مجلة تكريت للعلوم الهندسية/المجلد 16/العدد2/حزيران 2009، (1-12)

تأثير الظروف التشغيلية خلال المعاملة الهيدروجينية لنفط خام البصرة على محتوى الكبريت والمعادن ونسب فصلهم

أ. د. مزهر مهدي ابراهيم
رئيس قسم هندسة البيئة
كلية الهندسة- جامعة تكريت

أ.د.عبد الحليم عبد الكريم محمد
قسم الهندسة الكيمياوية
كلية الهندسة - جامعة بغداد

م. ايسر طالب جارالله
قسم الهندسة الكيمياوية
كلية الهندسة-جامعة تكريت

الخلاصة

تم معاملة نفط خام البصرة (BCO)كاملا بالهيدروجين وكذلك المقطر الجوي المشتق من نفط خام البصرة (AD) ذو مدى الغليان 305- 323 كلفن والمقطر الفراغي المشتق من نفط خام البصرة(VD) ذو مدى الغليان 623 - 823 كلفن وكذلك للمقطر النفطي الواسع المشتق من نفط خام البصرة (WD) ذو مدى الغليان 305-823 كلفن في مفاعل ثلاثي الأطوار باستخدام الكوبالت مولبيدنيوم المحمول على الالومينا كعامل مساعد. كانت حدود درجة حرارة التفاعل لـ BCO 598 - 648 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية(LHSV) 0.7- 2 ساعة$^{-1}$ وكانت حدود درجة حرارة التفاعل لـ AD 598 - 673 كلفن ولـ VD 648 -673 كلفن ولـ WD 648 كلفن، أما حدود (LHSV) فكانت لـ AD 1 ساعة$^{-1}$ ولـ VD 0.7 ساعة$^{-1}$ ولـ WD 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$ ، علما أن جميع هذه التفاعلات كانت تحت ضغط هيدروجيني ثابت مقداره 3 ميكاباسكال وباستعمال نسبة هيدروجين إلى المغذي 300 لتر/لتر.

بينت النتائج أن محتوى الكبريت والفناديوم والنيكل في نواتج عملية المعاملة بالهيدروجين يقل بارتفاع درجة الحرارة وانخفاض سرعة السائل الفراغية.

تم مزج المخلف الفراغي (VR) المشتق من نفط خام البصرة الذي له مدى غليان أعلى من 823 كلفن مع AD معامل بالهيدروجين و VD المعامل بالهيدروجين و WD المعامل بالهيدروجين بنفس نسب وجودها في النفط الخام، علما إن ظروف عملية المعاملة بالهيدروجين لجميع المقاطع التي خلطت مع VR هي 648 كلفن و (LHSV) 1 ساعة$^{-1}$ بهدف الحصول على نفط خام مهدرج بأكثر من طريقة، وبتحليل النتائج وجد أن معاملة النفط الخام بالهيدروجين كاملا هي أفضل طريقة حيث تم الحصول من خلالها على اقل محتوى من الكبريت والفناديوم والنيكل.

الكلمات الدالة: الهدرجة، عملية إزالة الكبريت بالهيدروجين، التكسير الهيدروجيني، إزالة المعادن بالهيدروجين

Effect of Operating Conditions on Sulfur and Metal Content of Basrah Crude Oil

Abstract

In the present work, Basrah crude oil, atmospheric distillate of 305-623 K boiling range, vacuum distillate of 623-823 K boiling range, and wide petroleum distillate of boiling range 305-823 K are hydrotreated in trickle bed reactor using Cobalt-Molybdenum alumina as a catalyst. Hydrotreating temperatures are 598-648K, 598-673K, 648-673K and 648K respectively while LHSV are 0.7-2 hr^{-1}, 1 hr^{-1}, 0.7-2 hr^{-1}

respectively. The operating pressure and H_2/Oil ratio for all experiments are kept constant at 3 Mpa and 300 liter/liter.

The results show that Sulphur and metal content decreased with increasing temperature and decreasing LHSV.

Vacuum residue of boiling range above 823K is mixed with hydrotreated atmospheric distillate, vacuum distillate and with the hydrotreated wide petroleum distillate. The temperature for hydrotreating the mixed sample is 648K and LHSV is 1 hr^{-1}. It was found that hydrotreating crude oil is the best choice since it gives the highest removal of sulphur, vanadium and cobalt removal.

Key words: Hydrotreating, Hydrodesulphurization, Hydrocracking, Hydrogenation.

قائمة الرموز

AD	المقطر الجوي
BCO	نفط خام البصرة
LHSV	سرعة السائل الفراغية
VD	المقطر الفراغي
VR	المخلف الفراغي
WD	المقطر النفطي الواسع

المقدمة

يعتبر النفط الخام من المواد ذات التركيب المعقد حيث يتألف بصورة رئيسية من مزيج من المواد الهايدروكاربونية المختلفة [1] . إن الحاجة لنواتج النفط الخام تتزايد بصورة كبيرة في السوق حيث كان استهلاك هذه المنتجات وخاصة الوقود كالكازولين والنفط الأبيض وزيوت الغاز ووقود الطائرات وغيرها بحدود 40-50% من استهلاك النفط الكلي، وقد تجاوز في سنة 2000م 70% ، لذا كان من الضروري زيادة إنتاج المقطرات بكفاءة وجودة عاليتين[3,2] .

