University of Baghdad
College of Engineering

المجلة العراقية للهندسة الكيمياوية وهندسة النفط
المجلد 8 العدد 1 (آذار 2007) 7-14

IJCPE
Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering

تاثير الظروف التشغيلية خلال المعاملة الهدروجينية لنفط خام البصرة على محتوى الكبريت والمعادن ونسب فصلهم

عبد الحليم عبد الكريم محمد*، مزهر مهدي ابراهيم**، وايسر طالب جار الله**

* قسم الهندسة الكيمياوية – كلية الهندسة – جامعة بغداد- العراق
** قسم الهندسة الكيمياوية – كلية الهندسة – جامعة تكريت - العراق

الخلاصة

تم معاملة نفط خام البصرة كاملاً بالهيدروجين وكذلك المقطر الجوي المشتق من نفط خام البصرة الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 623 كلفن والمقطر الفراغي المشتق من نفط خام البصرة أيضاً والذي مدى غليانه من623 الى 823 كلفن وكذلك للمقطر النفطي الواسع المشتق من نفط خام البصرة أيضاً والذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن في مفاعل ثلاثي الأطوار باستخدام الكوبلت مولبيدنيوم المحمول على ألالومينا كعامل مساعد .كانت حدود درجات حرارة التفاعل للنفط الخام 598 الى 648 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية 0.7 الى 2 ساعة-1 وكانت حدود درجات حرارة التفاعل للمقطر الجوي 598 الى 673 كلفن وللمقطر الفراغي 648 الى 673 كلفن وللمقطر النفطي الواسع 648 كلفن ،أما حدود سرع السائل الفراغية فكانت للمقطر الجوي 1 ساعة-1 وللمقطر الفراغي 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$ وللمقطر النفطي الواسع 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$ ،علماً ان جميع هذه التفاعلات كانت تحت ضغط هيدروجيني ثابت 3 ميكاباسكال وباستعمال نسبة هيدروجين الى المغذي 300 لتر/لتر . من النتائج تبين أن محتوى الكبريت والفناديوم والنيكل في نواتج عملية المعاملة بالهيدروجين يقل بارتفاع درجة الحرارة وإنخفاض سرعة السائل الفراغية .

تم مزج المخلف الفراغي(vacuum residue) المشتق من نفط خام البصرة الذي مدى غليانه أعلى من 823 كلفن مع المقطر الجوي المعامل بالهيدروجين والمقطر الفراغي المعامل بالهيدروجين ومع المقطر النفطي الواسع المعامل بالهيدروجين أيضاً بنفس نسب وجودها في النفط الخام الأصلي، علماً بأن ظروف عملية المعاملة بالهيدروجين لجميع المقاطع التي خُلطت مع المتبقي الفراغي هي درجة الحرارة 648 كلفن وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ بهدف الحصول على نفط خام مهدرج بأكثر من طريقة ، وبتحليل النتائج وجد أن معاملة النفط الخام بالهيدروجين كاملاً للنفط الخام الكامل هي أفضل طريقة، حيث تم الحصول من خلالها على اقل محتوى من الكبريت والفناديوم والنيكل.

الكلمات المفتاحية: الهدرجة، ازالة الكبريت بالهدروجين، التكسير الهدروجيني، ازالة المعادن بالهدروجين.

المقدمة

يعتبر النفط الخام من المواد ذات التركيب المعقد حيث يتألف بصورة رئيسة من مزيج من المواد الهيدروكاربونية المختلفة [1]. وأن الحاجة لنواتج النفط الخام أصبحت تتزايد بصورة كبيرة في السوق حيث كان أستهلاك هذه النواتج وخاصة الوقود كالكازولين والنفط الأبيض وزيوت الغاز ووقود الطائرات وغيرها بحدود 40 –0 % من استهلاك النفط الكلي، وقد تجاوز في سنة 2000م 70%، لذا كان من الضروري زيادة أنتاج المقطرات بكفاءة وجودة عاليتين[2-3].

أنّ وجود مركبات الكبريت في النفط الخام له تأثير سلبي كبير على جودة المنتجات النفطية اضافة للأضرار التي تحدثها، حيث تؤدي مركبات الكبريت الى تلوثات بيئية وذلك من خلال تلوث الجو بالأوكسيدات الناتجة خلال الأحتراق مكونة دايوكسيدات الكبريت التي تؤكسد فيما بعد بالأشعة فوق البنفسجية الى ثلاثي أوكسيد الكبريت ومن ثم تتفاعل مع الماء الجوي لتكون حامض الكبريتيك وهذا يؤدي الى أمراض كثيرة بعد أستنشاق الهواء كالربو وضيق التنفس ،اضافة الى تلوث الترب بالمواد الحامضية ،وكذلك

يقصر عمر المكائن حيث يتفاعل مع السطوح المعدنية ويؤدي الى تآكل الأنابيب والمكائن والمعدات أضافة للرائحة الكريهة [4]، كما أنّ وجود مركبات الكبريت في النفط الخام غير مرغوب فيه حيث تقلل من مدى أستجابة الكازولين الناتج منه للمضافات التي تضاف لغرض تحسين العدد الأوكتاني كما وتؤدي الى تسمم العامل المساعد مما يؤدي الى خمود فعاليته[5-6]. لذلك وبهدف الحصول على منتوجات ذات كفاءة وجودة عاليتين من الضروري تخليص النفوط الخام او المقاطع من هذه المركبات .

