

الحل الحراري الحفازي لكيروسين نطف خام كركوك بواسطة المناخل الجزيئية (5A°)

رغيد يوسف غزال

قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة الموصل

تاريخ الاستلام تاريخ القبول

2005/6/25 2005/10/24

ABSTRACT

The study included upgrading kerosene of kirkuk crude oil by performing catalytic cracking for kerosene in vapor phase over molecular sieves (5A°) as catalyst at temperatures of (400,500,550 and 600)°C, using thermally controlled tubal furnace. The structural conversions of treating kerosene samples were studied by measuring the ratio of olefinic, aromatic, and n-paraffinic compounds, beside the measurements of distillation curves, refractive index and density, and finally infrared spectroscopy (IR). The process showed the ability of catalyst to proceed through catalytic cracking involving olefins, structural conversions and dehydrogenation processes. The olefins amount increased up to (7.914%) at (600)°C, compared with (0.211%) in untreated kerosene. aromatic compounds reached to (20.3%) of the total at (550°C) and finally the ratio of n-paraffins compounds increased up to (35.4%) at (500)°C.

الخلاصة

تضمن البحث دراسة التحسين النوعي لكيروسين نطف خام كركوك باجراء عملية الحل الحراري الحفازي لبخار الكيروسين باستخدام المناخل الجزيئية (5A°) حفازاً عند درجات حرارية (400، 500، 550 و 600) °م وباستخدام الفرن الانبوبي . درست التغيرات التركيبية لنماذج الكيروسين المعالجة من خلال حساب نسبة المركبات غير المشبعة (الاوليفينية) والمركبات الاروماتية وحساب نسبة البارافينات المستقيمة وقياس منحنيات التقطير والكثافة ومعامل الانكسار فضلاً عن قياس طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) . اظهر الحفاز المستخدم القدرة على اجراء عمليات الحل الحراري الحفازي والتحول التركيبي والازالة الهيدروجينية لانتاج الاوليفينات والبارافينات المستقيمة والمركبات الاروماتية، وكانت اعلى زيادة

للاوليڤينات عند درجة حرارة (600)°م إذ وصلت الى (7.914%) مقارنة بنسبة(0.211%) للكبروسين غير المعالج ،اما المركبات الاروماتية فقد ازدادت نسبتها لتصل الى (20.3%) عند درجة حرارة (550) °م ،وازدادت نسبة البارافينات المستقيمة الى (35.4%) عند درجة حرارة (500)°م .

المقدمة

ادى التطور السريع الى زيادة الطلب على المشتقات النفطية وذلك بوصفها مصدراً رئيساً للوقود بانواعه المختلفة فضلاً عن المواد الهيدروكاربونية التي يتم انتاجها من هذه المشتقات والتي تعد الشريان الرئيس للمواد الاولية التي تدخل في معظم الصناعات البتروكيمياوية⁽¹⁾. ويعد الكبروسين احد هذه المشتقات و يتم الحصول عليه من التقطير المباشر للنפט الخام بين (160-260)°م ويتكون من بارافينات مستقيمة ومتفرعة ومركبات نفثينية واروماتية متعددة الحلقات ومركبات مختلطة اروماتية- نفثينية وكميات قليلة جداً من الاوليڤينات مع محتوى من الماء يقدر باقل من (2.5%) وتعتمد نسب هذه المكونات على نوع النفط الخام نفسه⁽²⁾. ونظرا لاحتواء الكبروسين على هيدروكاربونات ذات مردود اقتصادي واطي اجرى الباحثون تحويرات تركيبية على هذه المكونات للحصول على العديد من المركبات الهيدروكاربونية التي تدخل في صناعات بتروكيمياوية متنوعة او قد يضاف بعضها الى خليط الكازولين لتحسين عدده الاوكتاني⁽³⁾.

