة بلوغ التفاعل الكيميائي الى حالة الاتزان دون أن تطرأ عليها أية تغيرات كيميائية . وقد تطور هذا المفهوم فيما بعد كثيراً واصبح للعامل المساعد اليوم معانٍ ووظائف اخرى بجانب ما ذكرناه تختلف بحسب الدور الذي يُناط به في التفاعل الكيميائي (٢) . فقد يكون دور العامل المساعد مقتصراً على خفض طـــاقة التنشيط (Activation energy) للتفـــاعل الكيميائي دون التأثير في سرعة التفاعل . وقد يمتد فِعلُه الى تغيير مسار التفاعل ، أو قد يكون في تغليب مَسلَك معين على غيره من المسالك والعمل على تقليل شأن التفاعلات المتوازية أو المتنافسة او المتعاقبة او المتعاكسة الاخرى . والواقع انه ليس بالامكان سرد كافة وظائف ومهام العامل المساعد في مثل هذه الدراسة المقتضبة .

---

1 — G.C. Bond, Heterogeneous Catalysis; Principles; and Applications, (0×ford University Press, 1974), P. (6—9).

2 — P. H. Emmett (ed), Catalysis, (Reinhold Publishing Co. , New york, 1954) Vol I, chapter 6.

والدول الصناعية الكبرى تكاد تحتكر صناعة وتصدير العوامل المساعدة . إذ أن هذه الصناعة تَدُرُّ مبالغ طائلة عليها . وقد صَدَقَ العالم الألماني هابر حين قال بأنه سيُعَوض عن خسارة ألمانيا في الحرب العالمية الاولى من خلال عامل مساعد واحد الذي حَضَّرَهُ خصيصاً لاستخدامه في صناعة غاز الامونيا بالطريقة التي لاتزال تُعرف باسمه (طريقة هابر) . وتُستعمل هذه الطريقة في صناعة غاز الامونيا حتى يومنا هذا . وقد ترتب على ابتداع هذه الطريقة تسجيل الألوف من براءات الاختراع الخاصة بالمركبات والمواد التي تدخل فيها الامونيا. أما بالنسبة للدول النامية، فان توفير العوامل المساعدة لصناعاتها عن طريق الاستيراد أصبح يؤلف عبئاً كبيراً على امكانات هذه الدول .

يتصف العامل المساعد الجيد بجملة من الصفات نذكر منها :

١ — كلفته الاقتصادية الواطئة وعُمُر استخدامه الطويل وامكان اعادة تنشيطه بسهولة ويُسر .

٢ — ثبات خصائصه الطبيعية والكيميائية ولاسيما خلال مدة خزنه قبل الاستعمال ، وقلة تأثره بالرطوبة والغازات والابخرة الموجودة في في ظروف الخزن او الاستخدام .

٣ — سطحه النوعي الكبير ومساميته العالية ومقاومته الشديدة للتلبد (Sintering).

٤ — انتقائيته العالية (High Selectivity) للتفاعل الكيميائي المطلوب .

٥ — مقاومته العالية للتسمم (Poisoning) .

ولعل من أكبر الأفات التي تُصيب العوامل المساعدة فتَشُلُ من فعاليتها تلك التي توصف بالتسمم (Poisoning) والاخرى التي تُدعى بالاتساخ (Fouling) . والعوامل المساعدة الصلبة عُرضة للتسمم بفعل أثار ضئيلة

من بعض المـواد الغريبة التي تدخل التفاعل الكيميائي بصحبة المـواد المتفاعلة (٣–٤) . والتأثير السُمي للمواد السُمية (Poisons) قد يكون وقتيـاً (Temporary) أو يكـون دائميـاً (Permanent) وذلـك بحسب امكان إزالة التأثير من العامل المساعد . وقد تتكون المادة السُمية بنتيجة التفاعل ومثال ذلك ترسب الكربون على سطح العامل المساعد عقب تفاعل الهيدروكربونات على السطح ، وهذه هي ظاهرة الانساخ التي أشرنا اليها قبل قليل .

والعوامل المسـاعدة الفلزية (Metal Catalysts) تكون حسـاسة تجاه بعض مركبات الاكسجين والكبريت والنتروجين والفسفور والزرنيخ والانتمون والسلينيوم والتلريوم المشتملة على أزاوج الكترونية سائبة (٥–٧) . وتمتلك مثل هذه المركبات قُـدرة بالغة على تكوين أواصر تناسقية (Coordination bonds) مع سطح العامل المساعد وذلك عند امتزازها على السطح مما ينتج عنه التسمم . فالمادة السُمية هي إذن تلك المادة التي تُعاني امتزازاً أقوى وأشَـدُ على سطح العامل المساعد من المادة المتفاعلة نفسها ، ويقال عند وصف هذا السلوك بأن المـادة السُميـة تمتلك معـامل امتـزاز (Adsorption Coefficient)

3 — P.H. Emmett, Catalysis, (Reinhold Publishing Co., New York, 1954), Vol. I, P. 299 — 304.

4 — D.D. Eley, H. Pines and P. B. Weisz (Editors), Advances in Catalysis, (Academic Press, New york, 1967), Vol. 25, chap. 5, P. 187 — 195.

(٥) الدكتور جلال محمد صالح « كيمياء السطح والعوامل المساعدة » مطبعة كلية العلوم ، ١٩٨٠ ، الصفحة (٢٣١) .

6 — B.M.W. Trapnell, Chemisorption, (Butterworth, London, 1955), P. 175 — 176.

7 — R.H. Griffith and J.D.F. Marsh, Contact Catalysis, (0×ford University Press, 1957), Chapter 7, P. 193 — 207.

أعلى مما للمادة المتفاعلة، فاذا كان b_A و b_B يمثلان على التوالي معاملي الامتزاز للمادة المتفاعلة A وللمادة السُمية B و P_A و P_B هما ضغطا المادتين، فان كسر (O_A) سطح العامل المساعد الذي يتغطى بالمادة المتفاعلة A في وجود المادة السُمية B على السطح معطى بالمعادلة —

$$O_A = b_A P_A / b_B P_B \quad (1)$$

ويلاحظ في هذا المعادلة أنه بازدياد قيمة b_B (في مقام المعادلة ١) تقل قيمة المقدار O_A ، أي يقل كسر السطح الذي سيتغطى بالمادة المتفاعلة A .

الاتســاخ (Fouling)

تتخلف في كثير من الاحيان بقايا كربونية (Carbonaceous Residue) على بعض العوامل المساعدة عند استخدامها في التفاعلات الكيميائية التي تشتمل على مركبات عضوية ولاسيما الهيدروكربونات ، وسُميت هذه الظاهرة بالاتساخ (Fouling) . ويحدث الاتســاخ بسرعة على عوامل مساعدة كثيرة مثل « السليكا والألومينا » و « السليكا والمغنسيا » المستخدمين في تفاعلات تكسير بعض مشتقات البترول . وقد وجد أن سرعة تكوين الكــوك (dc/dt) على سطح العامل المساعد الذي أُصيب بالاتساخ تتناسب عكسياً مع تركيز الكوك (C) وفق المعادلة (٧—٨) :

$$dc/dt = k/c \quad (2)$$

وأن

$$c = (2kt)^{1/2} \quad (3)$$

ويمثل K في المعادلة (٢) ثابت السرعة للتفاعل، وللتفاعل هذا معامل صغير لدرجة الحرارة . والنتائج التجريبية المستخلصة دلت على أن الانتشار الى المراكز الفعالة على السطح من خلال الكوك المتكون هو الذي يتحكم في

8 — V. Voorhies, Indust. Eng. Chem., 1945, 37, 318.

سرعة تصنيع الكوك . ووجد أيضاً أن فعالية العامل المساعد في تفاعلات التكسير (Cracking Reactions) كانت تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للزمن (أي مع جذر المقدار t) . وكان بالامكان استعادة فعالية العامل المساعد بعملية حرق الكوك في الهواء او الاوكسجين .

قاس بلاندنج (٩) (Blanding) فعالية الطين الطبيعي عقب استخدامه كعامل مساعد لتكسير زيت الغاز (Gas oil) ووجد أن الفعالية قد قلتْ الى ١٪ من الفعالية الاصلية خلال دقيقة واحدة على سير تفاعل التكسير ، وأن الفعالية أُختزلت الى ١و٠٪ بعد نصف ساعة من الاستعمال ،وهذا ناجم بطبيعة الحال عن اتساخ العامل المساعد (الطين) بالبقايا الكربونية لتفاعل التكسير .

وقام عدد من المشتغلين (١٠) بفحص الرواسب المتكونة على سطح أوكسيد الكروم (Cr_2O_3) عند استعماله في تفاعلات نزع الهيدروجين عن الهيدروكربونات المختلفة . فالهكسان الحلقي (Cyclohexane) ترك مقداراً قليلاً من الراسب الذي أحتوى على نسب ملحوظة من الهيدروجين والبارافينات والاوليفينات . أما البقايا في حالة البنتانات الحلقية (Cyclopentanes) فكانت تحتوي بصورة رئيسة على الكربون . أما في حالة المشتقات الاليفاتية للمركبات العطرية مثل أثيل البنزين فقد كانت المواد المتخلفة على سطح العامل المساعد شبيهة بالقطران .

ووجد (١١) هرنكتون (Herington) ورديل (Rideal) أن فقدان الفعالية للعاملين المساعدين اوكسيد المولبدنوم MoO_2 واوكسيد الكروم

9 — G. Blanding, Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1186.

10 — A.G. OBlad, R.F. Marschner and C. Heard, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2066.

11 — E.F. Herington and E. Rideal, Proc. Roy. Soc., A, London, 1945, 184, 434.

(Cr_2O_3) المستخدمين لتحويل الهبتان الى تولووين كان ناجماً عن تكوين مواد متعددة الجزئيات (Polymers) التي كانت تعاني امتزازا قوياً على المراكز الفعالة من سطح العامل المساعد . وكان بالامكان التقليل من تأثير فقدان الفعالية هذا بتخفيف العامل المساعد بوساطة اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 . فالاوكسيد المضاف كان يسبب ابعاد المراكز الفعالة عن بعضها البعض .

وفي دراسة (١٢) لتأثير المكونات المختلفة لغاز الفحم على هدرجة الثايوفين على سطح ثنائي كبريتيد المولبدنوم كعامل مساعد تبين أن معظم المركبات تسبب اعاقة رجوعية لتفاعل الهدرجة في حين تسببَ البنتادائين الحلقي عن اتساخ دائم للعامل المساعد .

دلت التجارب (١٣) أن الاتساخ ينجم أيضاً عن بقايا غير كربونية مثل دقائق الغبار وغيرها من المواد اذا بلغت أقطارها او . ميكرون . فقد تبين أن وجود دقائق الغبار او غيرها بمثل هذه المواصفات مع المواد المتفاعلة يسبب اتساخ اقراص اوكسيد الحديد المرقى (Promoted) المستخدمة كعامل مساعد في الكثير من التفاعلات الكيميائية ، بسبب تغطية تلك الدقائق لسطح العامل المساعد فيحدث عندئذ نقصان ملحوظ في الفعالية .

التسمم Poisoning

تكون المواد السُمية على اربعة أنواع :

١ ـ المواد السمية الامتزازية(١٤) (Chemisorbed Poisons)

وهي المواد السُمية التي تعاني امتزازاً كيميائيا على سطح العامل المساعد . ويتركز دور هذا النوع من المواد السُمية في :

12 — R.H. Griffith, J.D.F. Marsh and W.B.S. Newling, Proc. Roy. Soc. Ser. A, London, 1949, 197, 194.

13 — G.L. Bridger, D.C. Germes and H.L. Thompson, Chem. Eng. Progr., 1948, 44, 368.

14 — E.B. Maxted J. Soc. Chem. Ind., 1948, 67, 93.