وكذلك يُؤثر وجود الفناديوم والنيكل اضافة للحديد والنحاس على الرغم من نسبها الواطئة على فعالية محفزات التكسير في خامات التغذية المهيأة لهذه العملية مما يسبب زيادة في نسبة الغاز والفحم الناتج ويؤدي وجود هذه المواد – والفناديوم – بصورة خاصة في الوقود المستخدم في المكائن ذات القدرة العالية كالتوربينات الغازية الى تكوين بعض الترسبات في الاجزاء الدوارة من التوربين مما يقلل الحيز الفاصل بين هذه الاجزاء معرضاً توازنها للتغير[1،7،8] ،ويُسبب الرماد المتخلف من حرق الوقود في توليد حالات تآكل كبيرة ،فعلى سبيل المثال تتفاعل مخلفات الحرق الحاوية على الصوديوم والفناديوم مع بطانة الافران المقاومة للحرارة فتسبب أنخفاض في درجة انصهارها ثم في تلفها وهذا ما أوضحه سكنر [9]، ويُعزى سبب تكون الرماد المتخلف من عملية الاحتراق للنفط الخام الى المكونات المعدنية للنفط الخام والتي يمتاز بعضها بقابلية ذوبانية في الماء الموجود في النفط الخام ويؤثر وجود هذه المركبات اضافة لما سبق الى خمود فعالية العامل المساعد وهذا ما أكده موسبي وآخرون [10] حيث أوضحوا بان تراكم المركبات المعدنية خلال عملية المعاملة بالهيدروجين على سطح العامل المساعد له تأثير متواصل في اخماد فعالية العامل المساعد عند دراستهم لمخلف الخفجي الجوي.

دأب الكثير من العلماء على دراسة أمكانية التخلص من هذه المركبات بعدة طرق برز من أهمها أزالتها بالهيدروجين والتي سميت بعملية المعاملة بالهيدروجين [7]. ان عملية المعاملة بالهيدروجين هي عملية تحويل بمساعدة العامل المساعد لتخفيض نسبة المركبات الكبريتية والنتروجينية والأوكسجينية والمركبات المعدنية من النفط الخام او المقاطع النفطية عند ضغوط هيدروجينية وحرارة عالية وذلك بتحويل الكبريت في المركبات الكبريتية والنتروجين في المركبات النتروجينية والأوكسجين في المركبات الاوكسجينية الى غاز كبريتيد الهيدروجين والأمونيا وبخار الماء على التوالي ،وأيضاً تحويل المركبات الهيدروكاربونية غير المشبعة كالأوليفينات الى مركبات هيدروكاربونية مشبعة مما يؤدي الى زيادة مقاومة الأكسدة للمنتجات وكذلك تقليل المحتوى العطري من خلال هدرجتها الى بارافينات وبارافينات حلقية [11].

ان وجود مركبات الكبريت غير مرغوب فيها في النفط الخام ،فمثلاً وجودها في كازولين السيارات غير مرغوب فيها اطلاقاً لتقليلها من مفعول رابع اثيلات الرصاص(TEL) المضاف الى الكازولين لتجنب القرقعة لانها تؤدي الى زيادة استهلاك الكازولين كما ان الكبريت الموجود في الكازولين يتحول الى ثنائي أوكسيد الكبريت عند احتراق الكازولين وهذا يؤدي الى تآكل المعدن المصنوع منه المحرك وبالتالي تؤدي الى تلف الاجزاء المعدنية وكذلك هو الحال في زيت الغاز حيث تؤدي زيادة نسبته الى زيادة التلوث باكاسيد الكبريت وايضا هو الامر مع وقود الديزل حيث يسبب زيادة في التاكل وزيادة في نسبة المواد المترسبة في المحرك ، اما بالنسبة الى دهون التزييت فان نسبة الكبريت العالية تؤدي الى انخفاض مقاومة الهيدروكاربونات للتاكسد كما تزيد من الترسبات الصلبة فيها [1،12].

هذه الدراسة تهدف الى تخفيض نسبة الكبريت والفناديوم والنيكل بالمعاملة الهيدروجينية للنفط الخام مباشرةً باستخدام مفاعل ثلاثي الاطوار باستخدام الكوبلت – مولبيدنيوم المحمول على الالومينا كعامل مساعد بحدود درجات حرارة من 598 الى 648 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية من 0.7 الى 2 ساعة-1 وضغط 3 ميكاباسكال ونسبة الهيدروجين الى المغذي 300 لتر/لتر .

العوامل المؤثرة على عملية المعاملة بالهدروجين

ان ضغط الهيدروجين مهم للحصول على فعالية عالية لتخفيض مركبات الكبريت، وان ضغط الهيدروجين العالي يزيد من التشبع بالهيدروجين ويقلل من تكون الفحم [11،13]. يعتمد اختيار ضغط العملية بصورة رئيسة على المادة المغذية ونقاوة الغاز وان زيادة كمية الكبريت المزالة تصبح اكثر تعقيداً كلما ازدادت كثافة المقطع النفطي ، وتتطلب ضغطاً اعلى لجعلها تتفاعل لتكوين كبريتيد الهيدروجين، ولمنع فقدان الفعالية السريعة للعامل المساعد وذلك بترسيب الفحم على سطحه[14]. وكذلك تلعب درجة الحرارة في عملية المعاملة بالهيدروجين دوراً كبيراً في تخفيض المحتوى الكبريتي ، حيث كلما ازدادت درجة الحرارة تزداد كمية الفحم المترسب بسبب تفكك الهيدروكاربونات الثقيلة، وان التزايد في درجة الحرارة تزيد سرعة التفاعلات لكن يجب ان لا تتجاوز الحد المطلوب لكي لا يحصل تكسير حراري حيث ان معدلات التفاعل باقل من 553 كلفن تبدو بطيئة واكثر من 683 كلفن تبدو غير مرغوب فيها، حيث عند درجة الحرارة فوق 683 كلفن يحدث التكسير الحراري لمكونات الهيدروكاربونات وتقود الى تكوين كميات من سوائل وغازات الهيدروكاربونات ذات الوزن الجزيئي الواطيء [15،16]. اما سرعة السائل الفراغية والتي هي نسبة الحجم المتواصل لجريان السائل في الساعة الى حجم العامل المساعد في المفاعل وهي مقلوب زمن التماس. بالرغم من ثبات حجم العامل المساعد للعملية فأن السرعة الفراغية سوف تختلف بصورة مباشرة مع تغير سرعة جريان المادة المغذية، وان