ان من أهم هذه العمليات الحل الحفازي الذي يؤدي الى الحصول على مركبات هيدروكاربونية ذات اوزان جزئية اوطاً تصلح لأن تكون مواد تغذية اولية في الصناعات البتروكيمياوية، وتعد الحفازات في الوقت الحاضر من الضرورات المهمة في التحويلات الكيماوية فلولا الحفازات لما وصلت معظم التفاعلات الكيماوية الى المستوى الصناعي والمستوى التجاري ومنها سيليكات الالمنيوم بانواعها الطبيعية والمصنعة واطيان فلر والبوكسايت⁽⁴⁾. وتتضمن عملية الحل الحفازي ثلاث عمليات رئيسة اولها التفاعل بين المادة المغذية للمفاعل والحفاز لانتاج هيدروكاربونات مختلفة وثانيها عملية اعادة تنشيط الحفاز بالحرق في جو من الهواء والتخلص من الكربون المترسب على سطحه وبين مساماته وثالثها عملية فصل الهيدروكاربونات الناتجة للاستفادة منها كلاً على حدة⁽⁵⁾.

وهناك العديد من الدراسات التي اجريت على الكبروسين للحصول على مركبات ذات قيمة اقتصادية اعلى يمكن الاستفادة منها في الصناعة أو في التحسين النوعي للكبروسين مثل ازالة المركبات الكبريتية التي تسبب انبعاث غازات الكبريت في اثناء

الاحتراق ، اذ قام Timothy وآخرون بدراسة عملية الحل الحفازي للكبروسين وعدد من المشتقات النفطية الاخرى باستخدام نوعين من الحفازات من نوع (Mg-Al₂O₃) وتضمنت النتائج الحصول على منتجات خفيفة فضلاً عن التخلص من المركبات الكبريتية على هيئة H₂S وتقليل نسبة المخلفات الهيدروكاربونية⁽⁶⁾. أما ذنون⁽⁷⁾ فقد درس الحل الحفازي للكبروسين العراقي باستخدام حفاز طيني حضر من اطيان فلر العراقية وتم الحصول على زيادة كمية الاوليفينات فضلاً عن زيادة في المحتوى الاروماتي دلالة على حدوث عملية ازالة هيدروجينية للبارافينات والنفثينات، وتمكن Touvelle⁽⁸⁾ من انتاج الاوليفينات من النفثا الحاوية لحلقات نفثينية معوضة وغير معوضة باستخدام حفاز يحتوي على عناصر من المجموعة VIII والتي تضم (Pt, Ru, Rh, Co&Fe) اذ يعمل هذا الحفاز على فتح الحلقات النفثينية ومن ثم تمرر النواتج على حفاز آخر تجري عليه عملية الحل الحفازي ويؤدي الى تكوين الاوليفينات وخاصة الاثيلين والبروبلين ، ودرس الطائي⁽⁹⁾ امكان اجراء الحل الحفازي للكبروسين من مصافي المنطقة الشمالية باستخدام البنتونايت الطبيعي المزالة منه الكربونات والمنشط عند درجة حرارة (700)°م والحاوي لنسبة عالية من سيليكات الالمنيوم وقد تبين ان هذا النوع من الحفازات قادر على اجراء عملية الازالة الهيدروجينية لتكوين المركبات الاوليفينية والاروماتية وتكوين الحلقات النفثينية فضلاً عن زيادة في كمية البارافينات المستقيمة وخاصة (C₁₀ و C₁₃) عند درجة حرارة (450-550)°م ، وتمكن Letzch⁽¹⁰⁾ من استخدام الحفاز من نوع ZSM-5 في عمليات الحل الحفازي للمشتقات النفطية عند درجة حرارة (560)°م وكان الناتج الرئيس هو البروبلين والاثيلين، وتمكن Tagliabue وجماعته⁽¹¹⁾ من اجراء عملية الاصلاح التركيبي الحفازي للكبروسين للحصول على نسبة عالية من الاوليفينات والهيدروكاربونات الخفيفة (C₄-C₅) والهيدروجين باستخدام احد انواع حفازات الزيولايت الغنية بالسيليكا.

الجزء العملي

1- تهيئة الحفاز:-

ان الحفاز المستخدم في هذه الدراسة هو من نوع المناخل الجزيئية (5A°) (الزيولايت المصنعة) وقد تم الحصول عليه من الشركة العربية لكيمياويات المنظفات في بيجي وقد نشط حرارياً عند درجة حرارة (400)°م مدة ساعة ونصف للتخلص من الرطوبة التي قد تؤثر سلباً في عملية التحسين النوعي للكبروسين.