أ ـ تحـويل المواقـع الفعالة (Active Sites) على سطح العـامل المساعد الى مركب غير فعال على السطح .

ب ـ التأثير على عـدد الالكترونات الحرة او على عدد الالكترونات أو الفجوات (Holes) الموجودة عند سطح العامل المساعد .

٢ ـ المواد السمية الانتقائية(١٥) (Selective Poisons)

وهي المواد التي تؤثر على انتقائية العامل المساعد وتُحدث نقصانا حاداً في قدرته الانتقائية ، وتزداد حدة التأثير مع مرور الزمن . ولعل من أهم الأمثلة على هذا النوع من المواد السُمية مركبات بعض العناصر مثل النيكل والفناديوم والكروم والحديد عنـد وجودها مع الزيوت الغازية في عمليات التكسير على بعض العوامل المساعدة .

٣ ـ المواد السمية الثباتية(١٦) (Stability Poisons)

وهي تمثل النوع الثالث من المواد السُمية التي تمتاز بقدرتها الكبيرة في تقليل ثبات واستقرار البنية الفيزيائية والكيميائية للعوامل المساعدة . وينحشر جـل السليـكا (Silica Gel) وجـل الألومينـا (Alumina Gel) ضمن هذا النوع . والتسمم من هذا النمط يسبب تقليصاً بالغا في المساحة السطحية للعامل المساعد . ويتوقف مدى تسمم العامل المساعد بهذا النوع من المواد السُمية على أنصاف أقطار مسامها . فالعوامل المساعدة التي تكون أقطار مسامها صغيرة هي اكثر عرضة للتسمم بهذه المواد السُمية من العوامل المساعدة التي تكون أقطار مسامها كبيرة .

٤ ـ المواد السمية الانتشارية Diffusion Poison

والماة السُمية من هذا النوع تعيق عادة انتشار المواد المتفاعلة على سطح وفي مسام العامل المساعد . ويحدثُ التسمم بسبب إنسداد المسام فيتعذر عندئذ

15 — G.A. Mills, Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 182.

16 — G.A. Mills and H.A. Shabaker, Petrolum Refiner, 1951.

وصول المواد المتفاعلة الى السطح الداخلي للمسام . وتترسب المادة السُمية عادة بالقرب من السطح الخارجي للمسام مكونة قشرة سطحية ، ويحدث هذا النوع من التسمم بصورة رئيسة على العوامل المساعدة التي تمتاز بمساحة سطحية خارجية واطئة ، ويشمل هذا العوامل المساعدة التي تكون بأشكال حبيبية أو على هيئة أقراص .

تتفاعل أكاسيد الكبريت مع المواد السمية من هذا النوع مثل الاكاسيد القلوية لتكوين قشرة من كبريتات العناصر القلوية على سطح العامل المساعد وعند السطح الخارجي للمسام فتمنع عندئذ انتشار المواد المتفاعلة الى داخل المسام .

العوامل المؤثرة في حـدة التسمم

١ ـ تركيز المادة السمية

يكون عمل المادة السُمية بثلاثة أشكال : (١٧–١٩) .

أ ـ حدوث امتزاز متكافيء على مواقع مختلفة الفاعلية من سطح العامل المساعد . ويسبب هذا النوع من امتزاز المادة السُمية خفض فعالية العامل المساعد بصورة مباشرة ، ويزداد وَقْعُ هذا التأثير مع ازدياد تركيز المادة السُمية .

ب ـ ميل المادة السُمية للامتزاز على المواقع الاكثر فعالية على سطح العامل المساعد وهذا من شأنه خفض فعالية العامل المساعد بدرجة كبيرة ، ويزداد هذا التأثير مع تزايد تركيز المادة السُمية .

جـ ـ امتزاز المادة السُمية على المواقع غير الفعالة من سطح العامل المساعد . ويكون تأثير هذا الامتزاز صغيراً بالنسبة الى خفض فعالية العامل المساعد .

17 — S.Z. Roginskii, J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 1948, 22, 655.

18 — S.Z. Roginskii, J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 1947, 21, 1143.

19 — S.Z. Roginskii, Izvest. Akad. Nauk, 1948, 383.

وتدل المعلومات المتوفرة في الادبيات (٢٠) أن تأثير تركيز (C) المادة السُمية على الفعالية الأصلية (K_o) للعامل المساعد يخضع للعلاقة :

$$K_c = K_o (1 - \alpha C) \qquad (4)$$

حيث يمثل K_c فعالية العامل المساعد في وجود التركيز C (مول في اللتر) من المادة السمية الممتزة على سطحه ، و α هو معامل التسمم (Poisoning Coefficient) . ويلاحظ في هذه المعادلة أن زيادة تركيز المادة السُمية تُحدثُ نقصانا كبيراً في فعالية العامل المساعد ، ويزداد مقدار التناقص في الفعالية كذلك بازدياد قيمة معامل التسمم α . وعندما تكون المادة السُمية غازية فانه تأثير ضغط المادة السُمية على فعالية العامل المساعد يكون شبيهاً الى الى حد كبير بتأثير التركيز المشار اليه تواً . أما تأثير تركيز المادة السُمية على الأنواع الأخرى من التسمم فقد نال اهتماما قليلا . وتُبين الاشكال (١–٤) تأثير تركيز المادة السُمية على فعالية العامل المساعد ، حيث يُشاهد انخفاض حاد في فعالية العامل المساعد مع الاضافات الصغيرة للمادة السُمية ، ويصبح تناقص الفعالية أقل حدة عع ازدياد تركيز المادة السُمية . ويتفق هذا السلوك مع ما هو وارد في المعادلة (٤). وتتمثل قيمة α في هذه العلاقات البيانية في انحدار كل خط من خطوط تناقص الفعالية .

٢ ـ تأثير السطح النوعي والمسامية

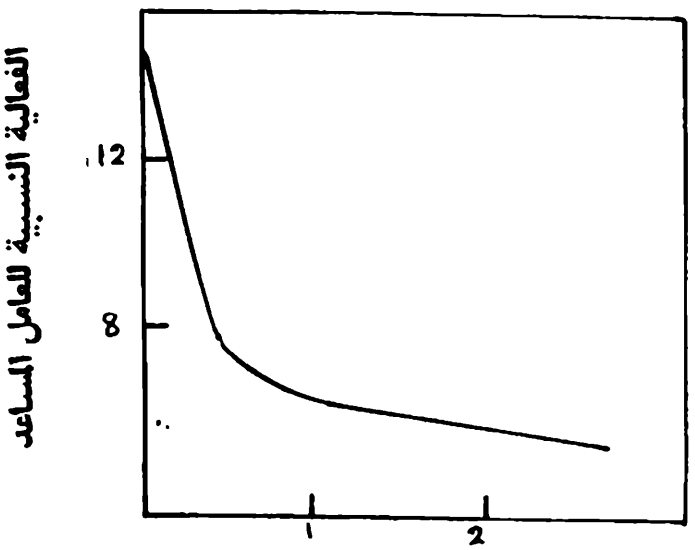
عندما يخلو تفاعل كيميائي من أي تأثير للمواد السُمية . وهذا يتحقق عادة عند غياب المادة السُمية من التفاعل ، فان فعالية العامل المساعد تزداد بازدياد مساحته السطحية شريطة أن يكون تفاعل السطح هو الخطوة المقررة للتفاعل . وقد أُشير في الأدبيات (٢٠) أنه عند تسمم العوامل المساعدة البلاتينية

20 — E.B. Maxted, K.L. Moon and E. Overgage, Disc Faraday Soc., 1950, 8, 135.

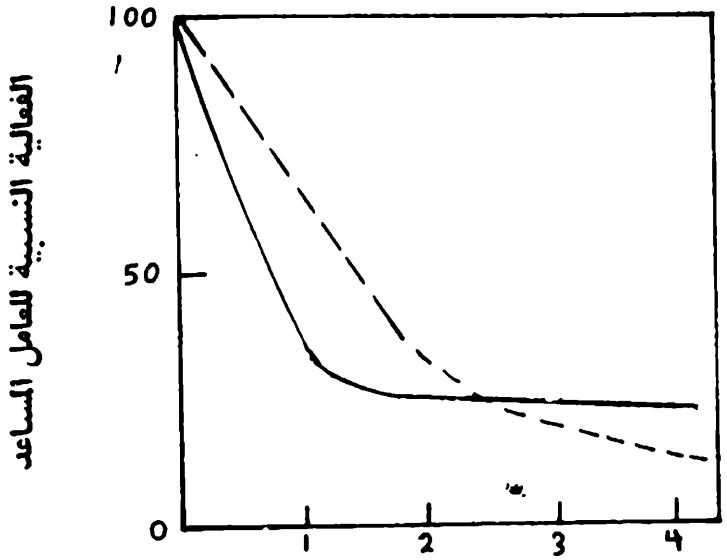
بوساطة كبريتيد المثيل ، فان معامل التسمم (α) يعتمد على المساحة السطحية للعامل المساعد . وقد أمكن ربط فعالية العوامل المساعدة التي تتعرض للتسمم بسطحها النوعي من خلال العلاقة :

$$K_c = K_o S (1 - KC/S) \qquad (5)$$

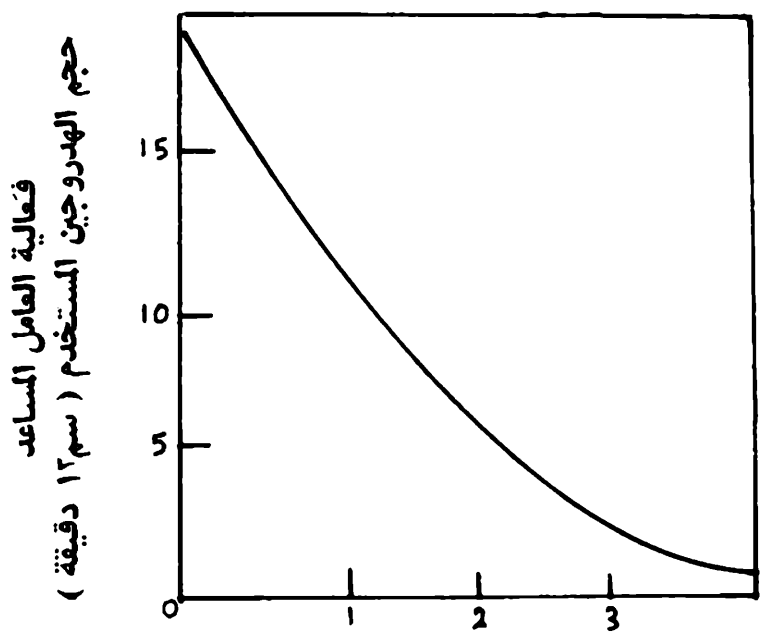
حيث :



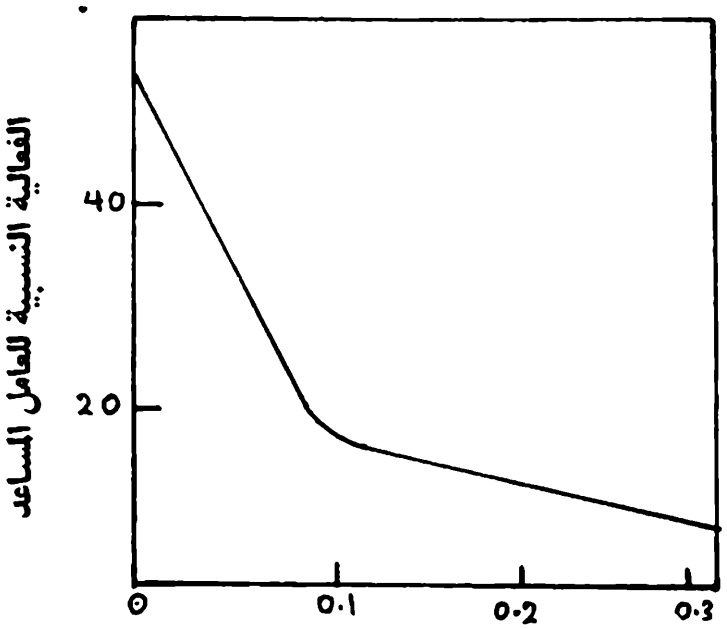
الشكل–١–تأثير المادةالسمية(الزرنيخيك)المضافة علىفعالية ٣٥و٠غراممنالبلاتين .