جدول 1 خواص المواد المغذية

الخواص	خواص المادة المغذية الاولى	خواص المادة المغذية الثانية	خواص المادة المغذية الثالثة	خواص المادة المغذية الرابعة
محتوى الكبريت(وزن%)	1.95	0.44	1.92	0.72
الكثافة النوعية عند 288.6 كلفن	0.8560	0.7696	0.8659	0.7892
الكثافة بدرجات معهد البترول الامريكي(API)	33.6	52.36	31.613	47.795
اللزوجة عند 313 كلفن(سنتسوك)	6.9	1.09	10.26	1.6
نقطة الانسكاب(كلفن)	237	---	---	---
مخلف الكار بون (CCR)وزن%	4.1	---	---	---
محتوى الفناديوم(جزء لكل مليون)	23.90	---	---	---
محتوى النيكل(جزء لكل مليون)	16.41	---	---	---
محتوى الرماد(وزن%)	0.009	---	---	---
نقطة الانيلين (كلفن)	---	336.33	348.55	346

التناقص في سرعة السائل الفراغية يؤدي الى زيادة كمية الكبريت المزالة [8]. وكذلك يجب تحديد كمية الغاز والسيطرة عليها جيداً لاعتبارات اقتصادية ، بالنسبة للمواد المغذية الثقيلة تستخدم ظاغطة لضخ الغاز ثانية الى المفاعل ، وان نسبة الهيدروجين الى المادة المغذية تؤثر على الضغط الجزيئي للهيدروجين وكذلك زمن التماس بالعامل المساعد [17]. ان التزايد في هذه النسبة يزيد من نسبة جريان المادة المغذية والهيدروجين وعليه يزيد من الضغط الهيدروجيني والكسر المولي للهيدوكاربونات المتبخرة [15].

الجانب العملي

المادة المغذية ألأولى هي نفط خام البصرة ، الذي تم الحصول عليه من شركة مصافي الشمال في بيجي والمادة المغذية ألثانية هي المقطر الجوي لنفط خام البصرة، تم الحصول عليه من التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي لنفط خام البصرة ،نسبة هذا المقطع 48% وزناً، وحدود غليانه من بداية درجة الغليان الى 623 كلفن والمادة المغذية ألثالثة هي المقطر الفراغي لنفط خام البصرة، تم الحصول عليه من التقطير تحت الضغط الفراغي لنفط خام البصرة ،نسبة هذا المقطع 22% وزناً، وحدود غليانه من 623 الى 823 كلفن. والمادة المغذية ألرابعة هي المقطر النفطي الواسع لنفط خام البصرة، تم الحصول عليه من التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي لنفط خام البصرة ،نسبة هذا المقطع 70% وزناً، وحدود غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن. الجدول 1 يبين خواص المواد المغذية الاربعة.

العامل المساعد

العامل المساعد المستخدم في هذه العملية هو من نوع الكوبلت-مولوبيدنيوم على الالومينا ($CO\text{-}MO/\gamma\text{-}Al_2O_3$). يبين الجدول 2 خواص العامل المساعد المستخدم.تم تعبئة 90 سم^3 من العامل المساعد في المفاعل بعد تجفيفه بدرجة حرارة 393 كلفن ولمدة ساعتين بين طبقتين من مادة خاملة على شكل كرات زجاجية بقطر 5.4 ملم .

ان عملية تنشيط العامل المساعد تمت بواسطة زيت الغاز الذي يحتوي على 0.6% من مادة CS2 وباستخدام درجة حرارة 477 كلفن وضغط 2 ميكاباسكال وسرعة سائل فراغية 2.66 ساعة$^{-1}$ وبدون جريان لغاز الهيدروجين ولمدة أربع ساعات ،بعدها غُيرت ظروف التنشيط الى درجة حرارة 573 كلفن وضغط 2 ميكاباسكال وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ وسرعة جريان الهيدروجين 0.45 لتر/دقيقة ولمدة 16 ساعة.

جدول 2 خواص العامل المساعد المستخدم نوع كوبلت-مولوبيدنيوم على ألألومينا ($CO\text{-}MO/\gamma\text{-}Al_2O_3$)

الخواص الكيمياوية	القيم
MoO_3 (وزن %)	15
NiO (وزن %)	3
SiO_2 (وزن %)	1.1
Na_2O (وزن %)	0.07
Fe (وزن %)	0.04
SO_2 (وزن %)	2
Al_2O_3	الباقي
الخواص الفيزياوية	**القيم**
الشكل	اسطواني
المساحة السطحية(م2 لكل غم)	180
حجم المسامة(سم3 لكل غم)	0.5
الكثافة المطلقة(غم لكل سم3)	0.67
معدل قطر الجسيمة(ملم)	1.8
معدل طول الجسيمة(ملم)	4

عملية التقطير

تم الحصول على المقطر الجوي والفراغي والمقطر النفطي الواسع من التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي لنفط خام البصرة باستخدام منظومة التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي.