2- إجراء عملية الحل الحراري الحفازي للكبروسين:-

يوضع (12)غم من الحفاز في مفاعل انبوبي مصنوع من السيليكا ابعاده (2×50cm) وموضوع داخل الفرن الانبوبي ثم يسخن الفرن تدريجيا حتى الوصول الى الدرجة الحرارية المطلوبة والتي كانت (600,550,500,400)° م بعدها يمرر بخار الكبروسين من منظومة التغذية (الشبيهة بجهاز التقطير) الى المفاعل الانبوبي الحاوي للحفاز ثم تجمع الابخرة الناتجة من عملية الحل الحفازي للكبروسين في دوارق مبردة بالماء البارد والثلج وتترك الغازات لتخرج من خلال فتحة جانبية وبعد انتهاء كمية الكبروسين في منظومة التغذية التي كانت (150) غم يوقف التسخين وتحسب النسب المئوية للنواتج والفقدان على هيئة غازات ليتسنى بعد ذلك تشخيصها لمعرفة التغيرات التركيبية .

3- القياسات التي أجريت على نماذج الكبروسين المعالجة:-

أ- قياس منحنيات تقطير الكبروسين⁽¹²⁾:

يؤخذ (25) غم من الكبروسين ويوضع في دورق تقطير سعة (50) مل ويربط بجهاز تقطير مزود بمحرار لغرض تثبيت درجات الحرارة من بدء عملية التقطير الى حين انتهائها وقياس حجم الكبروسين المقطر عند هذه المديات من درجات الحرارة ثم يرسم منحنى التقطير لكل نموذج مع النموذج غير المعامل لملاحظة الفروقات التي طرأت .

ب- تقدير نسبة البارافينات المستقيمة⁽¹³⁾ :

يوضع (5) غم من اليوريا في دورق جاف ويضاف اليها (10) مل من الميثانول ويرج الخليط جيدا الى حين ذوبان القسم الاكبر من اليوريا ثم يضاف (10) غم من الكبروسين المعالج أو غير المعالج ويسد باحكام ويرج باستخدام محرك ميكانيكي (Shaker) مدة (45) دقيقة اذ يلاحظ ظهور معقد اليوريا مع البارافينات المستقيمة على هيئة مادة هلامية تميل الى الصلابة قليلا وذات لون ابيض(مائل الى الاصفرار عندما يكون الكبروسين ملونا نتيجة المعاملة) ثم يترك ليستقر في درجة حرارة المختبر مدة نصف ساعة بعد ذلك يرشح الراسب ويغسل باستخدام الميثانول ويترك على ورقة الترشيح في درجة حرارة المختبر مدة من الزمن حتى جفاف الراسب (المعقد) وينقل بعد ذلك الى دورق مخروطي ويضاف اليه (20) مل من الماء المقطر الساخن مع الرج الى ان يذوب المعقد تماما ثم ينقل الى قمع فصل لفصل الطبقتين عن بعضهما اذ تمثل الطبقة العليا البارافينات المستقيمة في حين تمثل الطبقة السفلى الماء، وتجفف البارافينات المستقيمة التي فصلت باستخدام كبريتات المغنيسيوم اللامائية، ويحسب وزنها ونسبتها المئوية.

ج- تقدير المركبات الأروماتية بواسطة حامض الكبريتيك المركز:

يؤخذ (10) غم من الكيروسين المعالج وغير المعالج ويضاف اليه (10) غم من حامض الكبريتيك المركز قطرة قطرة مع الرج عند درجة حرارة (60) °م في حمام مائي وبعد الانتهاء من اضافة الحامض يرج المحلول ميكانيكيا مدة ساعة في درجة الحرارة نفسها ثم يبرد المحلول الى درجة حرارة المختبر و ينقل الى قمع فصل اذ يمثل اللون الاحمر الطبقة الأروماتية المسلطنة، توزن هذه الطبقة وتحسب نسبتها المئوية .

د- حساب نسبة المركبات غير المشبعة باستخدام البروم:

يوزن (10) غم من الكيروسين في ورق مخروطي ويضاف اليه محلول البروم المذاب بالكلوروفورم ذو تركيز قدره (0.5) عياري تدريجيا مع الرج من خلال سحاحة اذ يلاحظ اختفاء لون البروم نتيجة تفاعله مع المركبات غير المشبعة في الكيروسين وعند ثبات اللون توقف اضافة البروم ، ثم تحسب كمية البروم المستهلك وزنيا والذي يعطي دلالة على نسبة المركبات غير المشبعة .