الشكل–٢–سُمية الماء الخالي من البيريدين (الخط التام) أو الثايوفين(الخط المنقط) للبلاتين المستخدم كعامل مساعد في هدرجة السيكلوهكسان (الهكسان الحلقي) .



الشكل – ٣ – تناقص فعالية البلاتين المسنَد المستخدم كعامل مساعد بتأثير الثايوفين المضاف عند هدرجة حامض الكروتونيك في الطور السائل .



محتوى النظام من الزئبق (ملغم)

الشكل – ٤ – منحنى التسمم للبلاتين المستخدم كعامل مساعد
الذي يتسمم بأيونات الزئبق عند استخدام
العامل المساعد لتفكك فوق اوكسيد الهيدروجين .

Ko = الفعالية الاصلية للعامل المساعد بالنسبة الى وحدة المساحة السطحية ،

S = السطح النوعي للعامل المساعد، أي مساحته السطحية للغرام الواحد منه .

K = S ∝ = معامل التسمم بالنسبة الى وحدة المساحة السطحية .

C = تركيز المادة السمية ، ويكون عادة بالمول (أوكسورالمول) في اللتر .

Kc = الفعالية النوعية للعامل المساعد المتسمم بالنسبة الى وحدة المساحة السطحية

وعلى هذا فان فعالية العامل المساعد في غياب المادة السمية (أي الفعالية الاصلية للعامل المساعد Ko) تزداد بازدياد سطحه النوعي (S) بدرجة اكبر مما لو وجدت مادة سمية بتركيز C على سطحه .

ويصبح تأثير التسمم أشد وأقوى عندما تتعرض مسام العامل المساعد الى إنسداد سريع من قبل المادة السُمية . والعوامل المساعدة التي تمتلك مساماً أضيق بالقياس الى قطر المادة السُمية تكون أقل تأثراً بالمادة السُمية مما لو كانت المسام اوسع قُطراً ، وعندما تكون مسام العامل المساعد واسعة يكون بامكان المادة السُمية اختراق المسام والتعثر في مسالكها او في مداخلها فَتَتَسَبَبْ في انسداد المسام بسرعة كبيرة . والانسداد الجزئي او الكلي لمداخل او مسالك المسام يؤدي الى خفض بالغ في فعالية العامل المساعد .

٣ ـ تأثير درجة الحرارة(٢١)

يقل تأثير التسمم الامتزازي بارتفاع درجة الحـرارة ، وهـذا أمر متوقع لأن الامتزاز يقل مع ارتفاع درجة الحرارة . والتفاعلات التي لا تتم في درجات الحرارة الواطئة بسبب التسمم الامتزازي يمكن أن تحدث في درجات حرارية أعلى وطبيعي أن تكون طاقة تنشيط التفاعل في وجود المادة السُمية أعلى بكثير مما لوكانت المادة السُمية غائبة عن سطح العامل المساعد .

والتسمم الانتشاري يتأثر أيضاً بدرجة الحرارة ولكن بدرجة أقل من التسمم الامتزازي . لان عملية الانتشار تعتمد على الجذر التربيعي لدرجة الحرارة . أما تأثير درجة الحرارة على التسمم الانتقائي فانه يتغير بحسب طبيعة التفاعل وطبيعة العامل المساعد المستخدم فيه . ويزداد تأثير التسمم الثباتي بشكل كبير مع زيادة درجة الحرارة .

بعض حالات تسمم العوامل المسـاعدة

عند تحضير غاز الامونيا صناعياً ، فان العامل المساعد المشتمل على عُنصر الحديد يتسمم بسرعة عند وجود تراكيز ضئيلة من غاز كبريتيد الهيدروجين أو بخار الماء مع المواد المتفاعلة . والتأثير السُمي لكبريتيد الهيدروجين يكون

21 — S. Berkman, J. C. Morrell and G. Egloff, Catalysis, (Reinhold Publishing Corp., New york, 1940).

دائمياً وغير رجوعي بحيث أن اعادة تنشيط العامل المساعد تتطلب حرقه جيداً واختزاله بعد ذلك بوساطة الهيدروجين النقي . ويعزى هذا السلوك الى ثبات كبريتيد الحديد المتكون بتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع العامل المساعد ولان الكبريتيد المتكون لا يمتلك أية فعالية مساعدة في تفاعل تحضير الامونيا (٢٢) .

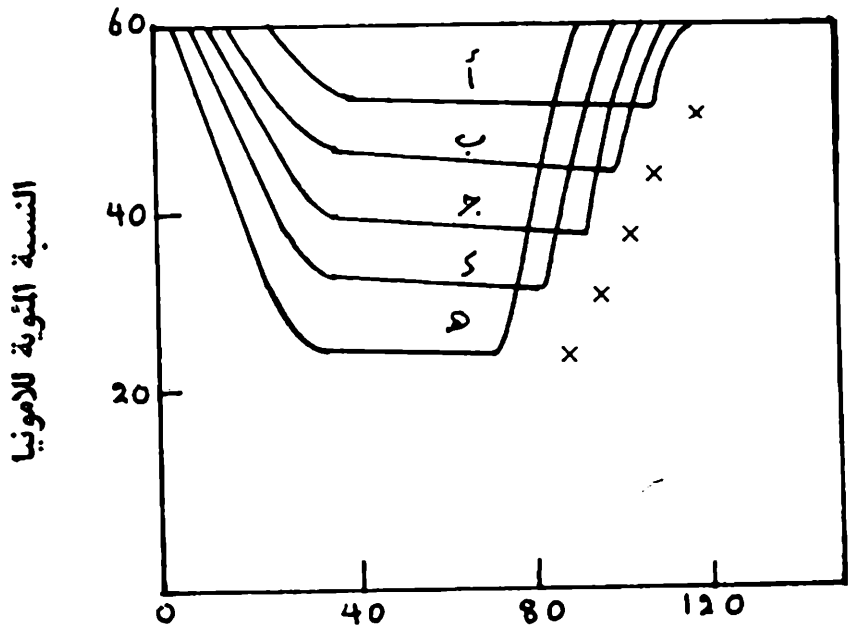
أما تفاعل بخار الماء على العامل المساعد فانه يكون رجوعياً وأن بالامكان تفادي هذا التأثير بتجفيف الغازات المتفاعلة جيداً قبل ادخالها في المفاعل . ويكون اوكسيد الحديد غير الفعال المتكون في المرحلة الاولى من التفاعل ثابتاً في وجود التراكيز القليلة من بخار الماء . وتدل المعلومات المتوفرة لدينا ان أكاسيد الكربون وثنائي اوكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين تسلك سلوكا مشابها لبخار الماء في تقليل الامونيا المحضر من غازي النتروجين والهيدروجين. والتأثير الأولي لاضافة هذه الغازات الى ظروف التفاعل هو احداث زيادة وقتية في تركيز الامونيا من جراء ازاحة الغازات المتفاعلة للامونيا الممتز على سطح العامل المساعد . أما عند استعمال نتريد اليورانيوم كعامل مساعد عند تحضير الامونيا ، فان السطح يتسمم بصورة دائمة بوساطة بخار الماء الذي يعمل على تحويل النتريد الى اوكسيد ثابت خال من الفعالية المساعدة بالنسبة لتفاعل تحضير الامونيا . وجرت دراسات مستفيضة أخرى (٢٣) على تسمم العوامل المساعدة الحديدية .

أُضيفت كميات محسوبة من غاز الاوكسجين الى مزيج النتروجين والهيدروجين المستخدم لتحضير الامونيا ، وكانت النتائج المستحصلة كما في في الشكل (٥) . حدث انخفاض سريع وكبير في مقدار الامونيا المتكون ،

22 — A. Ussatschev, Z. Electrochem., 1934, 40, 647.

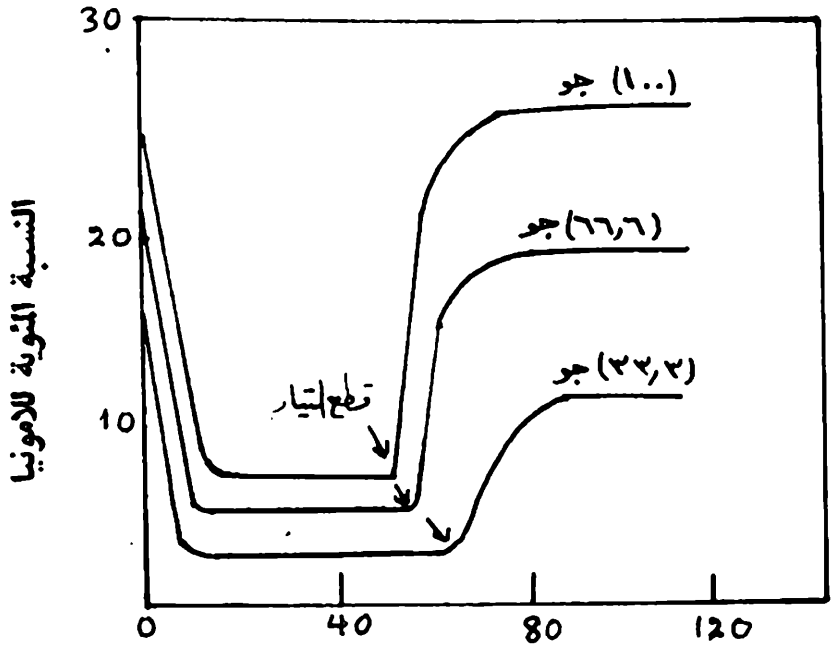
23 — J.A. Almquist and C.A. Black, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 48, 2814.

وبقى الأمر على هذا الحال طيلة وجود الاوكسجين مع الغازات المتفاعلة . وخلال زمن التناقص السريع في مقدار الامونيا من جراء تناقص فعالية العامل المساعد أمكن التحقق عن تكوين الماء وتسربه الى مزيج النتروجين والهيدروجين ، إلا أن مقداره لم يكن مكافئاً لكمية الاوكسجين المضافة الى التفاعل . وهذا يوضح استهلاك قسم من الاوكسجين المضاف في أكسدة العامل المساعد الى اوكسيد الحديد . وعند ادخال دفعة جديدة من مزيج النتروجين والهيدروجين الخالي من الاوكسجين عاد التفاعل الى ما كان عليه وازداد مقدار الامونيا المتكون بشكل ملحوظ . وكان بالامكان طرد الاوكسجين الذي أُضيف الى الى التفاعل والتخلص منه كليا على هيئة بخار ماء . وأُجريت (٢٤) دراسة



الشكل ـ ٥ ـ تأثير الأوكسجين المضاف على الحديد المرقى المستخدم كعامل مساعد لتحضير الامونيا . جرى ايقاف مرور الاوكسجين عند النقطة × . تزداد كميات الاوكسجين المضافة من أ الى هـ .

24 — P.H. Emmett S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 2682.



الشكل — ٦ — تأثير بخار الماء المضاف على العامل المساعد « الحديد والالومينا واوكسيد البوتاسيوم » . قُطع تيار بخار الماء بعد حوالي ساعة واحـــدة .

مماثلة باستعمال عامل مساعد مخلوط يتكون من الحديد والألومنيا واوكسيد البوتاسيوم ، وأُستعمل هذا العامل المساعد لتحضير الامونيا على نطاق صناعي ، وتمت دراسة تأثير اضافة بخار الماء تحت ضغوط مختلفة على سير التفاعل ، والنتائج المستحصلة من الدراسة موضحة في الشكل (٦) .