شغلت منظومة التقطير تحت الضغط الجوي وبنسبة ارجاع 3 الى 5 لحين وصول درجة الحرارة الى 474 كلفن ومن ثُم رُبط الجهاز بمنظومة

التفريغ بأستخدام ضغط من 5 الى 6 ملم زئبق لحين وصول درجة الحرارة الى 461 كلفن حيث تم تخفيض الضغط الى مدى من 1الى 0.1 ملم زئبق، وأستمرت عملية التقطير لحين وصول درجة الحرارة تحت الضغط الفراغي الى 543 كلفن أي ما يعادل 823 كلفن تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

عملية المعاملة بالهيدروجين

لقد تمت عملية المعاملة بالهيدروجين باستخدام مفاعل ثلاثي الاطوار (Tricle Bed Reactor). أجريت عملية المعاملة بالهيدروجين باستخدام مدى درجات حرارية من 598 الى 648 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$ بالنسبة لنفط خام البصرة وهي المادة المغذية الاولى. اما بالنسبة الى المادة المغذية الثانية وهي المقطر الجوي (Atmospheric distillate) الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 623 كلفن ،فكانت درجات الحرارة بحدود 598 الى 673 كلفن وسرعة سائل فراغية ثابتة هي 1 ساعة$^{-1}$، اما المادة المغذية الثالثة وهي المقطر الفراغي (Vacuum distillate) الذي مدى غليانه من 623 الى 823 كلفن ،فكانت درجات الحرارة هي 648 و673 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$، اما المادة المغذية الرابعة وهي المقطر النفطي الواسع Wide petroleum distillate الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن ،فكانت درجة الحرارة هي 648 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$ ،وفي جميع التجارب تم المحافظة على الضغط ثابتاً وهو 3 ميكاباسكال ونسبة الهيدروجين الى المغذي ثابتة أيضاً وهي 300 لتر/لتر.

تم البدء بتشغيل المفاعل في ظل الظروف اعلاه وحسب المادة المغذية وتم سحب النماذج بعد وصول الجهاز الى الظروف التشغيلية المطلوبة ،بعد ذلك تم سحب نواتج التفاعل ،أما كبريتيد الهيدروجين والغازات الاخرى فانها تطرح الى الخارج بواسطة عداد مقياس الغاز.

مزج المقاطع المعاملة بالهيدروجين

لغرض الحصول على نفط خام معامل بالهيدروجين بطريقة غير مباشرة أي من مزج المقاطع المعاملة بالهيدروجين بنفس نسب وجودها في النفط الخام الاصلي تم ما يلي:

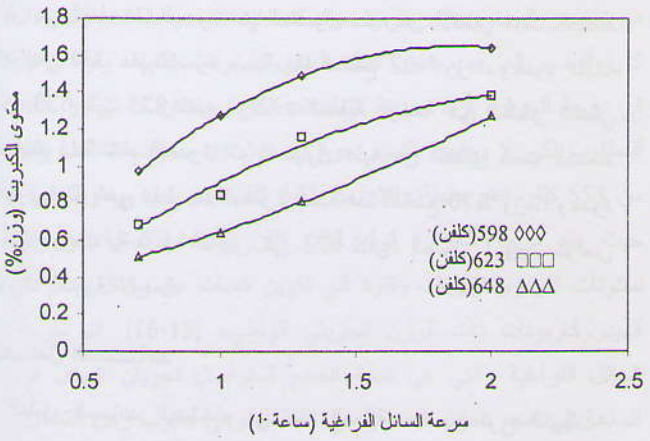
1. مزج 48% وزناً من مقطر البصرة الجوي المعامل بالهيدروجين والذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 623 كلفن مع 22% وزناًمن مقطر البصرة الفراغي المعامل بالهيدروجين الذي مدى غليانه من 623 الى 823 كلفن مع 30%وزنا من مخلف البصرة الفراغي (Vacuum Residue) والذي مدى غليانه اعلى من 823 كلفن خواص مخلف البصرة الفراغي مبينة في الجدول 1 .
2. مزج 70% وزناً من مقطر البصرة النفطي الواسع المعامل بالهيدروجين والذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن مع 30%وزنا من مخلف البصرة الفراغي والذي مدى غليانه اعلى من 823 كلفن.

تمت عملية المزج في كلتا الحالتين السابقتين في دورق زجاجي أحادي العنق داخل حمام مائي مع الرج المستمر لمدة ساعة.

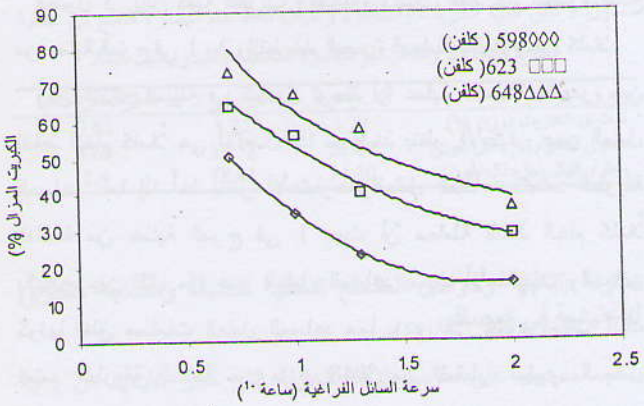
النتائج والمناقشة

المعاملة بالهيدروجين لنفط خام البصرة .تجارب ازالة الكبريت بالهيدروجين لنفط خام البصرة كاملاً تمت في حدود درجات الحرارة 598 الى 648 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$. لقد لوحظ بأن محتوى الكبريت ينخفض بزيادة درجة الحرارة وتناقص سرع السائل الفراغية وهذا يؤدي الى زيادة نسبة فصل الكبريت بأرتفاع درجة الحرارة وأنخفاض سرع السائل الفراغية كما مبين في الأشكال 1-3، أن هذه النتائج تتوافق مع دراسات عديدة لعملية ازالة الكبريت بالهيدروجين بأستخدام مختلف المواد النفطية الثقيلة [18،19،20].