و- قياس معامل الانكسار:

قياس معامل الانكسار باستخدام جهاز من نوع (ATAGO, JAPAN) بدرجة حرارة (20) °م .

ز- قياس الكثافة:

يؤخذ (5) غم من الكيروسين المعالج وغير المعالج في قنينة حجمية ثم يوزن بدقة وتحسب الكثافة باستخدام القانون:

$$W / V d =$$

اذ يمثل كل من :

$$d = \text{الكثافة (غم/سم}^3\text{)}$$

$$W = \text{الوزن (غم)}$$

$$V = \text{الحجم (سم}^3\text{)}$$

ح- قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (IR):

قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) باستخدام جهاز من نوع Infrared Spectrophotometer, Bruker, Tenser70, Germany لغرض التعرف على التحولات التركيبية للكيروسين المعالج حفازيا.

النتائج والمناقشة

تعد المشتقات النفطية (ومنها الكبروسين) ذات مردودات اقتصادية واطنة اذا ما قورنت بانتاج المواد البتروكيمياوية لمختلف الصناعات الحديثة المواكبة للتطور لذلك فقد تضمن البحث اجراء عدد من التحويلات التركيبية على الكبروسين الذي تم الحصول عليه من مصافي كركوك (شمال العراق) من خلال المعاملة الحرارية الحفازية للكبروسين باستخدام المناخل الجزيئية ($5A^{\circ}$) محاولة في الحصول على مركبات تدخل بوصفها مواداً اولية في الصناعات البتروكيمياوية .

الجدول (1) القياسات التي اجريت على نموذج الكبروسين غير المعالج ونماذج الكبروسين المعالجة باستخدام المناخل الجزيئية ($5A^{\circ}$) عند درجات حرارية مختلفة .

Treating Samples	Olefins (Wt.%)	Aromatic (Wt.%)	n-paraffins (Wt.%)	Refractive Index	Density (gm/cm ³)
Untreated kerosene	0.211	12.92	17.8	1.438557	0.797
400°C	1.823	16.83	20.41	1.441559	0.695
500°C	4.752	19.18	35.40	1.441660	0.692
550°C	6.130	20.30	26.80	1.442601	0.775
600°C	7.914	17.87	22.80	1.449606	0.789

يتضح من الجدول في اعلاه ان نسبة المركبات غير المشبعة (الاوليفينات) في الكبروسين المعالج ازدادت تدريجيا بارتفاع درجة حرارة المعالجة حتى وصلت الى (7.914%) عند درجة حرارة (600)°م بعدما كانت (0.211%) دلالة على حصول عمليتي تكسير وازالة هيدروجينية للبارافينات والنفثينات وكما موضح في الجدول (1). أما عند دراسة التحولات في نسبة المركبات الاروماتية فقد لوحظ بان اعلى زيادة في المحتوى الاروماتي كانت (20.30%) عند درجة حرارة (550)°م ، و(19.18%) عند درجة حرارة (500)°م في حين كانت نسبتها (12.92%) في الكبروسين غير المعالج بما يمكن ان نستنتج منه ان المناخل الجزيئية ($5A^{\circ}$) قادرة على عملية تكوين المركبات الاروماتية في احسن نسبتها عند هذا المدى من درجات الحرارة.

اما عند حساب نسبة البارافينات المستقيمة فقد وجد ان هناك زيادة في الحالات كافة وصلت الى اعلاها (35.40%) عند درجة حرارة (500)°م مقارنة بنسبتها في الكبروسين غير المعالج والتي كانت (17.81%) وهذا قد يعطي دليلا على ان هذا الحفاز قادر على فتح الحلقات النفثينية في هذه الدرجة الحرارية لتتحول الى بارافينات مستقيمة.

وقد درست قيم معامل الانكسار لانه يعطي دلالة على زيادة او نقصان المركبات النفثينية والاروماتية والاوليفينية⁽²⁾ فقد كانت هذه القيم متوافقة مع ما تم الحصول عليه من زيادة او نقصان في المركبات الاوليفينية والاروماتية ، وعلى العموم كان الغرض الرئيس من دراسة معامل الانكسار هو التأكد من النتائج الاخرى او اعطاء فكرة عنها.