وهناك دراسات أُخرى تتعلق بأنواع المواد التي تُسَبب تسمم البلاتين المستخدم في تفاعلات معينة مثل هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة ، وتفكك فوق اوكسيد الهيدروجين واكسدة ثنائي اوكسيد الكبريت (٢٥—٢٦) ،

25 — E.B. Maxted, J. Chem. Soc., 1922, 121, 1760.

26 — E.B. Maxted, Ind. Chem. Mfr., 1955, 31, 172.

وكانت فعالية العامل المساعد في أغلب هذه التفاعلات دالة خطية مع تركيز المادة السُمية الموجودة مع المواد المتفاعلة . ويوضح الشكل (١) الذي مر بنا في فقرة سابقة تأثير الزرنيخيك في تسمم البلاتين المستخدم لتحضير ثلاثي اوكسيد الكبريت . ويوضح هذا الشكل أن تأثير الاضافات الاولى من المادة السُمية على سير التفاعل كان أشد واكبر من تأثير الدفعات الأخرى للمادة السُمية . ولم يكن بامكان المادة السُمية قط ازالة فعالية العامل المساعد بصورة كاملة .

تمت دراسة تفاعل التبادل للهيدروجين في ثنائي أثيل الايثر مع الديوتيريوم (٢٧) على عدد من الرقوق الفلزية . وقد تبين أن المواد الناتجة من تفكك الايثر تعمل كمواد سُمية وتعيق عمليات التبادل المضاعف (Multiple Exchange) على هذه الرقوق . وأُستخدم سلك التنكستن (Tungsten wire) المسخن الى اكثر من (١٠٠٠) درجة مئوية لغرض تحويل الهيدروجين الجزيئي الى هيدروجين ذري (٢٨–٢٩) . وجد أن سرعة تحول جزئيات الهيدروجين الى ذرات تتناسب مع الجذر التربيعي لضغط غاز الهيدروجين ، وتسير هذه العملية بطاقة تنشيط تُقَدر بحوالي (٢١٠) كيلو جول للمول الواحد . وتبين أن أبخرة المواد الزيتية الموجودة على صنابير الجهاز تُسمم سلك التنكستن وتقلل من قدرته في تحويل الجزئيات الى ذرات . ويحدث نفس هذا التأثير من قبل ابخرة المواد الزيتية بالنسبة لامتزاز الاثيلين على السلك .

---

27 — J.K.A. Clark and C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 98.

28 — T. Ivanoiskaya and I. Mochan, Zhur. Fiz. Khim, 1948, 22, 439.

29 — D. Brennan and P.C. Fletcher, Proc. Roy. Soc., A, 1959, 250, 389; Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 1662.

اصناف المواد السمية

إن المواد السُمية التي تُظهر تأثيرات سُمية قوية تجاه البلاتين المستخدم كعامل مساعد في الصناعة تقع في ثلاث زمر :

(١) الجزيئات التي تحتوي على عنصر من الزمرتين الخامسة (ب) أو السادسة (ب) من الجدول الدوري ، وهي عناصر النتروجين ، والفسفور والزرنيخ والانتمون والاوكسجين والكبريت والسلينيوم والتلريوم .

(٢) مركبات وأيونات بعض الفلزات .

(٣) جزئيات بعض المواد التي تحتوي على أواصر مضاعفة (Multiple Bonds)

وقام عدد من البـاحثين بدراسة التأثيرات السُمية لايونات بعض الفلزات (٣٠) وذلك بدلالة قيم معامل التسمم (∝) بالنسبة للبلاتين المستخدم كعامل مساعد . وبَيَنَتْ الدراسة أن تلك الأيونات تقع في صنفين :

أ ــ الصنف الأول ــ ويضم أيونات بعض الفلزات الأُحادية التكافؤ ، وهذه الايونات تملك سُمية نسبية (Relative Toxicity) تبلغ الواحد الصحيح (الجدول ١) .

ب ــ الصنف الثاني ــ ويشمل الأيونات الثنائية التكافؤ لبعض الفلزات والتي تمتلك سُمية نسبية تُقدر بأربعة أضعاف السُمية النسبية التي أظهرتها أيونات الصنف الأول كما هو واضح في الجدول (١) .

وأوضح بعض الباحثين (٣١) أن الايونات السُمية أشتملتْ في الأقل على خمسة الكترونات في المدارات الخمسة لغلاف d . أما الايونات التي

30 — E.B. Maxted and A. Marsden, J. Chem. Soc., 1940, 469.

31 — E.B. Maxted and K. Ball. J. Chem. Soc., 1949, 1987.

تكون أغلفة d فيها خالية تماماً من الالكترونات (كأيونات الفلزات القلوية وأيونات فلزات التراب القلوية) أو تحتوي على اربعة الكترونات (مثل الأيون Cr^{2+})) فانها تكون عموماً غير سُمية (الجدول ٢) . دُرِسَ كذلك سلوك هدريدات الفسفور والزرنيخ والانتمون والبزموث تجاه البلاتين ، ولوحظ أن الزيادة في السُمية النسبية مع ازدياد الوزن الذري كانت طفيفة كما هو مبين في الجدول (٣) .

التركيب الالكتروني للمواد السمية

إن المركبات الكيميائية التي تشتمل على عنصر من الزمرة الخامسة (ب) أو السادسة (ب) تكون سُمية فقط اذا أمتلكت زوجاً او اكثر من الالكترونات السائبة (Unshared Electrons) . وتستعمل هذه الالكترونات

الجدول (١) — السُمية النسبية لايونات بعض الفلزات

الأيون	السمية النسبية	نصف القطر (انكستروم)	التكافؤ
Cu^{+}	— ر١	١,٢٧	١
Ag^{+}	— ١,	١,٤٤	١
Au^{+}	—١,	١,٤٠	١
Hg^{+}	١,٧	١,٤٩	١
Tl^{+}	٢.٨	١,٩٩	١
Pb^{2+}	٣,٧	١,٧٤	٢
Ni^{2+}	٣,٧	١,٢٤	٢
Fe^{2+}	٤,١	١,٢٧	٢
Co^{2+}	٥,١	١,٢٥	٢
Mn^{2+}	٤,—	١,١٨	٢
Zn^{2+}	٤,—	١,٣٥	٢
Cd^{2+}	٤,—	١,٤٩	٢

الجدول ـ ٢ ـ التشكيل الالكتروني لايونات بعض الفلزات
لغرض إظهار سلوكها السُمي تجاه البلاتين

الايونات الفلزية التي أختبرت Metal ions tested					اشغال المدارات الخارجية بالالكترونات Electronic occupation of external orbitals	السمية تجاه البلاتين Toxicity towards platinum
Li^{+}	Be^{2+}				No *d* shell.	Nontoxic
Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}			No internal *d* shell.	Nontoxic
K^{+}	Ca^{2+}				3*d* ○ ○ ○ ○ ○ | 4*s* ○	Nontoxic
Rb^{+}	Sr^{2+}		Zr^{4+}		4*d* ○ ○ ○ ○ ○ | 5*s* ○	Nontoxic
Cs^{+}	Ba^{2+}	La^{3+}			5*d* ○ ○ ○ ○ ○ | 6*s* ○	Nontoxic
		Ce^{3+}				
			Th^{4+}		6*d* ○ ○ ○ ○ ○ | 7*s* ○	Nontoxic
Cu^{+}	Zn^{2+}				3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 4*s* ○	Toxic
Cu^{2+}					3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 4*s* ○	Toxic
Ag^{+}	Cd^{2+}	In^{3+}			4*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 5*s* ○	Toxic
			Sn^{4+}		4*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 5*s* ⊙	Toxic
Au^{+}	Hg^{2+}				5*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 6*s* ○	Toxic
	Hg^{+}				5*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 6*s* ⊙	Toxic
		Tl^{+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	5*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 6*s* ⊙	Toxic
Cr^{3+}					3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ○ | 4*s* ○	Nontoxic
Cr^{3+}					3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ○ ○ | 4*s* ○	Nontoxic
Mn^{2+}					3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 4*s* ○	Toxic
Fe^{2+}					3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 4*s* ○	Toxic
Co^{2+}					3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 4*s* ○	Toxic
Ni^{2+}					3*d* ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ | 4*s* ○	Toxic

الجدول (٣) ـ معامل التسمم والسمية النسبية لبعض العناصر

العنصر	معامل التسمم ($\times 10^{-5}$)	السمية النسبية	نصف قطر الذرة (الفعال)
P	١,٢٣	١,—	٠,٨٧
As	١,٢٣	١,—	١,٢٥
Sb	١,٢٩	١,٠٥	١,٤٥
Bi	١,٥٩	١,٢٩	١,٥٥

السائبة في التآصر الامتزازي مع العامل المساعد لتكوين أواصر تناسقيةقوية. ودلت قياسات (٣٢) القابلية المغناطيسية خلال امتزاز كبريتيد ثنائي المثيل (Dimethyl Sulphide) على فلز البلاديوم أن الالكترونات السائبة للمادة الممتزة تدخل حزمةd لفلز البلاديوم لتكوين أواصر تناسقية . ويلاحظ في العمود الأيسر من الشكل (٧) التراكيب الالكترونية لبعض المركبات السُمية التي تحتوي على عناصر من الزمرتين الخامسة (ب) او السادسة (ب) من الجدول الدوري . ويلاحظ في التركيب الالكتروني لكل مركب زوج أو اكثر من الالكترونات السائبة . ويمكن التخلص من الأثار السُمية لهذه المركبات بارتباط تلك الالكترونات السائبة التي أشرنا اليها قبل قليل باواصر كيميائية مع الهيدروجين او الاوكسجين فتتحول المركبات السُمية عندئذ الى مركبات غير سُمية ، وهذا مُبين في التراكيب الالكترونية المعروضة في العمود الأيمن من الشكل (٧) ، وتدل المعلومات المتوفرة في الادبيات (٣٣–٣٤) أن البلاتين المستخدم كعامل مساعد في التفاعلات لا يتسمم بالمواد مثل الكبريتات والفوسفات والثايو كبريتات ورباعي الثايونات . وأن بالامكان ازالة التأثير السُمي للكبريتيت باكسدته الى كبريتات كما هو مبين في الشكل (٨) .

ويمكن التخلص من التأثير السُمي للكبريتيدات العضوية (١٣٥) وذلك بتحويلها الى سلفونات ذات بنية الكترونية مشبعة . فقد اوضح ماكستد (Mazted) (٣٥) أنه يمكن تحويل بعض المواد السُمية الى مركبات غير سُمية أثناء حدوث التفاعل.ففي هدرجة حامض الكروتونيك على سطح العامل المساعد البلاتيني يتسمم الاخير عند اضافة مقادير صغيرة من بعض مركبات

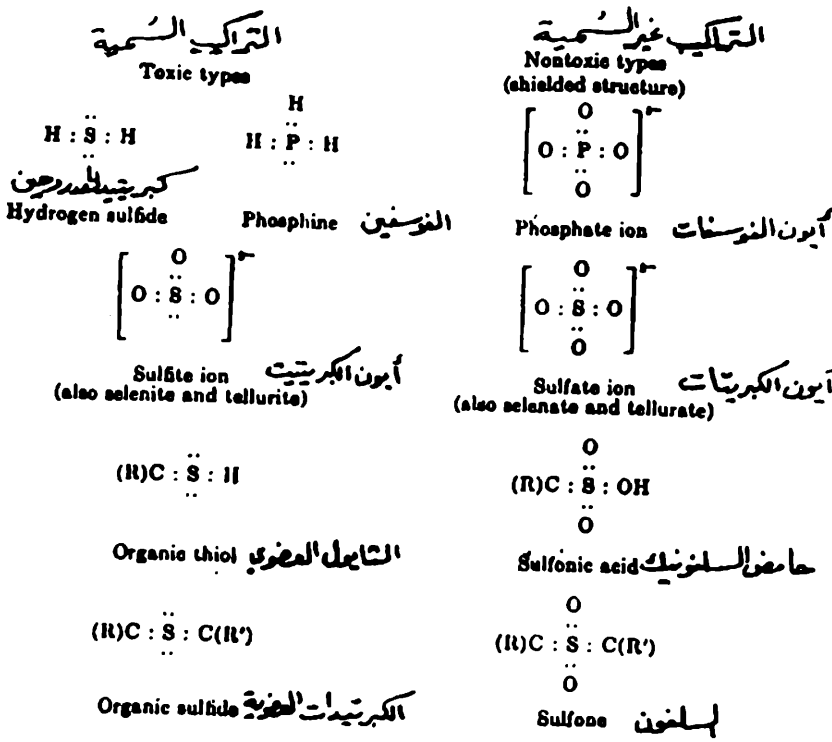
32 — M.H. Dilke, D.D. Eley and E.B. Maxted, Nature, 1948, 161, 804.