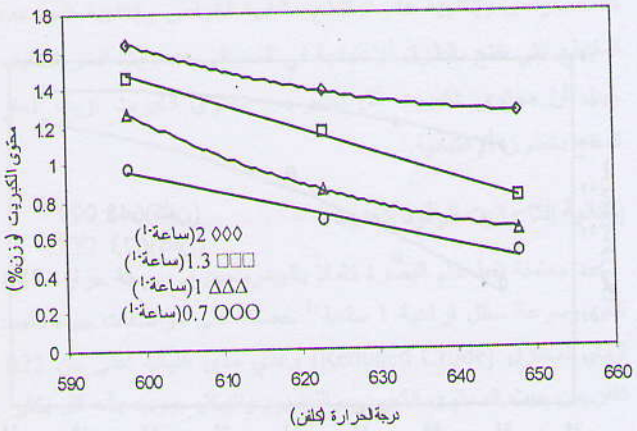
ان أرتفاع ازالة الكبريت عند درجات حرارة عالية وسرع فراغية واطئة يعود الى عدة اسباب منها ارتفاع فعالية مركبات الكبريت الثيوفينية الموجودة في المقاطع الثقيلة من النفط الخام [1] ،كذلك فأن زيادة درجة الحرارة ترفع من طاقة التنشيط مؤدية الى زيادة عدد جزيئات المركبات الكبريتية المتفاعلة وهذا يؤدي الى تفكك المركبات الكبريتية الطويلة وتنتشر داخل جزيئات صغيرة كما أن درجات الحرارة العالية تزيد من نسبة الانتشار والتنافذ في مسامات العامل المساعد ذات المواقع الفعالة التي تحدث عندها تفاعلات ازالة الكبريت بسبب أنخفاض لزوجتها [14،20]، اما سبب زيادة ازالة الكبريت بنقصان في سرعة السائل الفراغية فيعود الى زيادة زمن التماس بين جزيئات المواد المتفاعلة وجسيمات العامل المساعد [15].



شكل 1 تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للنفط الخام



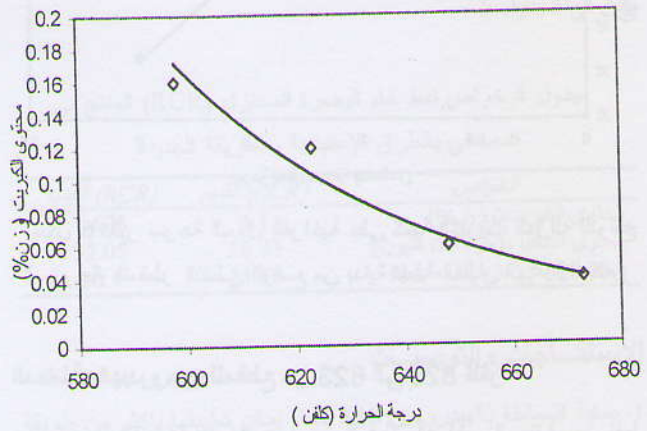
شكل 2 تأثير سرعة السائل الفراغية على كمية الكبريت المزالة للنواتج المهدرجة للنفط الخام



شكل 3 تأثير درجة الحرارة على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للنفط الخام

المعاملة الهيدروجينية للمقطع من بداية درجة الغليان الى 623 كلفن

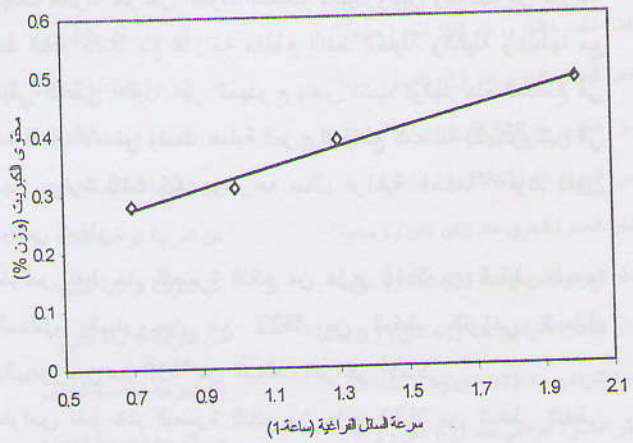
تجارب ازالة الكبريت بالهيدروجين للمقطر الجوي الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى623 كلفن المختزل من نفط خام البصرة تمت بحدود درجات حرارة 598 الى 673 كلفن وسرعة سائل فراغية ثابتة 1 ساعة$^{-1}$ ، لوحظ بزيادة درجة الحرارة تنخفض كمية الكبريت وتزداد نسبة فصله كما مبين في الشكل 4 ويعود ذلك الى تزايد الى نسبة انتشار جزيئات هذا المقطع كلما ازدادت درجة الحرارة وخاصة عند 673 كلفن حيث يكون اعلى نسبة ازالة للكبريت وان درجة الحرارة العالية تؤدي الى تكسر المركبات الهيدروكاربونية ذات السلاسل الطويلة في هذا المقطع والتي تعود غالباً الى المركبتانات والسلفيدات الى جزيئات اصغر [18] ، كذلك نجد ايضاً ان درجة غليان هذا المقطع هي اقل من 648 كلفن وباستخدام حرارة اعلى يكون التفاعل باكمله في الحالة البخارية وان تفاعلات ازالة الكبريت في الحالة البخارية تكون افضل تفاعلات لازالة الكبريت بسبب الانتشار العالي للجزيئات داخل مسامات العامل المساعد ذات المواقع الفعالة مما يؤدي الى سرعة تفاعل ازالة الكبريت [1].