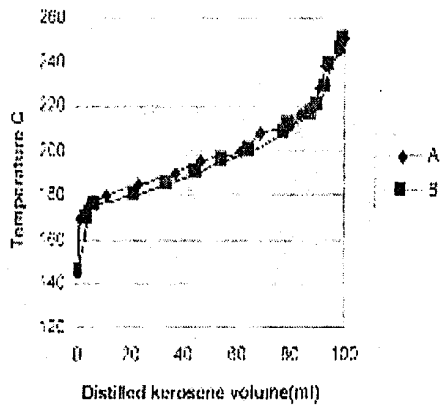
وعند دراسة الكثافة لنماذج الكيروسين المعاملة ومقارنتها بالكيروسين غير المعامل لوحظ ان هناك نقصاناً في قيم الكثافة في درجات الحرارة الواطئة ثم ارتفعت ارتفاعاً طفيفاً مع زيادة درجة الحرارة مما يدل على حصول عمليات تكسير للجزيئات في الدرجات الحرارية الواطئة (400 و 500)°م ثم حصول عملية بلمرة لعدد من الجزيئات في الدرجات الحرارية الاعلى (550 و 600)°م .

اما ما يتعلق بمنحنيات التقطير فمن خلال الاشكال المبينة (1 - 4) نلاحظ ان نماذج الكيروسن المعاملة عموماً قد حصل لها انخفاضاً بسيطاً في مدى درجات غليانها دلالة على حصول نقصان بسيط في الوزن الجزيئي لمكونات الكيروسين .

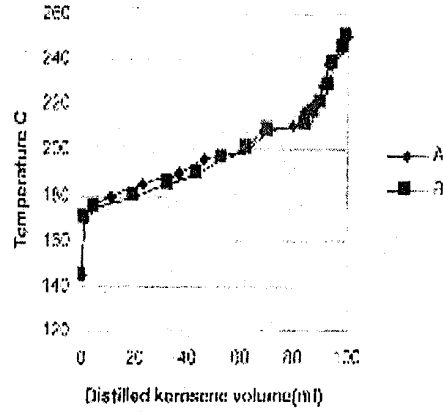
وعند قياس طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) اظهر الكيروسين المعالج عند درجة حرارة (400)°م تغييرات بسيطة في تركيب الكيروسين كان اهمها ظهور زيادة في قوة الامتصاص عند الطول الموجي (1377 cm^{-1}) الذي يعود لمجموعة المثيل

المرتبطة بذرة كاربون ($\text{C}-\text{CH}_3$) وهذا ما دلت عليه الزيادة في نسبة البارافينات المستقيمة دلالة على حصول عملية تكسير للجزيئات الكبيرة وكذلك زيادة في المحتوى الاروماتي وهذا واضح في الامتصاصات بين ($1460-1608 \text{ cm}^{-1}$) اما الكيروسين المعالج عند درجة حرارة (500)°م فقد اظهر حزمًا قوية ومتوسطة بين ($1464-1608 \text{ cm}^{-1}$) اكبر من الاصل دلالة على حصول زيادة في المركبات الاروماتية وكانت (19.18%) كذلك اظهر أن حزم امتصاص مط الاصرة ($\text{C}-\text{H}$) الاروماتية اعلى من (3000 cm^{-1}) فضلاً عن ظهور حزمة قوية عند (1377 cm^{-1}) لمجموعات المثيل المرتبطة بذرة كاربون . واعطى الكيروسين المعامل عند درجة حرارة (550)°م الحزم نفسها للنموذج المعامل عند درجة حرارة (500)°م مع حصول تغييرات يسيرة. اما الكيروسين المعالج بدرجة حرارة (600)°م فقد اظهر حزمة متوسطة واضحة عند التردد (1066 cm^{-1}) الذي يدل على حصول تعويض احادي على الحلقة الاروماتية وكذلك حزمة متوسطة عند التردد (1260 cm^{-1}) دلالة على حصول تعويضات ثنائية على الحلقة الاروماتية فضلاً عن حصول زيادة في شدة الامتصاص عند ردد (1650 cm^{-1}) الذي يعود للأصرة ($\text{C}=\text{C}$) الاوليفينية . ويمكن ملاحظة طيف الاشعة تحت الحمراء في الاشكال (5-9) .