إن وجود مركبات الكبريت في النفط الخام له تأثير سلبي كبير على جودة المنتجات النفطية إضافة للأضرار التي تحدثها حيث تؤدي مركبات الكبريت إلى تلوثات بيئية وذلك من خلال تلوث الجو بالا وكسيدات الناتجة خلال الاحتراق مكونة دايوكسيدات الكبريت التي تتأكسد فيما بعد بالأشعة فوق البنفسجية إلى ثلاثي اوكسيد الكبريت ومن ثم تتفاعل مع الماء الجوي لتكون حامض الكبريتيك وهذا يؤدي إلى أمراض كثيرة بعد استنشاق الهواء كالربو وضيق التنفس، إضافة إلى تلوث الترب بالمواد الحامضية وكذلك يقصر عمر المكائن حيث يتفاعل مع السطوح المعدنية ويؤدي إلى تأكل الأنابيب والمكائن والمعدات إضافة للرائحة الكريهة [4] . كما إن وجود مركبات الكبريت في النفط الخام غير مرغوب فيه حيث تقلل من مدى استجابة الكازولين المنتج منه للمضافات التي تضاف لغرض تحسين رقم الاوكتان كما تؤدي إلى تسمم العامل المساعد وخمود فعاليته[6,5] . لذلك وبهدف الحصول على منتجات ذات جودة عالية من الضروري تخليص النفط الخام و مشتقاته من هذه المركبات.

كذلك يؤثر وجود الفناديوم والنيكل والحديد والنحاس على الرغم من نسبها الواطئة على محفزات التكسير في خامات التغذية المهيأة لهذه العملية مما يسبب زيادة في نسب الغاز والفحم الناتج ويؤدي وجود هذه المواد ، الفناديوم، بصورة خاصة في الوقود المستخدم في المكائن ذات القدرة العالية كالتوربينات الغازية إلى تكوين الترسبات في الأجزاء الدوارة من التوربين مما يقلل الحيز الفاصل بين هذه الأجزاء معرضا توازنها للتغير[8,7,1] ، ويسبب الرماد المتخلف من حرق الوقود في توليد حالات تأكل كبيرة، فعلى سبيل المثال تتفاعل مخلفات الحرق الحاوية على

الصوديوم والفناديوم مع بطانة الأفران المقاومة للحرارة مسببة انخفاضا في درجة انصهارها ثم تلفها وهذا ماأوضحه سنكر [9].

ويُعزى سبب تكون الرماد المتخلف من عملية الاحتراق للنفط الخام إلى المكونات المعدنية للنفط الخام والتي يمتاز بعضها بقابلية الذوبان في الماء الموجود في النفط الخام. ويؤثر وجود هذه المركبات إضافة لما سبق إلى خمود فعالية العامل المساعد وهذا ماأكده موسبي واخرون[10] حيث أوضحوا بان تراكم المركبات المعدنية خلال عملية المعالجة بالهيدروجين على سطح العامل المساعد له تأثير متواصل في إخماد فعالية العامل المساعد عند دراستهم لمخلف الخفجي الجوي.

دأب الكثير من العلماء على دراسة إمكانية التخلص من هذه المركبات بعدة طرق برز من أهمها إزالتها بالهيدروجين والتي سميت بالمعاملة بالهيدروجين[7] . إن عملية المعاملة بالهيدروجين عملية تحويل بمساعدة العامل المساعد لتخفيض نسبة المركبات الكبريتية والنيتروجينية والاوكسيجينية والمركبات المعدنية من النفط الخام أو المقاطع النفطية عند ضغوط هيدروجينية وحرارة عالية وذلك بتحويل الكبريت في المركبات الكبريتية والنيتروجين في المركبات النيتروجينية والأوكسجين في المركبات الاوكسيجينية إلى غاز كبريتيد الهيدروجين والامونيا وبخار الماء على التوالي. وكذلك تحويل المركبات الهايدروكاربونية غير المشبعة كالاوليفينات إلى مركبات هايدروكاربونية مشبعة مما يؤدي إلى زيادة مقاومة الأكسدة للمنتجات وكذلك تقليل المحتوى العطري من خلال هدرجتها إلى بارافينات وبارافينات حلقية [11] تهدف الدراسة الحالية إلى تخفيض نسبة الكبريت والفناديوم والنيكل بالمعاملة الهيدروجينية للنفط الخام مباشرة باستخدام مفاعل ثلاثي الأطوار باستخدام الكوبلت موليبيدنيوم المحمول على الالومينا كعامل مساعد بحدود درجات حرارة من 598 إلى 648 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية من 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$ وضغط 3 ميكاباسكال ونسبة الهيدروجين إلى المغذي 300 لتر/لتر.

العوامل المؤثرة على عملية المعاملة بالهيدروجين

إن ضغط الهيدروجين مهم للحصول على فعالية عالية لتخفيض مركبات الكبريت وان ضغط الهيدروجين العالي يزيد من التشبع بالهيدروجينويقلل من تكون الفحم [13,11] .

يعتمد اختيار ضغط العملية بصورة رئيسية على المادة المغذية ونقاوة الغاز وان زيادة كمية الكبريت المزالة تصبح اكبر تعقيدا كلما زادت كثافة المقطع النفطي، وتتطلب ضغطا أعلى لجعلها تتفاعل لتكوين كبريتيد الهيدروجين، ولمنع الفقدان السريع لفعالية العامل المساعد وذلك بترسيب الفحم على سطحه[14] .

كذلك تلعب درجة الحرارة في عملية المعاملة بالهيدروجين دورا كبيرا في تخفيض المحتوى الكبريتي، حيث تزداد كمية الفحم المترسب نتيجة لتفكك الهيدروكاربونات الثقيلة مع زيادة درجة الحرارة. إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة سرعة التفاعلات لكن يجب أن لا تتجاوز الحد المطلوب لكي لا يحصل تكسير حراري حيث إن معدلات التفاعل بأقل من 553 كلفن تبدو بطيئة وأكثر من 683 كلفن تبدو غير مرغوب فيها لان التكسير الحراري يحدث عندها مما يؤدي إلى تكون سوائل وغازات هايدروكاربونية ذات أوزان جزيئية واطئة [16,15] .