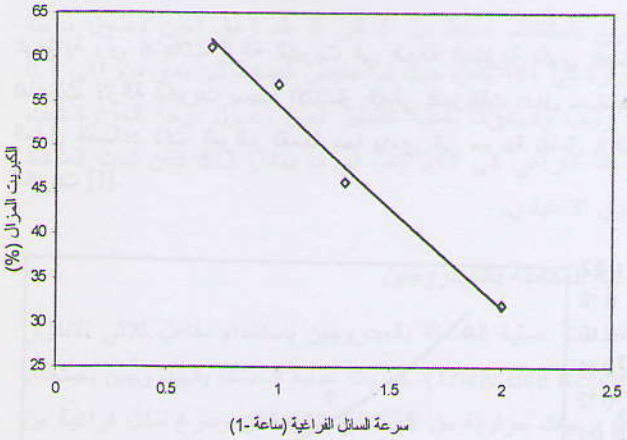
شكل 4 تأثير درجة الحرارة على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطر الجوي من بداية نقطة الغليان الى 623 كلفن

المعاملة الهيدروجينية للمقطع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن

تجارب ازالة الكبريت بالهيدروجين للمقطر النفطي الواسع الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى823 كلفن المختزل من نفط خام البصرة تمت في حدود سرع سائل فراغية 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$ ودرجة حرارة ثابتة 648 كلفن. وان محتوى الكبريت ينخفض كلما قلت سرع السائل الفراغية وتزداد نسبة فصله كما مبين في الشكلان 5 و6 للأسباب المذكورة سابقاً.



شكل 5 تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطر النفطي الواسع من بداية نقطة الغليان الى 823 كلفن



شكل 6 تأثير سرعة السّائل الفراغية على كمية الكبريت المزالة للنواتج المهدرجة للمقطر النفطي الواسع من بداية نقطة الغليان الى 823 كلفن

المعاملة بالهيدروجين للمقطع من 623 الى 823 كلفن

تجارب ازالة الكبريت بالهيدروجين للمقطر الفراغي المختزل من نفط خام البصرة تمت بحدود درجـات حرارة من 648 الى 673 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$. لوحظ بزيادة درجة الحرارة وتناقص سرع السائل الفراغية فان كمية الكبريت تقل وتزداد نسبة فصله كما مبين في الشكلان 7 و8 للأسباب المذكورة للأسباب المذكورة سابقاً، ولكن نسبة فصل الكبريت تنخفض بشدة في السرع الفراغية الواطئة (0.7 و1 ساعة$^{-1}$) ما يُثبت بأنّ لزمن التلامس التأثر الأكثر على نسبة فصل الكبريت مقارنة مع درجة الحرارة.

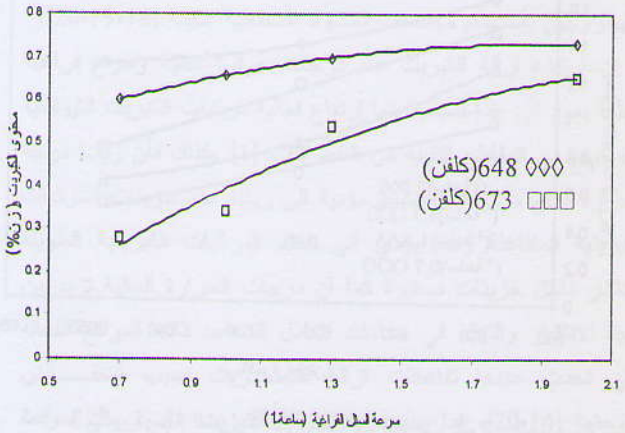
خواص النفوط الناتجة من مزج المقاطع المعاملة بالهيدروجين والنفط الخام المختزل

بهدف مقارنة خواص النفوط المعاملة بالهيدروجين والناتجة من هدرجة النفط الخام كاملاً مع هدرجة مقاطع النفط الخفيفة والثقيلة وخلطها مع المتبقي النفطي الثقيل غير المهدرج بنفس نسب تواجد هذه المقاطع في النفط الخام الأصلي وتمت عملية المزج للمقاطع المعاملة بالهيدروجين في درجة حرارة 648 كلفن وسرعة سائل فراغية 1ساعة$^{-1}$ ،وتم تعيين الخواص كمايلي:

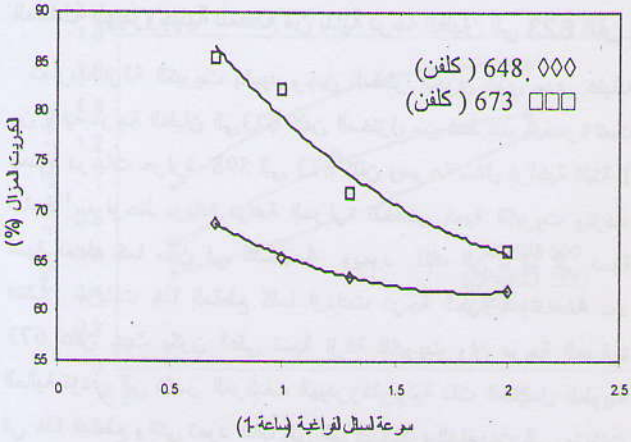
1. خواص نفط خام البصرة الناتج من مزج 48% من المقطر الجوي المعامل بالهيدروجين مع 22% من المقطر الفراغي المعامل بالهيدروجين مع 30% من المخلف الفراغي الأصلي.
2. خواص نفط خام البصرة الناتج من مزج 70% من المقطر النفطي الواسع المعامل بالهيدروجين مع 30% من المخلف الفراغي الأصلي .
3. خواص نفط خام البصرة المعامل بالهيدروجين كاملاً.

الجدول 3 يبين كمية الكبريت والفناديوم والنيكل لنفط خام البصرة الناتج من عملية المزج في 1 و2 ولنفط خام البصرة المعاملة بالهيدروجين كاملاً.