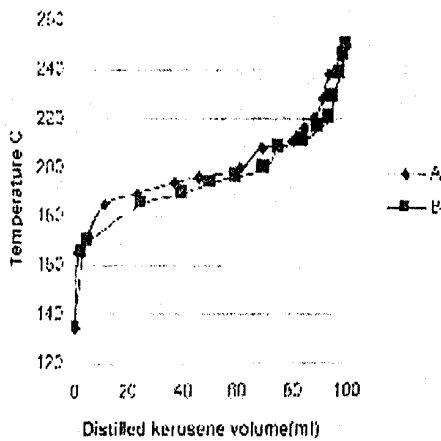
شكل (١) منحني التكثيف القياسي لكبروسين غير المعالج A والنموذج المعامل عند درجة حرارة 100 م B



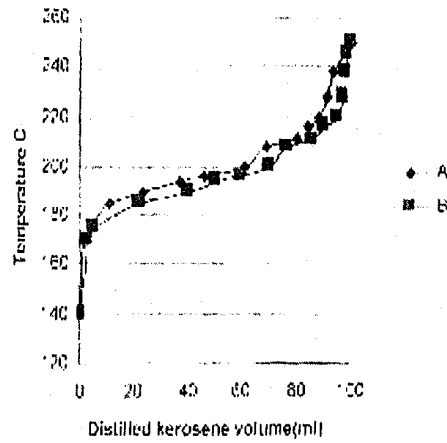
شكل (٢) منحني التكثيف القياسي لكبروسين غير المعالج A والنموذج المعامل عند درجة حرارة 100 م B