سرعة السائل الفراغية هي نسبة الحجم المتواصل لجريان السائل في الساعة إلى حجم العامل المساعد في المفاعل وهي مقلوب زمن التماس وفي حالة ثبوت حجم العامل المساعد فإنها تزداد بزيادة معدل الجريان. تزداد كمية الكبريت المزالة مع نقصان

سرعة السائل الفراغية[8] . كذلك يجب السيطرة على كمية الغاز لاعتبارات اقتصادية. بالنسبة للمواد المغذية الثقيلة تستخدم ضاغطة لضخ الغاز ثانية إلى المفاعل، وان نسبة الهيدروجين إلى المواد المغذية تؤثر على الضغط الجزيئي للهيدروجين وكذلك زمن التماس بالعامل المساعد[17]. إن زيادة هذه النسبة يزيد من نسبة جريان المادة المغذية والهيدروجين وعليه يزيد من الضغط الهيدروجيني والكسر المولي للهيدروكاربونات المتبخرة[15] .

الجزء العملي

المادة المغذية الأولى هي نفط خام البصرة BCO الذي تم الحصول عليه من شركة مصافي الشمال في بيجي والمادة المغذية الثانية هي المقطر الجوي لنفط خام البصرة AD الذي تم الحصول عليه من التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي لنفط خام البصرة، نسبة هذا المقطع 48% وزنا، وحدود درجة غليانه هي 305-623 كلفن. أما المادة المغذية الثالثة فهي المقطر الفراغي لنفط خام البصرة VD الذي تم الحصول عليه من التقطير تحت الضغط الفراغي لنفط خام البصرة، نسبة هذا المقطع 22% وزنا وحدود درجة غليانه 623-823 كلفن. المادة المغذية الرابعة فهي المقطر النفطي الواسع لنفط خام البصرة WD، تم الحصول عليه من التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي لنفط خام البصرة، نسبة هذا المقطع 70% وزنا وحدود درجة غليانه 305-823 كلفن. يبين الجدول (1) خواص المواد المغذية الأربعة.

العامل المساعد

العامل المساعد المستخدم في الدراسة الحالية هو من نوع الكوبلت – موليبدنيوم محمول على الالومنيا ($CO\text{-}MO/\gamma\text{-}Al_2O_3$). يبين الجدول (2) خواص العامل المساعد. تمت عملية تنشيط العامل المساعد بواسطة زيت الغاز الذي يحتوي على 0.6% من مادة CS_2 وباستخدام درجة حرارة 477 كلفن وضغط 2 ميكاباسكال وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ وسرعة جريان الهيدروجين 0.45 لتر/دقيقة ولمدة 16 ساعة.

عملية المعاملة بالهيدروجين

تمت عملية المعاملة بالهيدروجين باستخدام مفاعل ثلاثي الأطوار ذو الوشلة (Trickle bed reactor) أجريت عملية المعاملة بالهيدروجين باستخدام مدى درجات حرارية من 598 إلى 648 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$ بالنسبة لنفط خام البصرة وهي المادة المغذية الأولى. أما المادة المغذية الثانية وهي المقطر الجوي AD فكانت درجات الحرارة بحدود 598 إلى 673 كلفن وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$. وكانت درجات الحرارة للمادة المغذية الثالثة وهي المقطر الفراغي VD من 648 إلى 673 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$. أما المادة المغذية الرابعة وهي المقطر النفطي الواسع WD فكانت درجة الحرارة 648 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$.

في جميع التجارب تمت المحافظة على الضغط ثابتا وهو 3 ميكاباسكال ونسبة الهيدروجين إلى المغذي ثابتة أيضا وهي 300 لتر/لتر.

تم تشغيل المفاعل تحت الظروف أعلاه وحسب المادة المغذية وتم سحب النماذج بعد وصول الجهاز إلى الظروف التشغيلية المطلوبة، بعد ذلك تم سحب نواتج التفاعل، أما كبريتيد الهيدروجين والغازات الأخرى فإنها تطرح إلى 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 الأصلي تم مايلي:

1- مزج 48% وزنا من مقطر البصرة الجوي المعامل بالهيدروجين مع 22% وزنا من مقطر البصرة الفراغي المعامل بالهيدروجين مع 30% وزنا من مخلف البصرة الفراغي. خواص مخلف البصرة الفراغي مبينة في الجدول (1).

2- مزج 70% وزنا من المقطر الواسع لنفط خام البصرة المعامل بالهيدروجين مع 30% وزنا من مخلف البصرة الفراغي.

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

النتائج والمناقشة

المعاملة بالهيدروجين لنفط خام البصرة

تمت تجارب إزالة الكبريت بالهيدروجين لنفط خام البصرة كاملا بدرجات الحرارة 598 إلى 648 كلفن وحدود سرعة السائل الفراغية 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$. لقد لوحظ بان محتوى الكبريت ينخفض بزيادة درجة الحرارة ونقصان سرعة السائل الفراغية كما مبين في الأشكال 1-3. تتوافق النتائج المستحصل عليها مع دراسات عديدة سابقة[20,19,18] . إن زيادة إزالة الكبريت بزيادة درجة الحرارة ونقصان السرعة الفراغية يعود إلى عدة أسباب منها ارتفاع فعالية مركبات الثيوفينية الموجودة في المقاطع الثقيلة من النفط الخام[1] . كذلك فان زيادة درجة الحرارة ترفع من طاقة التنشيط مؤدية إلى زيادة عدد جزيئات المركبات الكبريتية المتفاعلة وهذا يؤدي إلى تفكك المركبات الكبريتية الطويلة وتنتشر داخل جزيئات صغيرة كما إن درجات الحرارة العالية تزيد من الانتشار والتنافذ في مسامات العامل المساعد ذات المواقع الفعالة التي تحدث عندها تفاعلات إزالة الكبريت بسبب انخفاض لزوجتها[20,14] . أما سبب زيادة إزالة الكبريت بنقصان سرعة السائل الفراغية فيعود إلى زيادة زمن التماس بين جزيئات المواد المتفاعلة وجسيمات العامل المساعد[15] .