ومن النتائج المبينة في الجدول لوحظ أنّ عملية المعاملة بالهيدروجين للنفط الخام كاملاً هي الأفضل إذا لم يؤخذ بنظر الأعتبار عمر العامل المساعد ،أما إذا أُخذ بنظر الأعتبارعمرالعامل المساعد فتُعتمد الطريقة الناتجة من عملية المزج في 1 حيث أنّ معاملة النفط الخام كاملاً بالهيدروجين تقلل من عمر العامل المساعد بسبب الأسفلتينات والمعادن كونها تغلق مسامات العامل المساعد مما يؤدي الى خمود فعاليته لذلك تعتمد الطريقة الناتجة من مزج 48% من المقطر الجوي المعامل بالهيدروجين مع 22% من المقطر الفراغي المعامل بالهيدروجين مع 30% من المخلف الفراغي الأصلي بسبب محتوى الكبريت الأقل في عمـلية المزج في 2.



شكل 7 تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطر الفراغي من 623 الى 823 كلفن



شكل 8 تأثير سرعة السائل الفراغية على كمية الكبريت المزالة للنواتج المهدرجة للمقطع المقطر من 623 الى 823 كلفن

جدول 3 تبين كمية الكبريت والفناديوم والنيكل لنفط خام البصرة الناتج من عملية المزج في 1و2 ولنفط خام البصرة المعاملة بالهيدروجين كاملاً

الخواص	المزج في 1	المزج في 2	نفط البصرة كاملا
محتوى الكبريت (وزن %)	1.23	1.27	0.64
محتوى الفناديوم (جزء لكل مليون)	25.99	33.58	4.69
محتوى النيكل (جزء لكل مليون)	14.30	18.91	1.4

مقارنة إنتاجية وخواص المقاطع النفطية الحديثة والمنتجة بالطرق الأعتيادية في المصافي

تم الحصول على مقاطع النافثا الخفيفة التي مدى غليانها من بداية درجة الغليان الى 363 كلفن والنافثا الثقيلة التي مدى غليانها من 363 الى 423 كلفن والنفط الأبيض الذي مدى غليانه من 423 الى 503 كلفن وزيت الغاز الخفيف الذي مدى غليانه من 503 الى 623 كلفن ،حيث كانت خواص وإنتاجية هذه المقاطع مشابهة لخواص وإنتاجية نفس هذه المقاطع التي تنتج بالطرق الإعتيادية في المصافي عدا زيت الغاز الخفيف حيث أنّ محتوى الكبريت أقل بكثير من محتوى الكبريت لزيت الغاز المنتج بالطرق الإعتيادية.

إمكانية إنتاج زيت الوقود الحديث

عند معاملة نفط خام البصرة كاملاً بالهيدروجين في درجة حرارة 648 كلفن وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ حصلنا على مواصفات جيدة للنفط الخام المختزل (Reduced Crude) والذي مدى غليانه اعلى من 623 كلفن من حيث المحتوى الكبريتي والفناديوم والنيكل ،ووجد بأنه أقل بكثير من النفط الخام المختزل المستحصل عليها بالطرق الاعتيادية كما مبين في الجدول 4، كذلك تم الحصول على أنواع أخرى من زيوت الوقود من خلال مزج نفط خام البصرة المختزل (RCR) المعامل بالهيدروجين في درجة حرارة 648 كلفن وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ مع المقاطع النفطية الأخرى المعاملة بالهيدروجين بمختلف النسب والظروف كما مبين في الجدول 5.

جدول 4 خواص نفط خام البصرة المختزل (RCR) المنتج في المصافي بالطرق الإعتيادية والطريقة الجديدة

الخواص	القديم (RCR)	الجديد (RCR)
محتوى الكبريت(وزن %)	4.1	1.605
محتوى الفناديوم(جزء لكل مليون)	58.93	32.05
محتوى النيكل(جزء لكل مليون)	34.58	20.1

الاستنتـــاجات والتوصيـــات

1. عملية المعاملة بالهيدروجين للنفط الخام يمكن تطبيقها باكثر من طريقة منها معاملة النفط الخام كاملاً بالهيدروجين وكذلك من مزج المقطر الجوي المعامل بالهيدروجين مع المقطر الفراغي المعامل بالهيدروجين مع المخلف الفراغي وكذلك أيضاً من مزج المقطر النفطي الواسع المعامل بالهيدروجين مع المخلف الفراغي .
2. وجد بأن إزالة الكبريت والفناديوم والنيكل تعتمد بصورة رئيسة على درجات الحرارة وسرعة السائل الفراغية حيث تزداد نسبة إزالة الكبريت بزيادة درجة الحرارة ونقصان سرعة السائل الفراغية.

جدول 5 أنواع زيوت الوقود الناتجة من مزج نفط خام البصرة المختزل (RCR) المعامل بالهيدروجين مع المقاطع النفطية المعاملة بالهيدروجين

ت	نسبة مزج نفط خام البصرة المختزل (RCR) المعامل بالهيدروجين عند 648 كلفن و1 ساعة$^{-1}$ (وزن%)	نسبة مزج المقطع النفطي المعامل بالهيدروجين (وزن)	درجة زيت الوقود الناتج
1	اصغر او يساوي 24%	اكبر او يساوي 76% من مقطر البصرة الجوي عند 598 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الخامسة الخفيف
2	اصغر او يساوي 25 %	اكبر او يساوي 75% من مقطر البصرة الجوي عند 623 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الخامسة الخفيف
3	29 الى 20%	71 الى 80% من مقطر البصرة الجوي عند 648 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الخامسة الخفيف
4	30 الى 20%	70 الى 80% من مقطر البصرة الجوي عند 673 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الخامسة الخفيف
5	اصغر او يساوي 20%	اكبر او يساوي 80% من مقطر البصرة الجوي عند 648 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الرابعة الثقيل
6	اصغر او يساوي 21%	اكبر او يساوي 79% من مقطر البصرة الجوي عند 673 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الرابعة الثقيل
7	اصغر او يساوي 13 %	اكبر او يساوي 87% من مقطر البصرة الفراغي عند 673 كلفن و0.7 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الرابعة الثقيل
8	13 الى 18%	87 الى 82% من مقطر البصرة الفراغي عند 673 كلفن و0.7 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الخامسة الخفيف
9	اصغر او يساوي 17 %	اكبر او يساوي 83% من مقطر البصرة الفراغي عند 673 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الخامسة الخفيف
10	اصغر او يساوي 17 %	اكبر او يساوي 83% من مقطر البصرة النفطي الواسع عند 648 كلفن و0.7 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الرابعة الثقيل
11	اصغر او يساوي 15 %	اكبر او يساوي 85% من مقطر البصرة النفطي الواسع عند 648 كلفن و1 ساعة$^{-1}$	من الدرجة الرابعة الثقيل