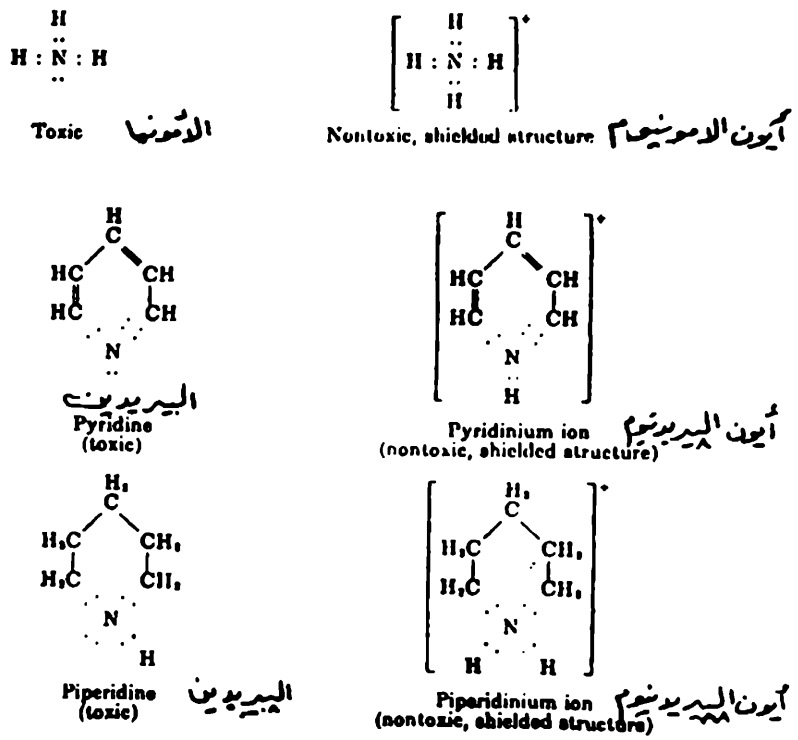
33 — E.B. Maxted and H. Morris, J. Chem. Soc., 1940, 252.

34 — E.B. Maxted and H. Morris, J. Chem. Soc., 1941, 132.

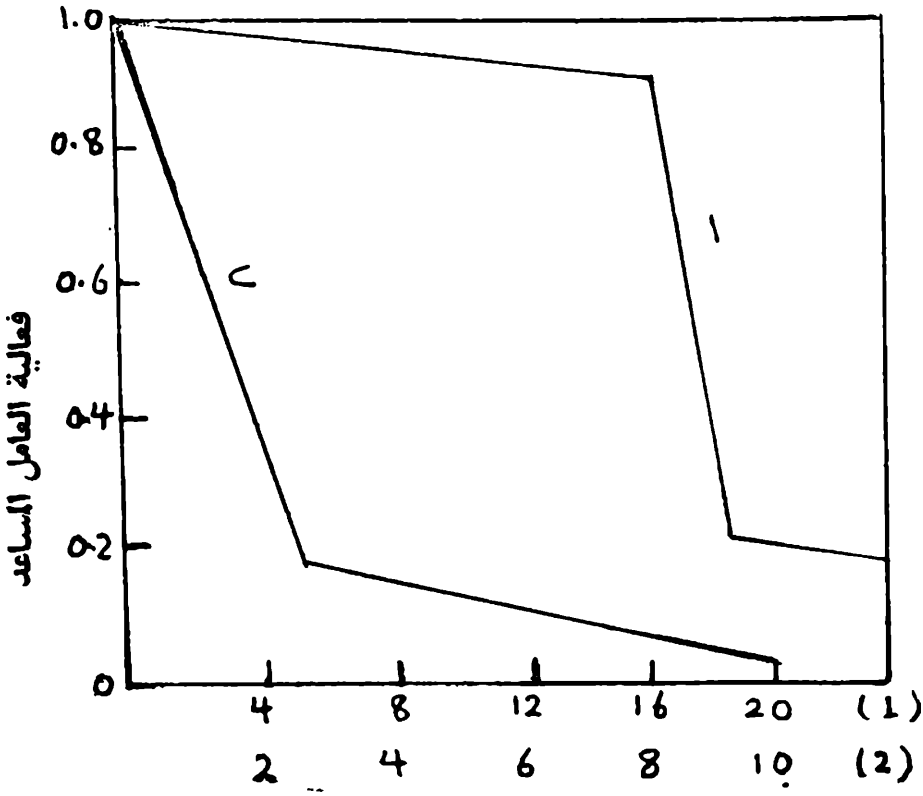
35 — E.B. Maxted, J. Chem. Soc., 1945, 204.

الكبريت مثل السستين أو الثايوفين او الثايونفثول الى التفاعل . ويمكن تحويل هذه المواد السُمية الى مركبات غير سُمية وذلك باضافة مقدار قليل من عامل مؤكسد الى جهـــاز التفاعل . والمواد المؤكسدة التي تحقق هـــذا الغرض هي فوق الكبريتات وفوق التنكستات وفوق الكرومات وفوق الفوسفات وفوق الفنادات (الشكل ٩) . ولابد من ضمان عدم تأثير حامض الكروتونيك نفسه بالعامل المؤكسد الموجود في ظروف التفاعل . ويبين الشكل (١٠) تأثير اكسدة السستين الى حامض السستنيك على سرعة هدرجة حامض الكروتونيك على سطح البلاتين المستخدم كعامل مساعد .



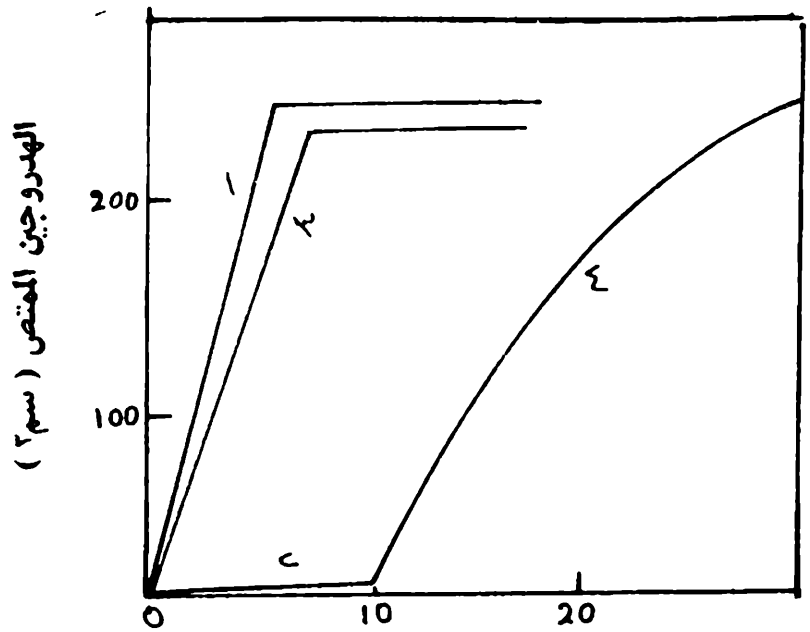


الشكل – ٧ – التراكيب السُمية والتراكيب غير السُمية لبعض المركبات الكيميائية . ويلاحظ زوج او اكثر من الالكترونات السائبة على ذرة الكبريت أو الفسفور او النتروجين في المركب السُمي
العمود الايسر – التراكيب السُمية .
العمود الايمن – التراكيب غير السُمية .

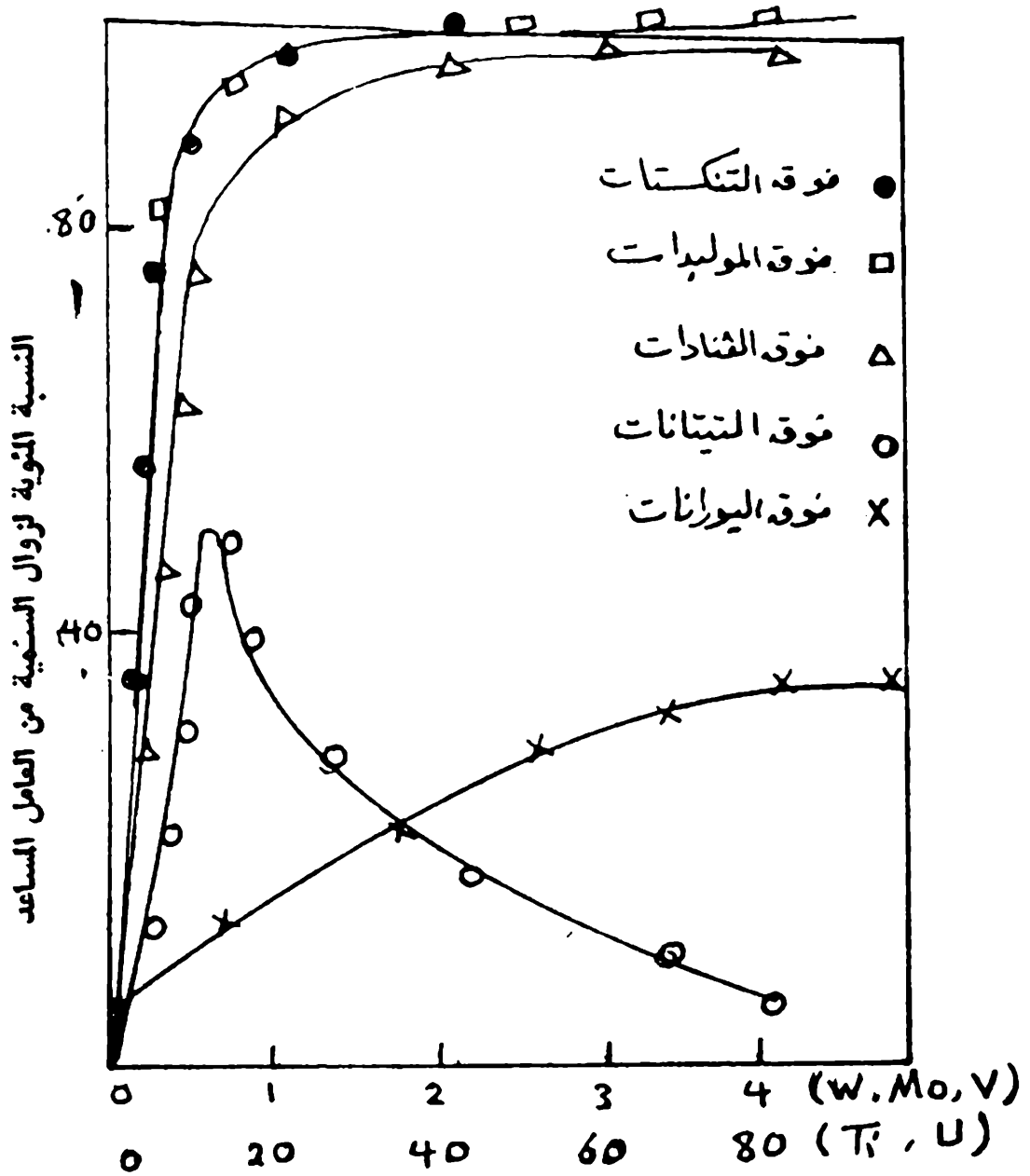


كمية المادة السمية (غرام مول × ١٠⁻٤)

الشكل – ٨ – تسمم العامل المساعد بالكبريتيت . تفيد آثار الاوكسجين الموجودة على العامل المساعد في تحويل الكبريتيت السامة الى الى كبريتات غير سامة . (١) النظام لم يفرغ تماما من الاوكسجين . (٢) النظام في الغياب التام للاكسجين .