المعاملة الهيدروجينية للمقطع 305-623

تمت التجارب لهذا المقطع عند درجات حرارة 598-673 كلفن وسرعة سائل فراغية ثابتة تساوي 1 ساعة$^{-1}$. لوحظ انخفاض كمية الكبريت وزيادة فصله بزيادة درجة الحرارة كما يتضح ذلك في الشكل (4). ويعود السبب في ذلك إلى انتشار جزيئات هذا المقطع كلما ازدادت درجة الحرارة وخاصة عند 673 كلفن حيث تكون أعلى نسبة إزالة للكبريت وان درجة الحرارة العالية تؤدي إلى تكسر المركبات الهيدروكاربونية ذات السلاسل الطويلة في هذا المقطع والتي تعود غالبا إلى المركبتانات والسلفيدات إلى جزيئات اصغر[18] . كذلك نجد أيضا إن درجة غليان هذا المقطع هي اقل من 648 كلفن وباستخدام حرارة أعلى يكون التفاعل بأكمله في الحالة البخارية وان تفاعلات إزالة الكبريت في الحالة البخارية تكون أفضل تفاعلات الكبريت بسبب الانتشار العالي للجزيئات داخل مسامات العامل المساعد ذات المواقع الفعالة مما يؤدي إلى سرعة تفاعل إزالة الكبريت[1] .

المعاملة الهيدروجينية للمقطر النفطي الواسع

تمت تجارب إزالة الكبريت لهذا المقطع عند سرع سائل فراغية 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$ ودرجة حرارة ثابتة 648 كلفن. لقد وجد بان محتوى الكبريت ينخفض

كلما قلت سرع السائل الفراغية للأسباب المذكورة سابقا وكما موضح في الشكلين (5) و(6).

المعاملة الهيدروجينية للمقطر الفراغي

تمت تجارب إزالة الكبريت لهذا المقطع عند سرع سائل فراغية 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$ ودرجات حرارية 648 إلى 773 كلفن. لقد وجد بان محتوى الكبريت ينخفض كلما قلت سرع السائل الفراغية وزادت درجة الحرارة للأسباب المذكورة سابقا وكما موضح في الشكلين (7) و (8) . وقد لوحظ أيضا إن محتوى الكبريت ينخفض بشدة عند سرع السائل الفراغية الواطئة (0.7 و 1 ساعة$^{-1}$) مما يدل بان لزمن التماس التأثير الأكبر على نسبة فصل الكبريت مقارنة مع درجة الحرارة.

تأثير الظروف التشغيلية على محتوى الفناديوم والنيكل لنفط خام البصرة

تمت هذه التجارب لنفط خام البصرة كاملا عند درجات حرارية 598 إلى 648 كلفن وحدود سرع سائل فراغية 0.7 -2 ساعة$^{-1}$.

لوحظ إن كمية الفناديوم والنيكل تنخفض بزيادة درجة الحرارة وتناقص سرع السائل الفراغية كما موضح في الأشكال (9) إلى (14) . يعود السبب في ذلك إلى ترسب هذه العناصر على سطح العامل المساعد بفعل الامتزاز لان العامل المساعد بطبيعته يحتوي على مواد نشطة سطحيا تساعد في امتزاز المركبات المعدنية عليها، وان زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى تكسر الجزيئات الكبيرة التي تحتوي على نسب كبيرة من هذه المركبات مما يساعد على ترسبها إضافة إلى تفاعل قسم منها مع الهيدروجين خلال العملية. إن انخفاض سرعة السائل الفراغية معناه توفير زمن تماس كبير يساعد على امتزاز كمية كبيرة من المركبات الحاوية على الفناديوم والنيكل على سطح العامل المساعد مما يقلل محتواها[16,6] . تتوافق هذه النتائج مع دراسات سابقة[16,9] .

ومن الجدير بالذكر إن تفاعلات إزالة الفناديوم والنيكل تحدث بنفس الوقت مع تفاعلات إزالة الكبريت.

خواص النفوط الناتجة من مزج المقاطع المعاملة بالهيدروجين مع النفط الخام المعامل

بهدف مقارنة خواص النفوط المعاملة بالهيدروجين والناتجة من هدرجة النفط الخام كاملا مع هدرجة مقاطع النفط الخفيفة والثقيلة وخلطها مع المتبقي النفطي الثقيل غير المهدرج بنفس نسب تواجد هذه المقاطع في النفط الخام الأصلي، تم إيجاد الخواص كما يلي:

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 كاملا.

يبين الجدول (3) كميات الكبريت والفناديوم والنيكل للنفط الناتج من عملية المزج في 1 و 2 أعلاه ولنفط خام البصرة المعامل بالهيدروجين كاملا. ومن النتائج المبينة في الجدول لوحظ إن عملية المعاملة للنفط الخام كاملا هي الأفضل إذا لم يؤخذ بنظر الاعتبار عمر العامل المساعد. أما إذا أخذنا عمر العامل المساعد بالاعتبار فيمكن إن نعتمد طريقة الخلط في 1 أعلاه لان معاملة النفط الخام كاملا بالهيدروجين تقلل من عمر العامل المساعد بسبب الاسفلتينات والمعادن كونها تغلق مسامات العامل المساعد مما يؤدي إلى خمود فعاليته.

مقارنة إنتاجية وخواص المقاطع النفطية الحديثة مع المنتجة بالطرق الاعتيادية

تم الحصول على مقاطع النافثا الخفيفة التي مدى غليانها يبدأ من 363 كلفن والنافثا الثقيلة ذات مدى الغليان 363 -423 كلفن والنفط الأبيض ذو مدى الغليان 423-503 كلفن وزيت الغاز الخفيف ذو مدى الغليان 503-623 كلفن. كانت خواص وإنتاجية هذه المقاطع مشابهه لخواص وإنتاجية نفس هذه المقاطع التي تنتج بالطرق الاعتيادية في المصافي عدا زيت الغاز الخفيف حيث إن محتوى الكبريت اقل بكثير من محتوى الكبريت لزيت الغاز المنتج بالطرق الاعتيادية.