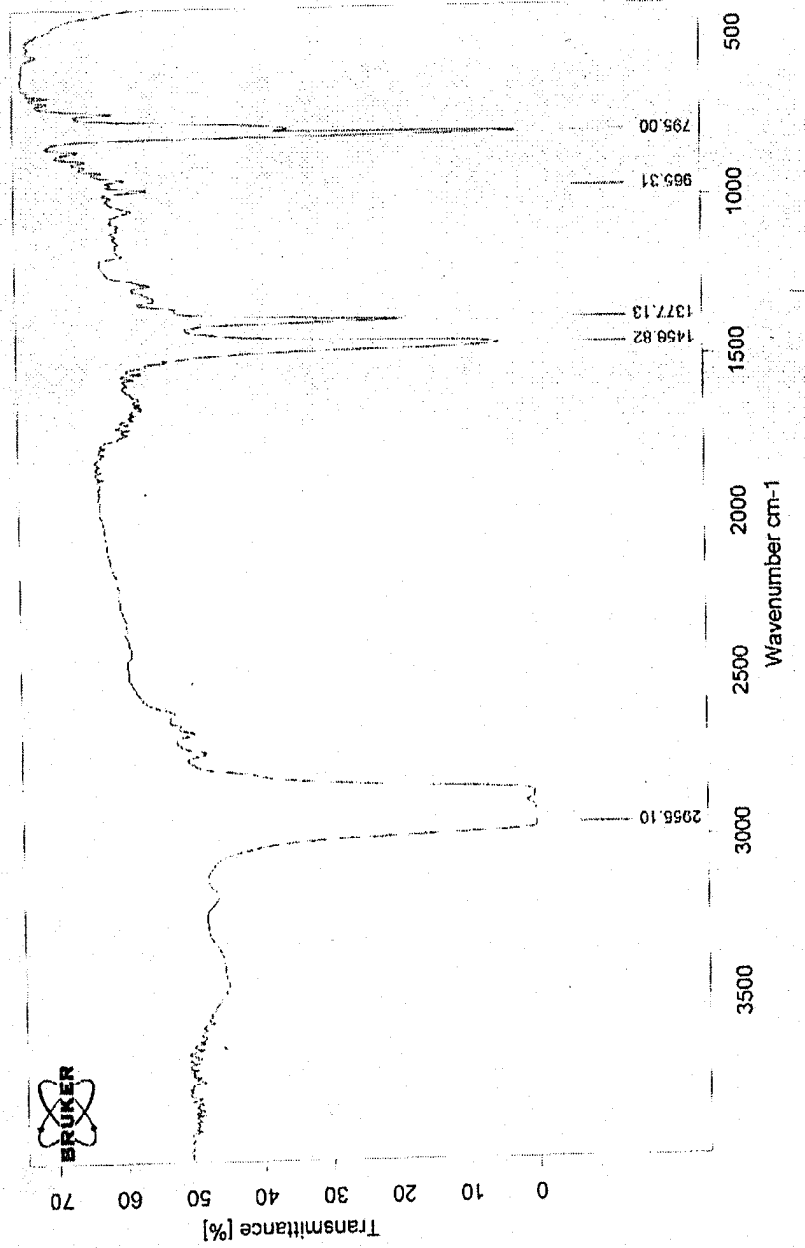


شكل (٣) منحني التكثيف القياسي لكبروسين غير المعالج A والنموذج المعامل عند درجة حرارة 100 م B

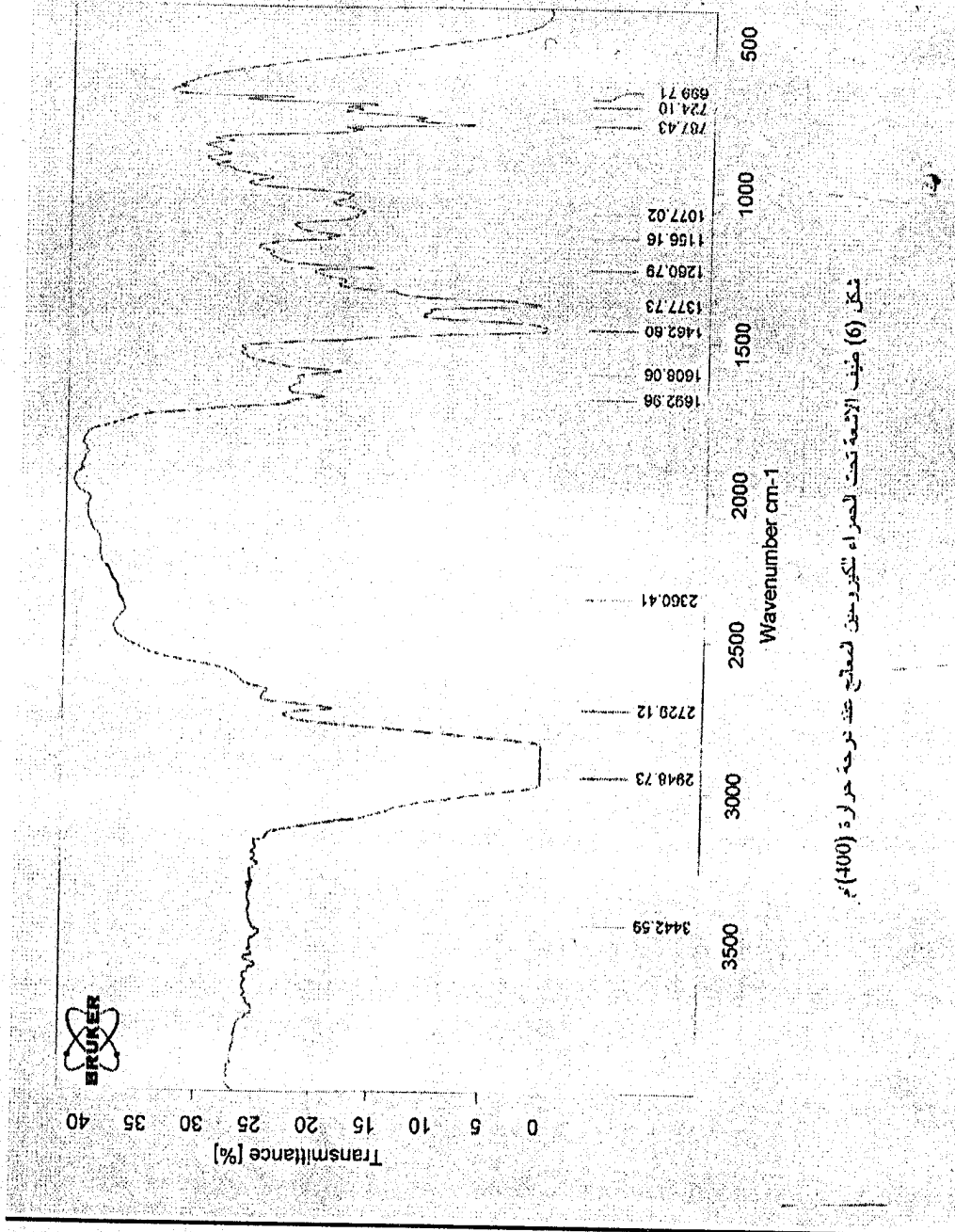


شكل (٤) منحني التكثيف القياسي لكبروسين غير المعالج A والنموذج المعامل عند درجة حرارة 100 م B