الشكل ــ ٩ ــ تأثير أكسدة السستين الى حامض السستنيك على سرعة هدرجة حامض الكروتونيك باستخدام البلاتين كعامل مساعد . (١) بدون اضافة المادة السمية (السستين) . (٢) وجود ١٠ـ٥ غرام مول من السستين (٣) اضافة ١٠ـ٥ غرام مول من السستين بعد ازالة المادة السمية بوساطة فوق الفوسفات (٤) ١٠ـ٥ غرام مول من السستين بعد ازالة السمية بوساطة فوق الكبريتات.



الفلز المضاف (غرام ذرى — ١٠$^{-٥}$)

الشكل — ١٠ — ازالة الآثار السُمية من السستين بوساطة بعض الاحماض الفلزية . يبين الشكل العلاقة بين كمية المادة المزيلة للتسمم والنسبة المئوية لخفض سُمية المادة السمية .

ولا يمكن معاملة مركبات الكبريت الأخرى مثل الثايوفين والثايونافثول وثنائي كبريتيد الكربون بنفس الاسلوب لانها تقاوم الاكسدة ، ولكن بالامكان اختزالها اول الأمر ثم تتم بعد ذلك أكسدتها الى مركبات مُشبعة الكترونيا كما هو واضح في الشكل (١١) .

التركيب الجزئي للمواد السمية (٣٦ ـ ٣٧) .

دُرِسَ تأثير التركيب الجزئي للمركبات التي تحتوي على العناصر السُمية على قدرة هذه المركبات على خفض فعالية العـــوامل المســـاعدة . وأشتملت الدراسة على مركبات كثيرة منها كبريتيد الهيدروجين ، ثنائي كبريتيد الكربون ، الثايوفين ، السستين ومجموعة كبيرة من كبريتيدات الالكيل والثايولات وثنائي ثايول البروبلين وثنائي كبريتيد ثنائي الأثيل . وتوصلت الدراسة الى النتائج الآتية :

١ ـ يزداد التأثير السُمي للمركبات تجاه البلاتين المستخدم كعامل مساعد بازدياد الوزن الجزئي . ويبين الشكل (١٢) أن كبريتيد الهيدروجين كان أقل المركبات سُميةً في حين كان السستين والثايوفين أقوى المركبات في سُلَّم التأثير السُمي .

٢ ـ تزداد السُمية باطالة سلسلة مركب الكبريتيد ، ويتضح هذا في الشكل(١٣)

٣ ـ تقل السُمية عندما يحتوي مركب الكبريتيد على ذرتي كبريت غير متجاورتين، في حين أن تجاور ذرتي الكبريت يؤدي الى ازدياد سُمية المركب كما هو الحال مع ثنائي الكبريتيد ثنائي الأثيل .

وتدل هذه المعلومات على أن التأثير السُمي للمركب لا ينحصر في ذلك الجزء من العامل المساعد الذي يكون في تماس مباشر مع المركب السُمي ولكنه يمتد الى الاجزاء الأخرى من المركب ، ولاسيما تلك الأجزاء التي تتمتع بحرية الحركة على سطح العامل المساعد .

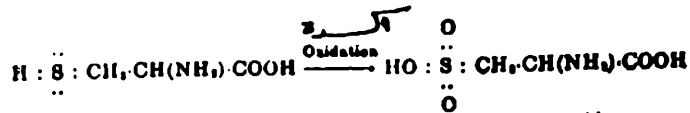
36 — E.B. Maxted and E.V. Evans, J. Chem. Soc., 1937, 603, 1004.
37 — E.B. Maxted and E.V. Evans, J. Chem. Soc., 1938, 455.

تسمم العوامل المساعدة المستخدمة في عمليات التكسير

تمت دراسة فعالية مجموعة من مخاليط الاكاسيد (٣٨) مثل مخلوط الالومينا والسليكا ($SiO_2 — Al_2O_3$) والسليكا مع اوكسيد الزركونيوم ($SiO_2 — ZrO_2$) والسليكا مع اوكسيد المغنسيوم ($SiO_2 — MgO$) . وجد أن مركبات النتروجين العضوية مثل الكوينولين تُسمم مثل هذه المخاليط المستخدمة كعوامل مساعدة وذلك بالارتباط من خلال قوى كيميائية بذرات السطح للمخلوط ، وهذا يؤدي الى خفض مقدار الامتزاز الكيميائي على السطح في مدى درجات الحرارة من (٢٥٠) الى (٥٠٠) مئوية ، . وأُستخدم مقدار الغازولين المنتج من زيت الغاز الخفيف كمقياس لفعالية العامل المساعد، وكان مقدار المنتوج دالة مباشرة لقدرة العامل المساعد على امتزاز مركب النتروجين . لقد تبين أن اضافة المركبات النتروجينية التي أشرنا اليها قبل قليل الى مخلوط الاوكسيدين (مثل مخلوط السليكا والألومينا) تسبب خفض فعالية الاوكسيد بصورة تكاد تكون خطية كما في الشكل (١٤) . ويتضح في هذا الشكل تأثير امتزاز المادة النتروجينية السمية على سطح المخلوط في خفض الفعل المساعد للمخلوط في تفاعلات ازالة الالكيل من الكيومين . ويلاحظ في الشكل ان قدرة العامل المساعد المستعمل لهذا الغرض تقل لامتزاز البنزين . وتعتمد السُمية النسبية لمركبات النتروجين المختلفة على مقدار قاعديتها وعلى درجة ثباتها في ظروف الاستعمال . فالبيبريدين (Piperidine) الذي يمثل أقوى القواعد المستخدمة يبدو أقل سُمية من الكوينولين بسبب قلة ثباته وسهولة تفككه في ظروف الاستعمال .

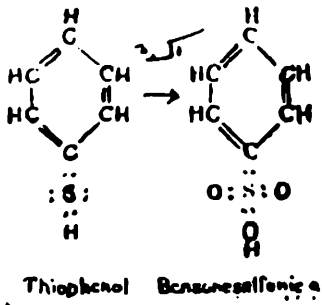
---

38 — G.A. Hills, E.R. Boedeker and A.G. Oblad, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1554.



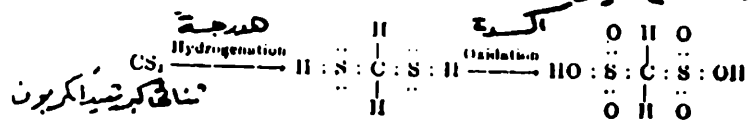
السستين (مادة سُمية) حامض السستينيك (غير سُمية)

أ) أكسدة السستين.



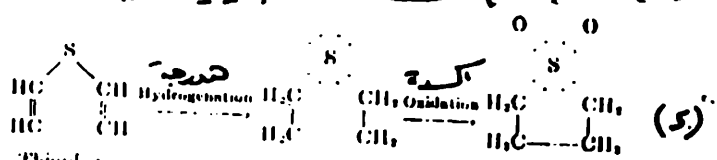
الثايوفينول (سُمية) حامض البنزين السلفونيك (غير سُمية)

(ب) أكسدة الثايوفينول

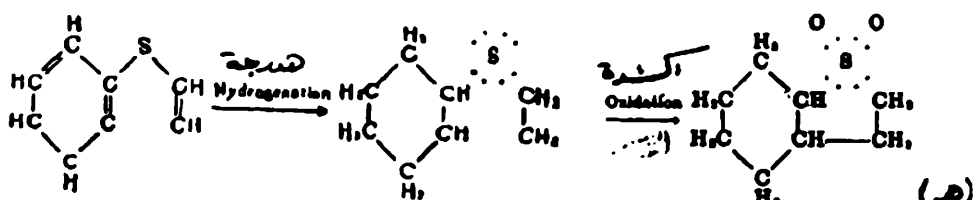


ثنائي كبريتيد الكربون (مادة سُمية) (مادة سُمية) (مادة غير سُمية)

(ج) هدرجة ثم أكسدة ثنائي كبريتيد الكربون.

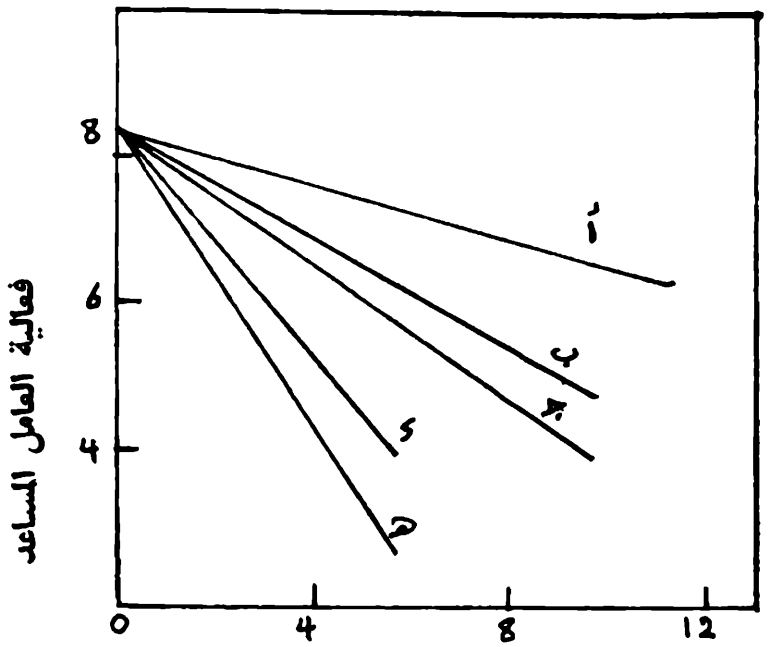


الثايوفين (مادة سُمية) الثايوفان (مادة سُمية) سلفون الثايوفان (مادة غير سُمية) (ز)



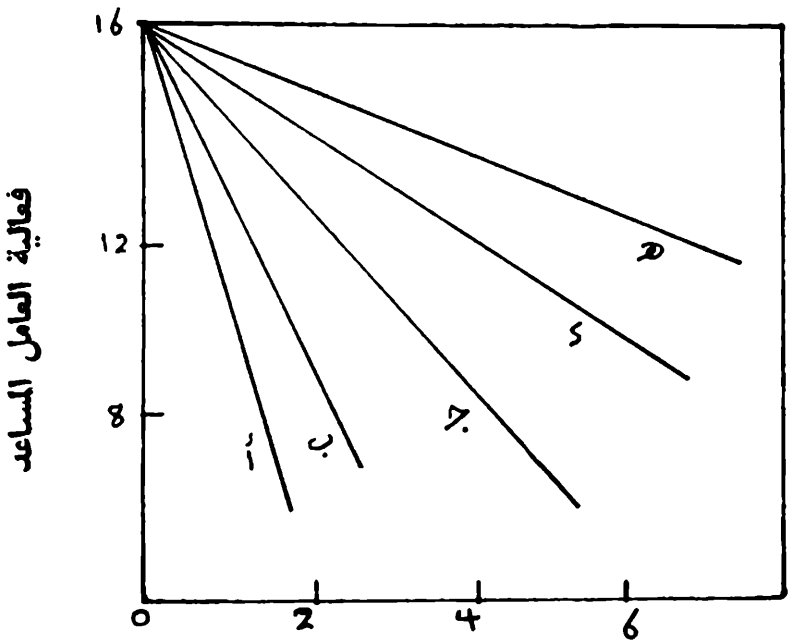
ثايونافثين (مادة سُمية) ثايونافثان (مادة سُمية) سلفون الثايونافثان (مادة غير سُمية) (هـ)

الشكل ١١ ـ ازالة التأثيرات السمية لبعض المركبات السمية المعروفة بعملية الاكسدة (أوب) كما في حالة السستين والثايو فنثول أو بعمليتي الاختزال والاكسدة المتعاقبتين (دوهـ) كما في حالة الثايوفين والثايونافين .