إمكانية إنتاج زيت الوقود الحديث

عند معاملة نفط خام البصرة كاملا بالهيدروجين عند 648 كلفن وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ حصلنا على مواصفات جيدة للنفط الخام المهدرج ذو مدى غليان أعلى من 623 كلفن من حيث المحتوى الكبريتي والفناديوم والنيكل، ووجد بأنه اقل بكثير من النفط الخام المختزل المستحصل عليه بالطرق الاعتيادية كما موضح في الجدول (4). كذلك تم الحصول على أنواع أخرى من زيوت الوقود من خلال مزج نفط خام البصرة المختزل (RCR) المعامل بالهيدروجين عند 648 كلفن وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ مع المقاطع الأخرى المعاملة بالهيدروجين بمختلف النسب والظروف كما مبين في الجدول (5).

الاستنتاجات

1- يمكن تطبيق عملية المعاملة بالهيدروجين للنفط الخام بأكثر من طريقة منها معاملة النفط الخام كاملا أو مزج المقاطع المختلفة المعاملة بالهيدروجين مع المخلف الفراغي.

2- تزداد إزالة الكبريت والفناديوم والنيكل بزيادة درجة الحرارة ونقصان سرعة السائل الفراغية.

3- نسبة إزالة الكبريت والفناديوم والنيكل تكون أفضل عند المعاملة الهيدروجينية للنفط الخام كاملا إذا لم يؤخذ بالاعتبار عمر العامل المساعد. أما عند أخذه بالاعتبار فيمكن اعتماد مزج المقطر الجوي المعامل بالهيدروجين مع المقطر الفراغي المعامل بالهيدروجين مع المخلف الفراغي.

4- خواص المشتقات النفطية المستحصل عليها من النفط الخام المهدرج كاملا مشابهة لمثيلاتها المستحصل عليها بالطرق الاعتيادية عدا زيت الغاز الخفيف الذي يحتوي كبريت اقل.

المصادر

1- لطيف حميد علي، عماد عبدالقادر الدبوني، ((النفط المنشأ التركيب والتكنولوجيا)) العراق – جامعة الموصل 1986.

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

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

4- Andari M. K. Behbehani H. & Stainslaus A., Fuel Science and Technology Int. 14(7) , 939-961, 1996

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

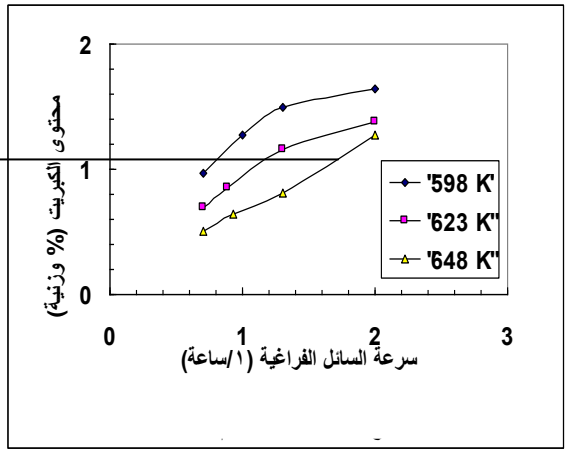
6- Gupta R. K. Mann R. S. & Gupta A. K., J. Appl. Chem. Biotechnol, 28 (10), 641-64, 1978.

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

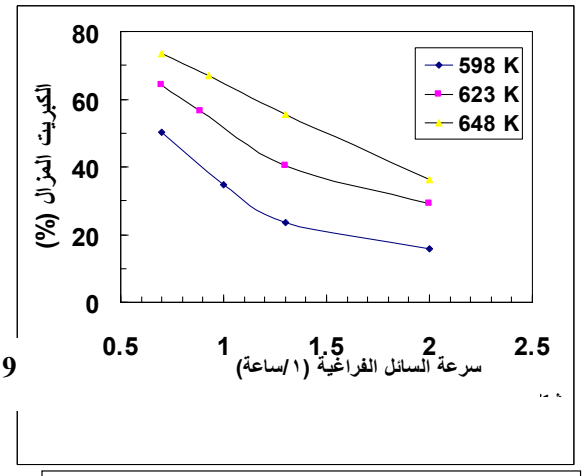
8- Gary J. H. Petroleum Refining Technology and Economics, 3rd Ed. 1994.

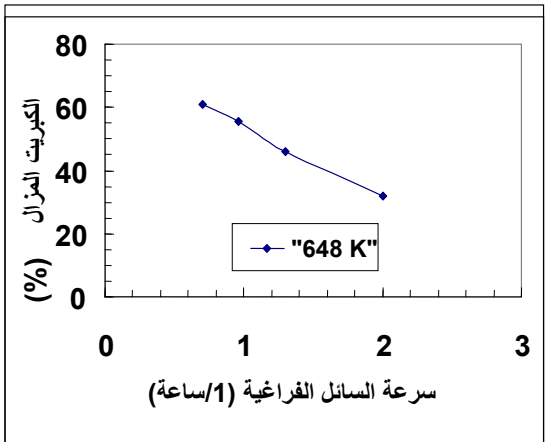
9- Skinner D. A. Ind. Eng. Chem. 44(5), 1159-1165, 1952 .