3.نسبة إزالة الكبريت والفناديوم والنيكل تكون أفضل عند المعاملة الهيدروجينية للنفط الخام كاملاً إذا لم يُؤخذ بنظر الأعتبار عمر العامل المساعد من نسبة إزالة الكبريت للنفط الخام الناتج من مـزج المقاطع المعاملة بالهيدروجـين مع المخلف الفراغي ، حيث كان محتوى الكبريت 0.64 وزن%، ومحتوى الفناديوم والنيكل 4.69 و1.4 جزء لكل مليون أما إذا أُخذ بنظر الأعتبارعمرالعامل المساعد فتُعتمد الطريقة الناتجة من مزج المقطر الجوي المعامل بالهيدروجين مع المقطر الفراغي المعامل بالهيدروجين مع المخلف الفراغي.

4.خواص النافثا الخفيفة والثقيلة والنفط الأبيض الناتجة من النفط الخام المعامل بالهيدروجين كاملاً مشابهة لخواص النافثا الخفيفة والثقيلة والنفط الأبيض التي تنتج بالطرق الأعتيادية المستخدمة في المصافي عدا زيت الغاز الخفيف حيث تم الحصول على نسبة كبريت 0.1 (وزن%) وهي أقل بكثير من نسبة الكبريت لزيت الغاز الناتج بالطرق الأعتيادية المستخدمة في المصافي حيث نسبة الكبريت له 0.3 (وزن%).

المصادر

1.لطـيف حمـيد علي ،عماد عبد القـادر الدبوني، *النفط المنشأ التركيب والتكنلوجيا*، العراق-جامعة الموصل (1986) .

2. Basta ,N ,Eng .Chem ., 93(1), 32-37 (1986) .

3. Ray Ch . U .,Chaudhuri U . R ., Datts S . and Sanyal S . K ., Fuel Science and Technology Int., 13(9), 1199-1213 (1995) .

4. Andari M . K . ,Behbehani H . and Stainslaus A . ,Fuel science and tecnology int, . ,14(7) , 939-961 (1996) .

5. Gajardo P . ,Pazor J . M . and Salazar G . A . ,Appl .Catal .2(4-5) ,(1982) .

6. Gupta R . K . ,Mann R . S . and Gupta A . K. J.Appl.chem. Biotechnol ,28(10),641-648 (1978) .

7. Shimura M ., Shiroto Y . and Takeuch C .,Ind .Eng .Chem .Fundam ,Vol .(25) ,330-337 (1986) .

8. Jary J . H . , *Petroleum Refining Technology and Economics*,3rd Ed . ,(1994) .

9. Skinner D . A ., Ind .and Eng .Chem . ,44 (5) ,1159-1165 (1952) .

10. Mosby J . F . ,Hoekstra G . B . ,Kleinhenz T . A., and roka J . M .,52(5) ,93-97 (1973) .

11. Jary J . H . ;*Petroleum Refining Technology and* Economics ,3rd Ed . ,(1994)

12. عبد الستار شاكر محمود ،رشيد عبد الكريم ،ايمان محمد حسين، *تقنية النفط الخام*، معهد التدريب النفطي - بغداد ،(1990).

13. Uk A . P .,ENQUIRY ,No .724 ,39-43 (1997) .

14. Isoda T . ,Kusakabe K . ,Morooka Sh . and Mochida I . ;Energy and fuels ,12 ,493-502 ,(1998) .

15. Kim K . L . and Choi K . S .,Int .Eng .Chem . ,27 ,340-356(1987).

16. Myszka E . ,Grzechowiak J . R . and Smith V .,Energy and Fuel ,3(5) ,540-543 (1989) .

17. Hobson G . D . ;((Modern petroleum technology)) ,5th ed . ,part I ,(1984) .

18. Abbas A .S ., M.SC.thesis university of Baghdad ,College of Engineering ,Chem.Eng.Department . (1999) .

19. Mann R . S . ,Sambi I . S . and Khulbe K . C ., Ind .Eng , Chem .Res . ,27(10) ,1782-1792 (1988)

20.زهير محمود القزاز ، نهاد عباس محمد ،عبد الحليم عبد الكريم محمد، نعمت بهنام أبو الصوف ، سعاد فاضل العزاوي ، أحسان نجيب عبد العزيز، وهادي أبراهيم الحلو، تحـضير مادة أولية ذات محتوى أروماتي عالي ومحتوى كبريتي واطىء،بحث داخلي- شركة الباسل العامة (2001).

21. Gupta R . K . ,Mann R . S . and Gupta A . K ., J.Appl.chem. Biotechnol ,28(10),641-648 (1978) .

22. Mc culloch D . C ., In Applied Industrial Catalysis ,1(69) ,(1983)

23. Speight J . G . ;((*The Desulphurization of Heavy Oils and Residue*)),(1981) .