الكبريت المضاف (غرام ذري × ١٠$^{-٧}$)

الشكل ١٢ ــ تسمم البلاتين (٠٥ر٠غرام) المستخدم كعامل مساعد بوساطة بعض مركبات الكبريت.(أ) H_2S (ب) CS_2 (جـ) الكبريت (د) الثايوفين (هـ)السستين



المادة السمية المضافة (غرام ــ مول × ١٠$^{-٧}$)

الشكل ١٣ ــ تأثير طول السلسلة وبنيـة المادة السمية الكبريتية على البلاتين المستخدم كعامل مساعد.(أ) ثنائي الكبريتيد ثنائي الاثيل ، (ب) كبريتيد ثنائي الاثيل (جـ) ثايول البيوتيل (د) ثايول البروبيل ، (هـ) ثنائي ثايول البروبلين .

والعوامل المساعدة الخاصة بتفاعلات التكسير (٣٩) عُرضة للتسمم بفعل أيونات الفلزات القلوية . أستعمل دانفورث (Danforth) (٣٩) نوعين من العوامل المساعدة في دراسته ، يتكون الأول من ٩٠٪ من الألومينا و١٠٪ من السليكا في حين اشتمل العامل المساعد الثاني على ٨٦,٢٪ من السليكا و٩,٤٪ من اوكسيد الزركونيوم و٤,٣٪ من الألومينا . رُجّ العاملان المساعدان مع محلول مخفف لعنصر قلوي حتى أنتقل أيون العنصر القلوي بصورة كلية عن طريقة المبادلة الى العامل المساعد . أُستعمل العامل المساعد المحتوى على العنصر القلوي في دراسة فعاليته في تكسير الاوكتان الى الغاز والغازولين بدرجة (٥٠٠) مئوية .

التسمم الانتقائي(٤٠)

هناك تفاعلات كثيرة ولاسيما العضوية منها التي تنتهي بتكوين اكثر من منتوج كيميائي في التفاعل الواحد . ويكون دور العامل المساعد في مثل هذه التفاعلات انتقائيا وذلك بتغليب أحد مسالك التفاعل على غيرها من المسالك بحيث يتكون منتوج واحد بدرجة رئيسة . إن اضافة مادة أخرى الى التفاعل قد تكون مفيدة أو مُضرة لانها قد تُزيد أو تُنقص من المسلك الرئيس للتفاعل.

وقد جرى التأكيد على الطبيعة النوعية لتأثيرات المواد السمية في الدراسة التي قام بها هووفر ورديل (٤١) والخاصة بتفكك الكحول على اوكسيد الثوريوم المستخدم كعامل مساعد . والتفاعل هذا يؤدي إما الى ازالة الماء من الكحول لتكوين الاوليفين او الى ازالة الهدروجين من الكحول وتكوين

39 — B. Danforth, J. Phys. Chem., 1954, 58, 1030.

40 — H. Knozinger, Advances in Catalysis (Academic Press, New york, 1976), Vol. 25, P. 134—271.

41 — G.I. Hoover and E.K. Rideal, J. Amer. Chem. Soc., 1927, 49, 104.

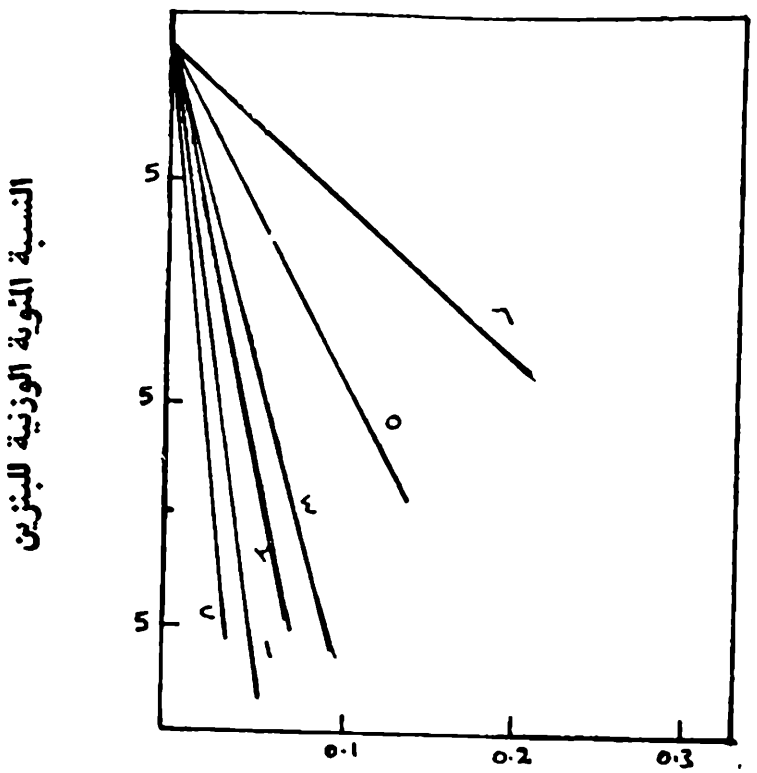
الالديهايد . والتفاعل الأول كان يواجه عوقاً في وجود الالديهايد المتكون . وأدتْ اضافة كميات ضئيلة من الكلوروفورم الى تسمم العامل المساعد بالنسبة لتفاعل ازالة الهيدروجين من الكحول ، ولكن الكلورفوم المضاف ادى الى زيادة سرعة التفاعل بالنسبة لازالة الماء من الكحول . والكميات الكبيرة من الكلوروفورم أدت الى تسمم العـــامل المســـاعد بالنسبة للتفاعلين على السواء .

أوضح ملز (١٥) Mills أنه عند ظروف مناسبة تفقد العوامل المساعدة المستخدمة في تفاعلات التكسير قُدرتها الانتقائية عند وجود فلزات مثل الحديد والنيكل والبلاديوم والفناديوم والنحاس في العامل المساعد . وهذه الفلزات إن وجدت ولو بمقادير ضئيلة تساعد على تكوين منتوجات غير مرغوب فيها . فهي تكون موجودة في بعض المواد البترولية ، وتتجمع في المواد الطينية وفي مخلوط السليكا والألومينا . وتفقد العوامل المساعدة الطينية قدرتها الانتقائية عند وجود الحديد معها ، ومعلوم أن الحديد يوجد بشكل طبيعي في تركيب المواد الطينية . ويتحول الحديد الى كبريتيد الحديد الفعال عند التفاعل مع مركبات الكبريت الموجودة في البترول . ويعيق البخار المضغوط مثل هذا التحول .

شوائب التسمم في العوامل المساعدة

لاينشأ خطر التسمم في التفاعلات الكيميائية فقط من الشوائب الموجودة مع المواد المتفاعلة ولكن ذلك قد يحدث أيضاً من الشوائب التي تتسرب الى العوامل المساعدة أثناء عمليات تنقية وتنشيط هذه العوامل . وقد يتكون العامل المساعد المركب من مكونين ، وأن وجود المكونين معاً يُسبب فعالية اكبر مما لو كان العامل المساعد مشتملاً على أحد المكونين . وقد يؤدي فقدان أحد المكونين من العامل المساعد الى انخفاض محسوس في الفعالية ، وهذه الحالة الأخيرة تمثل ظاهرة تسمم خاصة .

ويحدث التسمم كذلك باضافة كمية صغيرة من مادة معينة الى العامل المساعد . وقد تكون المادة المضافة على هيئة أيونات ممتزة على العامل المساعد . ولذا فان غسل العامل المساعد بصورة جيدة عقب تحضيره أمر مهم وضروري لتخليصه من هذه الايونات السُميـة . يتسمم اوكسيد التيتانيوم المستعمل كعامل مساعد لازالة الهيدروجين من الهدروكربونات عند اضافة مقدار قليل من صودا الكاوية او كلوريد الكلسيوم اليه . ويفسر السلوك بأن اختزال الاوكسيد البنى غير الفعال الى اوكسيد أسود فعال لا يحدث في وجود القلوى الحر مع العامل المساعد .



المادة السمية (ملى مكافىء لكل غرام من العامل المساعد)

الشكل ١٤ ــ التأثير السمي لمركبات النتروجين العضوية على ازالة الالكيل من الكيومين

(١) الكوينولين Quinoline (٤) البريدين Piperidine

(٢) الكوينالدين Quinaldine (٥) الديسيلامين Decylamine

(٣) البايرول Pyrrole (٦) الانيلين Aniline

ويمكن تقليل فعالية العوامل المساعدة الفلزية من الزمرة الثامنة في الجدول الدوري المستعملة في تفاعلات الهدرجة وذلك باضافة فلزات من الزمرة الاولى (ب) اليها . وينجم نقصان الفعالية عن امتلاء حزمة دي (d) في العناصر الانتقالية بسبب اضافة عناصر الزمرة الاولى اليها . واذا كانت المادة الشائبة موجودة بمقادير ضئيلة فان تأثيراتها تزداد عند الانتقال من باطن العامل المساعد الى سطحه. لوحظ ان خيط البلاتين (Platinum filament) الذي يُنَشَّط بالتفريغ والمعاملة مع الاوكسجين يفقد فعاليته المساعدة في تفاعل اتحاد الهيدروجين مع الاوكسجين بدرجة الحرارة الاعتيادية وذلك عند تسخين الخيط في الهيدروجين بدرجة (١٠٠٠) مئوية . ولا يمكن استرجاع فعالية خيط البلاتين بتسخينه في تيار من غاز الاوكسجين . فالبلاتين المستعمل لهذا الغرض يحتوي عادة على (٠,٠١ — ٠,٠٠١) — من النحاس على هيئة اوكسيد النحاس . وليس بامكان اوكسيد النحاس الحركة والتنقل في الهيكل البلوري للبلاتين ولكن عند اختزاله الى نحاس بوساطة الهدروجين يصبح في مقدور ذرات النحاس الحركة والتجول في الهيكل البلوري للنحاس والصعود الى سطح البلاتين . وعند اعادة اكسدة البلاتين يتحول النحاس الى اوكسيد النحاس الذي يمكث على سطح البلاتين . ويمكن ازالة تأثير هذا الاوكسيد بتحويل جميع النحاس الموجود في البلاتين الى اوكسيد النحاس الذي يزال فيما بعد بالمعاملة الكيميائية مع حامض الهدروكلوريك .

تسمم الرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير(٤٢)

إن السطوح النظيفة والنقية للرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير (Evaporated Metal Films)عُرضة أيضا للتسمم . وتدل القيم العالية لحرارة امتزاز الكثير من الجزيئات أو الذرات او الجذور على الرقوق الفلزية

42 — D.L. Chapman and P.W. Reynolds, Proc. Roy. Soc. Ser. A, London, 1936, 156, 284.