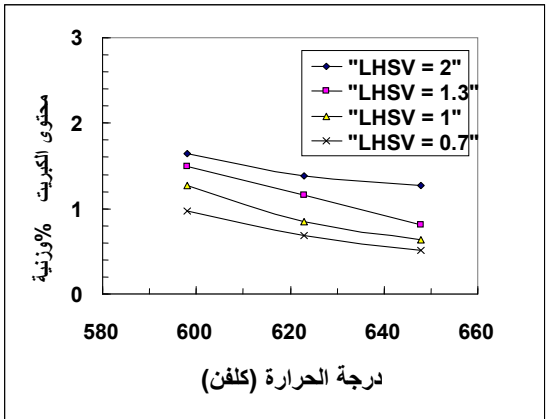
10-Mosby J.F. Hoekstra G.B. Kleinhenz T.A. & Sroka J.M. 52(5), 93-97, 1973 .
11- عبد الستار شاكر محمود، رشيد عبد الكريم، إيمان محمد حسين، تنقية النفط الخام، معهد التدريب النفطي بغداد 1990.
12-Uk A.P. Enquiry, No. 724, 39-43, 1997.
13-Isoda T., Kusakabe K. Morooka Sh. & Mocida I., Energy & Fuels, 12, 493-502, 1998.
14-Kim K. L. & Choi K. S., Int. Eng. Chem., 27, 340- 356, 1987.
15-Myszka E. Grzechowiak J.R. & Smith V., Energy & Fuels, 3(5), 540-543, 1989.
16- Hobson G.D., Modern Petroleum Technology, 5th Ed., part 1, 1984.
17-Abbas A. S., M.Sc. Thesis Baghdad Univ. Eng College. 1999.
18-Mann R.S. Sambi I. S. & Khulbe K.C. Ind. Eng. Chem. Res., 27(10), 1782-1792, 1988.
العزيز وهادي إبراهيم الحلو، تحضير مادة أولية ذات محتوى اروماتي عالي ومحتوى كبريتي واطئ، دراسة غير منشورة، شركة الباسل العامة 2001.
20-Gupta R.K. Mann R.S & Gupta A.K. J. Appl. Chem. Biotechnol, 28(10), 641-648, 1978.
21-Mc Culloch D. C., In Applied Industrial Catalysis, 1(69),1983.
22- Speight J.G. The Desulpharization of Heavy Oils and Residue, 1981.



شكل (1) تاثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للنفط الخام

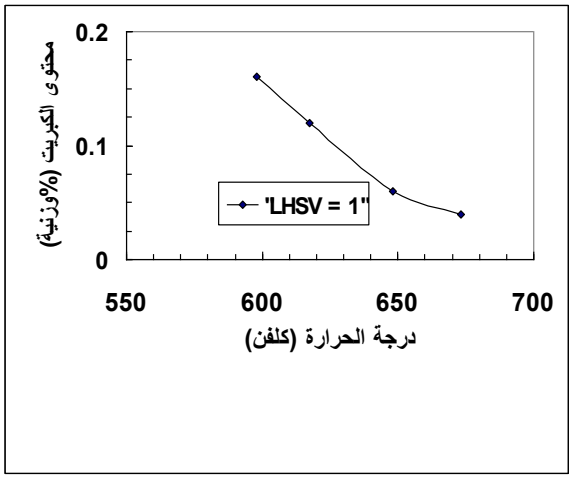




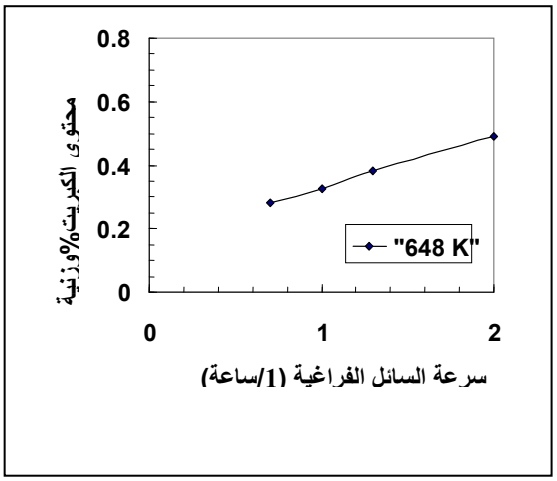


عبدالحليم عبدالكريم محمد ، نعمت بهنام ابو الصوف، سعاد فاضل العزاوي، إحسان نجيب عبد

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

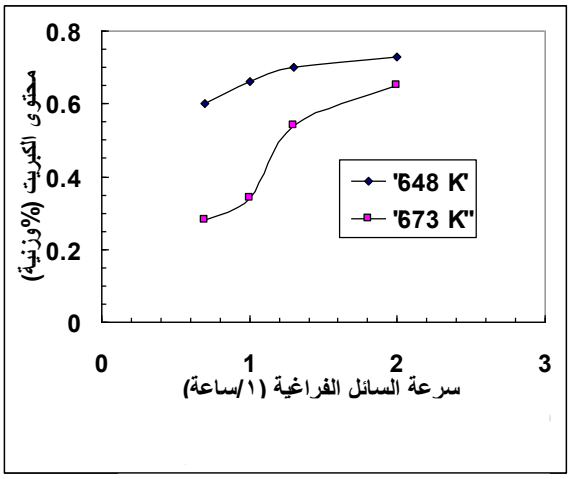


شكل (4) تأثير درجة الحرارة على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطر الجوي من بداية نقطة الغليان الى 623 كلفن

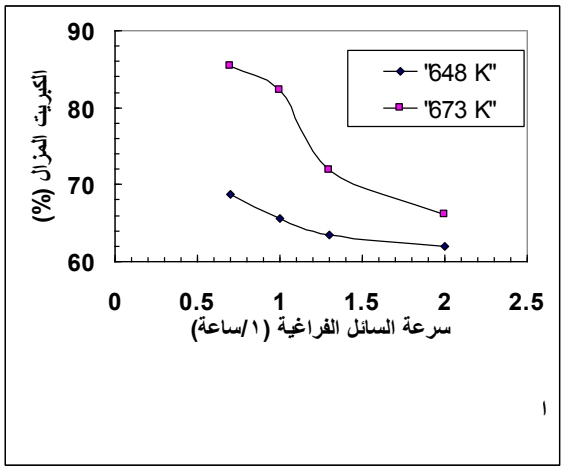


شكل (5) تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطر النفطي الواسع

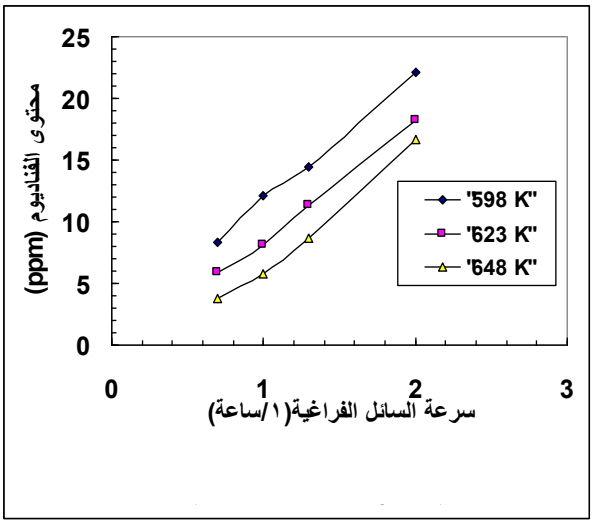
شكل (6) تأثير سرعة السائل الفراغية على كمية الكبريت المزالة للنواتج المهدرجة للمقطر النفطي الواسع



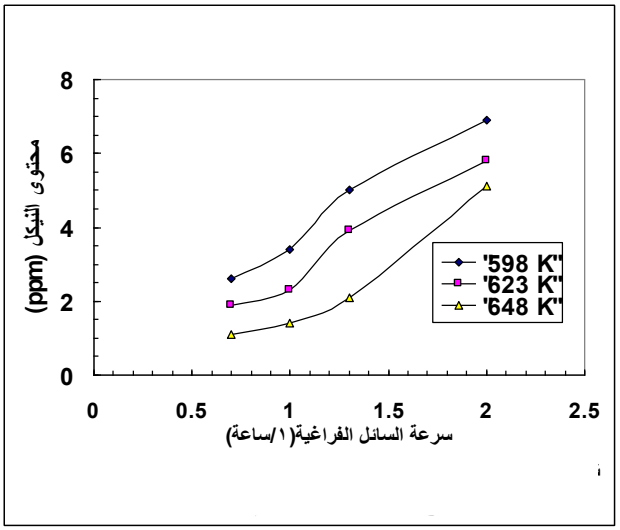
شكل (7) تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطر الفراغي



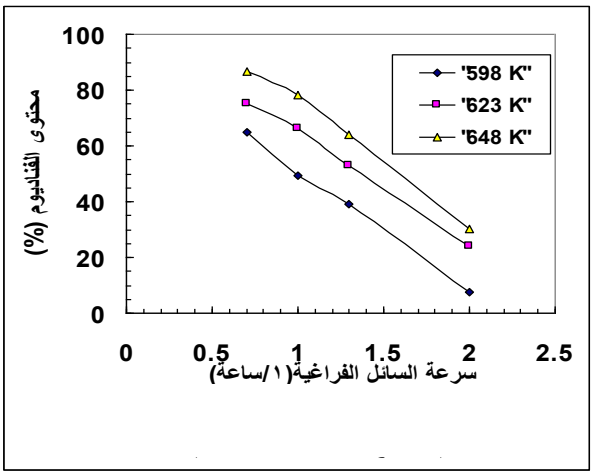
شكل (8) تأثير سرعة السائل الفراغية على كمية الكبريت المزالة للنواتج المهدرجة للمقطع المقطر من 623 الى 823 كلفن



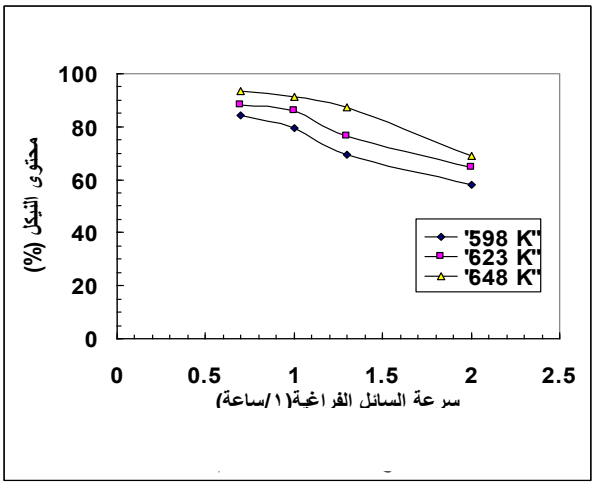
شكل (9) تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الفناديوم للنواتج المهدرجة للنفط الخام



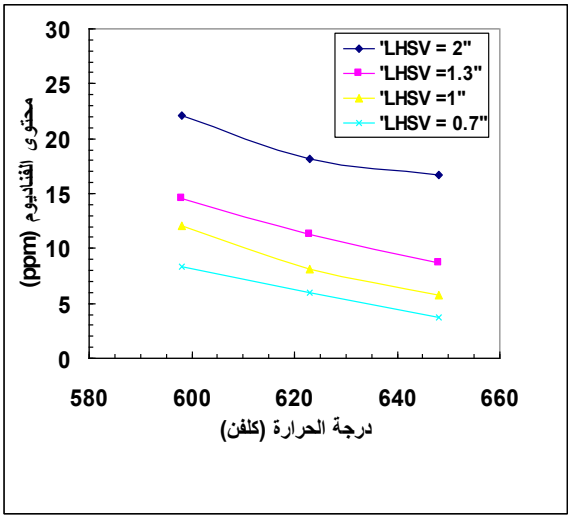
شكل (12) تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى النيكل للنواتج المهدرجة للنفط الخام