على تكوين أواصر قوية عند الامتزاز على هذه السطوح. وتَقدر حرارة امتزاز الاوكسجين على النيكل بحوالي (٥٣٠) كيلو جول للمول الواحد ولا حادي اوكسيد الكربون على نفس السطح بحوالي (١٤٥) كيلو جول للمول الواحد . فاذا كان سطح رق النيكل مكسواً بصورة جزئية بأي من هذين الغازين فان فعالية رق النيكل في تفاعل الهدرجة تتناسب مع كسر سطح النيكل غير المكسو بجزيئات الغاز الممتز (٤٣) .

وتبلغ الحرارة الابتدائية لامتزاز الاثيلين على النيكل حوالي (٢٥٠) كيلو جول للمول . وجد أن تفاعل التبادل بين الهدروجين والديتريوم لا يتم على رق النيكل المغطى بالاثيلين في درجات الحرارة التي تقل عن ١٦٠ مئوية . وتدل هذه النتيجة على احتكار الاثيلين لسطح النيكل بحيث لا تبقى مواقع على سطح هذا الفلز يمكن أن يتم عليها تفاعل التبادل (٤٤) . وتقل قدرة الرق الفلزي على امتزاز الغازات اذا كان الرق مكسواً بالاوكسجين أو بالدقائق الاخرى التي تمتاز بحرارة امتزاز عالية .

التغير الكيميائي للعامل المساعد وعلاقته بفقدان الفعالية

قد ينجم فُقدان لفعالية العامل المساعد أثناء الاستعمال اذا حَدَث تغير كيميائي في بنيته من جراء تفاعله الكيميائي مع المواد المتفاعلة . لوحظ مثلاً أن فعالية كبريتيد الكوبلت . المستخدم لاكسدة أحادي اوكسيد الكربون في درجات الحرارة الاعتيادية الى ثنائي اوكسيد الكربون ، تقل بصورة منتظمة كلما تحول كبريتيد الكوبلت أثناء التفاعل الى كبريتات الكوبلت غير الفعالة (٤٥) .

43 — O. Beeck, Advances in catalysis (Academic Press, New york, 1950), Vol. 2, P. 151.

44 — G.H. Twigg and E.K. Rideal, Proc. Roy. Soc., Ser. A, London, 1939, 171, 55.

45 — Dinges, Z. Anorg. Chem., 1974., 254, 133.

وقد تكون المادة الشائبة سبباً في زيادة فعالية العامل المساعد (٤٦) . فاذا أستخدم اوكسيد المولبدنوم في تعجيل هدرجة الزيوت القطرانية (Tar Oils) والمواد المماثلة الأخرى بدرجة ٤٥٠ مئوية وضغط ٢٠٠ جو ، فان فعالية العامل المساعد تزداد بوجود كبريتيد الهدروجين في الغازات المتفاعلة . وأمكن الحصول على نتائج مشابهة (٤٧) عند هدرجة فحم القطران (Coal Tar) تحت الضغوط العالية عند احتواء المفاعل على زيادة من الكبريت تفيض على الكمية اللازمة لتكوين كبريتيد المولبدنوم . وتنجم هذه التأثيرات بسبب الفعالية العالية للكبريتيد قياساً بالاوكسيد .

السطح النوعي ومسامية العوامل المساعدة المتعرضة للاتساخ والتسمم

تمت دراسة (٤٨) تأثير الاتساخ والتسمم على فعالية العوامل المساعدة بوساطة قياسات السطح النوعي والمسامية لمجموعة من العوامل المساعدة التي تُستخدم في صناعة حامض الكبريتيك وفي الصناعات النفطية المحلية . وتناولت الدراسة (٤٨) ايجاد المساحة السطحية والسطحين الداخلي والخارجي وتوزيع أبعاد المسام باستخدام تقنية الامتزاز الطبيعي لغاز النتروجين بدرجة ٧٨ كلفن باستعمال جهاز الغرافيمات (Gravimat) (٤٩) . والمواد التي تمت دراستها هي :

١ – نماذج من خماس اوكسيد الفناديوم المستخدم كعامل مساعد في صناعة ثلاثي اوكسيد الكبريت وفي التحضير الصناعي لحامض الكبريتيك . واشتملت النماذج على خماسي اوكسيد الفناديوم النقي وخماسي اوكسيد الفناديوم المرقى (Promoted) والمسند (Supported)

46 — J. Vorga, B.P., 313505.

47 — Fuel Research Board Annual Report, 1932, P. 45.

(٤٨) رسالة ماجستير – كلية العلوم بجامعة بغداد ، كانون الثاني ١٩٨٧ .

(٤٩) دراسات في أبعاد وانماط المسام في المواد الصلبة للدكتور جلال محمد صالح ، مجلة المجمع العلمي العراقي ، المجلد ٣٧ لعام ١٩٨٦ .

المستعمل وغير المستعمل . وأظهرت جميع متساويات درجة الحرارة للامتزاز النمط الثاني وفقاً لتصنيف بي واي وتي (BET) . وتَبَيَّنَ من الدراسة اختلاف مواصفات العامل المساعد النقي (غير المستعمل) باختلاف مصادر التجهيز . فهناك النوع المسامي وغير المسامي . والنوع غير المسامي وإن كان يتمتع بسطح نوعي كبير إلا أنه يعاني انكماشاً ملحوظاً عند التسخين الى ٧٢٣ كلفن . واستخدام العامل المساعد في تحضير ثلاثي اوكسيد الكبريت في الصناعة يؤدي الى اختزال كبير في سطحه النوعي من جراء تسمم العامل المساعد وحصول تغيرات كيميائية في بنيته . أما النوع المسامي فقد كان أقلُ ثباتاً تجاه الحرارة ويختزل سطحه النوعي الى الثلث عند التسخين الى ٥٢٣ كلفن ، وازداد السطح النوعي للعامل المساعد المستخدم من هذا النوع بزيادة درجة الحرارة . وهذا ناجم عن زوال أثار التلوث من سطح العامل المساعد واستعادة فعاليته الاصلية .

٢ – العوامل المساعدة التي تستخدم في عملية التهذيب (Reforming) لمكونات ومنتجات البترول مثل النفثا والبنزين ، والعوامل المساعدة المستخدمة لازالة الكبريت من مركبات النفثا وزيت الغاز والنفط الابيض . ودلت النتائج المستحصلة أن هذه العوامل المساعدة تخضع لمتساوى امتزاز بي واي وتي ولنمط (أ) وفقاً لتصنيف دي بور لمنحنيات التخلفية (٤٨ – ٤٩) . وعلى هذا فان مسام هذه المواد هي من النوع الاسطواني (Cylinderical Pores) . وفقدت هذه المواد بنتجة الاستخدام الصناعي لها الكثير من مساحتها السطحية ومساميتها من جراء التلبد والاتساخ والتسمم . ولو حظ أن السطح النوعي الداخلي لجميع العوامل المساعدة المستخدمة في الصناعة يؤلف حوالي ٥٠٪ من السطح النوعي الكلي . ويحدث نقصان ملحوظ في السطح النوعي الداخلي من جراء الاستخدام بسبب انسداد المسام الاكثر ضيقاً خلال عمليات التلبيد والاتساخ والتسمم .

التلبيد Sintering

يُسخن العامل المساعد (Catalyst) عقب تحضيره الى درجة حرارة عالية نسبياً تصل الى (٦٠٠) كلفن لمدة ساعة واحدة تقريباً . تدعى هذه العملية بـ « التلبيد » . ويتم اختيار درجة حرارة التلبيد بحسب التركيب الكيميائي للعامل المساعد ودرجة ثباته بالمعاملة الحرارة ، وكذلك بحسب ظروف إستعماله . وعندما يراد استعمال العامل المساعد في درجات حرارية عالية فانه يتطلب تلبيده بدرجة حرارة تزيد بحوالي (٥٠) درجة مئوية على درجة حرارة الاستعمال . وعندما تكون حرارة إمتزاز المواد على العامل المساعد عالية فان تلبيد العامل المساعد يجب أن يكون بدرجة حرارية عالية أيضاً وذلك تفاديا لانكماش المساحة السطحية أثناء الاستعمال .

والغرض من التلبيد هو السماح للعامل المساعد لِبلوغ حالة الثبات والاستقرار والتقليل من نسبة العيوب البلورية على سطحه . فالتسخين في عملية التلبيد يساعد على زيادة حركة دقائق السطح ولاسيما تلك التي تؤلف العيوب البلورية بسبب ضعف ارتباطاتها بالهيكل البلوري للعامل المساعد . وتتحول تلك الدقائق الى مواقع أقل طاقة فتصبح اكثر تماسكا مع بعضها البعض واكثر التصاقا بجسم العامل المساعد . ويُصاحب هذه التغيرات الطبيعية تناقص المساحة السطحية وتناقص خشونة سطح العامل المساعد .

ونظراً لاعتماد فعالية العامل المساعد على سعة مساحته ، فان تناقص السطح النوعي في عملية التلبيد يرافقه اختزال كبير في الفعالية . يقال للعامل المساعد المتلبد بأنه يعاني تلبداً اذا حصل اختزال في سطحه النوعي (المساحة السطحية للغرام الواحد منه) بتأثير التسخين او الامتزاز . وعلى العكس يوُصفُ العامل المساعد بمقاومة التلبد اذا ضل سطحه النوعي ثابتاً في ظروف الاستعمال . ويراعى عند اختيار العامل المساعد الجيد أن يكون أقل عرُضه للتلبد أثناء الاستعمال كي يحافظ على نشاطه وفعاليته الاصلية دون تغيير .

ومعروف أنه كلما كانت درجة إنصهار العامل المساعد واطئة كلما كان العامل المساعد اكثر عُرضة للتلبد (٥٠) . وتسري هذه القاعدة اكثر على العوامل المساعدة الفلزية والرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير . فالتنكستن الذي يتمتع بدرجة انصهار عالية تزيد على (٢٠٠٠) مئوية يكون أقل قدرة على التلبد من الحديد والنيكل اللذين ينصهران بدرجة تقرب من (١٤٠٠) مئوية . والحديد والنيكل أقل استعددا للتلبد قياسا بالفضة والالمنيوم والرصاص وهي عناصر معروف بدرجات انصهارها الواطئة نسبياً .

هناك مواقع متباينة الطاقة على سطح أي عامل مساعد . والمواقع الاكثر طاقة على السطح تمثل المواقع الاكثر كفاية في الفعل المساعد . وتقل نسبة مثل هذه المواقع على سطح أي عامل مساعد عند تعريضه الى درجات حرارة عالية أو عند امتزاز بعض المواد على سطحه . وفي دراسة خاصة (٥١) لوحظ تناقص المساحة السطحية لرقوق النيكل والبلاديوم والحديد بنفس المقدار وذلك عند تسخين هذه الرقوق الى ما فوق درجة حرارة تلبيدها في ٣٣٣ كلفن . وفُسِرَ هذا السلوك بدلالة تقارب نقاط الانصهار وأنصاف الاقطار الذرية للفلزات الثلاثة . ويؤدي (٥٢) امتزاز غاز كلوريد الهدروجين على رق الحديد في درجات الحرارة من ٣٣٣ الى ٤٧٣ كلفن الى تقليل مساحته السطحية . ويقل معامل خشونة رق الحديد الذي يمتز مقدارا محسوسامن غاز كلوريد الهدروجين بدرجة ٤٠٠ كلفن الى حوالي ٠,٣ ، وهذا يقابل تناقص المساحة السطحية ، وكذلك تناقص الفعالية ، الى ثلث المساحة السطحية والفعالية الاصليتين .

50 — B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc.,Ser. A, London, 1953, 218, 566.

51 — J.M. Saleh and N.A. Hikmat, Iraqi J. Sci. 1977, 18, 45.

52 — Y.M. Dadiza and J.M. Saleh, J. Chem. Soc., Faraday Transaction I, 1972, 68, 269; 1972, 68, 1513.