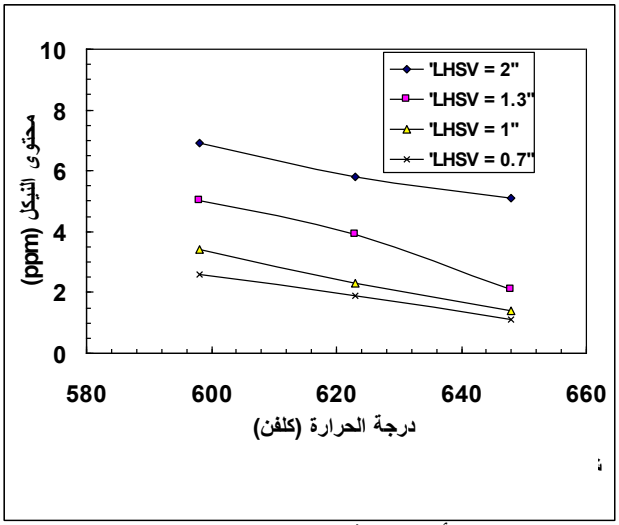
شكل (10) تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الفناديوم للنواتج المهدرجة للنفط الخام



شكل (13) تأثير سرعة السائل الفراغية على كمية النيكل للنواتج المهدرجة للنفط الخام



شكل (11) تأثير درجة الحرارة على محتوى الفناديوم للنواتج المهدرجة للنفط الخام



شكل (14) تأثير درجة الحرارة على محتوى النيكل للنواتج المهدرجة للنفط الخام

جدول (1) خواص المواد المغذية

الخواص	خواص المادة المغذية الأولى	خواص المادة المغذية الثانية	خواص المادة المغذية الثالثة	خواص المادة المغذية الرابعة
محتوى الكبريت(%وزنية)	1.95	0.44	1.92	0.72
الكثافة النوعية عند 288.6K	0.856	0.7696	0.9659	0.7892
الكثافة بدرجات (API)	33.6	52.36	31.613	47.795
اللزوجة عند 313 K سنتستوك	6.9	1.09	10.26	1.6
نقطة الانسكاب (كلفن)	237	---	---	---
مخلف الكاربون (% وزنية)	4.1	---	---	---
محتوى الفناديوم ppm	23.9	---	---	---
محتوى النيكل ppm	16.41	---	---	---
محتوى الرماد (%وزنية)	0.009	---	---	---
نقطة الانيلين (كلفن)	----	336.33	348.55	346

جدول (2) خواص العامل المساعد المستخدم نوع كوبلت موليبدنيوم محمول على الالومينا

التركيب	النسبة الوزنية	الخواص الفيزياوية	القيم
MoO_3	15	الشكل	اسطواني
NiO	3	المساحةالسطحية ($م^2$/غم)	180
SiO_2	1.1	الكثافة (غم/$سم^3$)	0.67
Na_2O	0.07	حجم المسامات ($سم^3$/غم)	0.5
Fe	0.04	معدل قطر الجسيمة (ملم)	1.8
SO_2	2	معدل طول الجسيمة (ملم)	4
Al_2O_3	78.79		

جدول (3) كمية الكبريت والفناديوم والنيكل لنفط خام البصرة الناتج من عملية المزج 1 و 2 ولنفط خام البصرة المعامل بالهيدروجين

الخواص	المزج في 1	المزج في 2	نفط خام البصرة
محتوى الكبريت %وزنية	1.23	1.27	0.64
محتوى الفناديوم ppm	25.99	33.58	4.69
محتوى النيكل ppm	14.3	18.91	1.4

جدول (4) كمية الكبريت والفناديوم والنيكل لنفط خام البصرة المختزل (RCR) المنتج في المصافي بالطريقة الاعتيادية والطريقة الجديدة

الخواص	RCR القديم	RCR الجديد
محتوى الكبريت %وزنية	4.1	1.605
محتوى الفناديوم ppm	58.93	32.05
محتوى النيكل ppm	34.58	20.1

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

ت	نسبة نفط خام البصرة المختزل	نسبة مزج المقطع النفطي	درجة زيت الوقود الناتج
1	اقل من أو يساوي 24%	اكبر أو = 76% من مقطر البصرة الجوي عند 598 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الخامسة الخفيف
2	اقل من أو يساوي 25%	اكبر أو = 75% من مقطر البصرة الجوي عند 598 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الخامسة الخفيف
3	20 إلى 29%	71 إلى 80% من مقطر البصرة الجوي عند 648 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الخامسة الخفيف
4	20 إلى 30%	70 إلى 80% من مقطر البصرة الجوي عند 673 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الخامسة الخفيف
5	اقل من أو تساوي 20%	اكبر أو = 80% من مقطر البصرة الجوي عند 648 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الرابعة الثقيل
6	اقل من أو تساوي 21%	اكبر أو = 79% من مقطر البصرة الجوي عند 673 كلفن و 0,1 ساعة$^{-1}$	الرابعة الثقيل
7	اقل من أو تساوي 13%	اكبر أو = 87% من مقطر البصرة الفراغي عند 673 كلفن و 0.7 ساعة$^{-1}$	الرابعة الثقيل
8	13 إلى 18%	82 إلى 787% من مقطر البصرة الفراغي عند 673 كلفن و0.7 ساعة$^{-1}$	الخامسة الخفيف
9	اقل من أو تساوي 17%	اكبر أو = 83% من مقطر البصرة الفراغي عند 673 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الخامسة الخفيف
10	اقل من أو تساوي 17%	اكبر أو = 83% من مقطر البصرة النفطي الواسع عند 648 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الرابعة الثقيل
11	اقل من أو تساوي 15%	اكبر أو = 85% من مقطر البصرة النفطي الواسع عند 648 كلفن و 1 ساعة$^{-1}$	الرابعة الثقيل