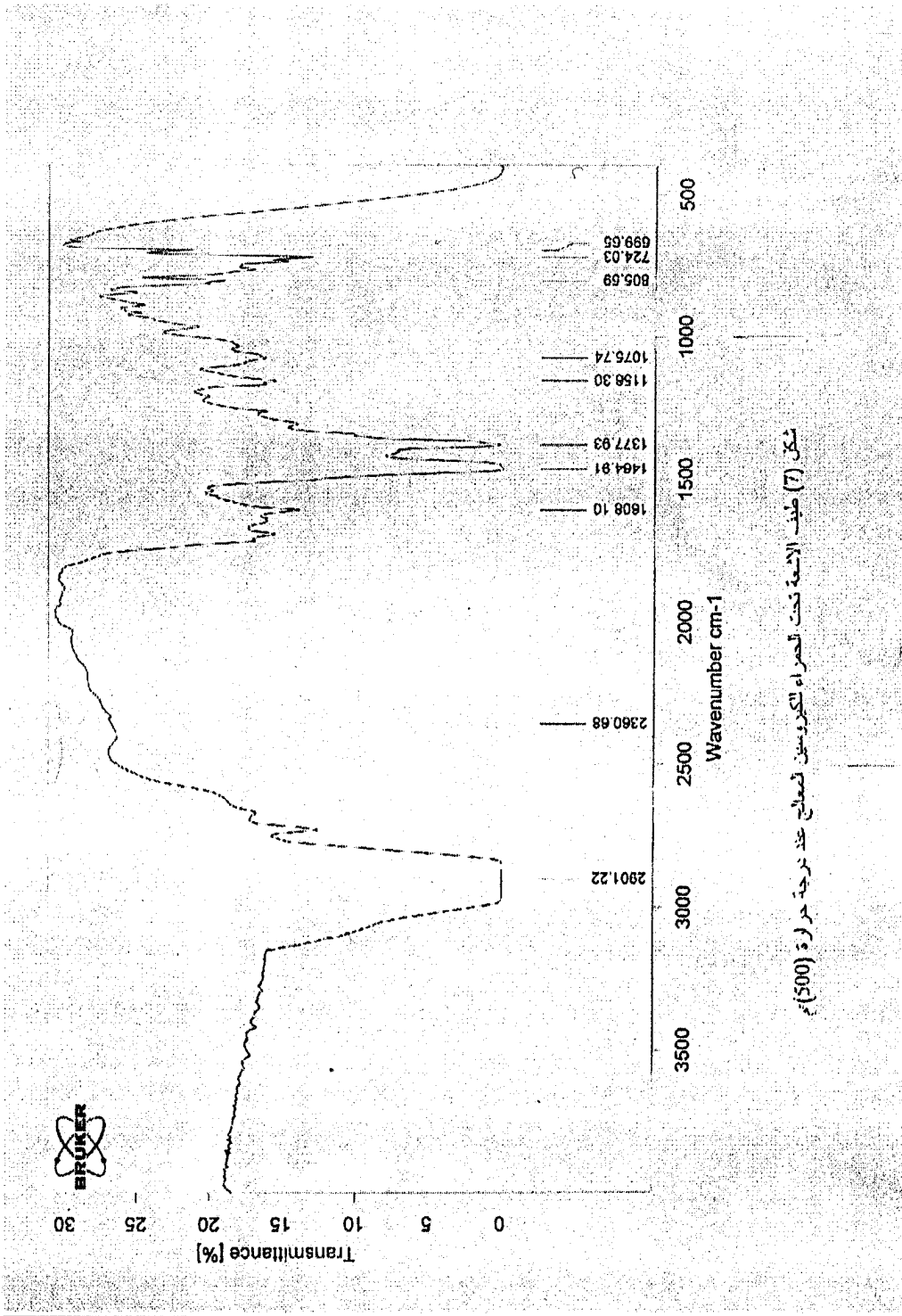


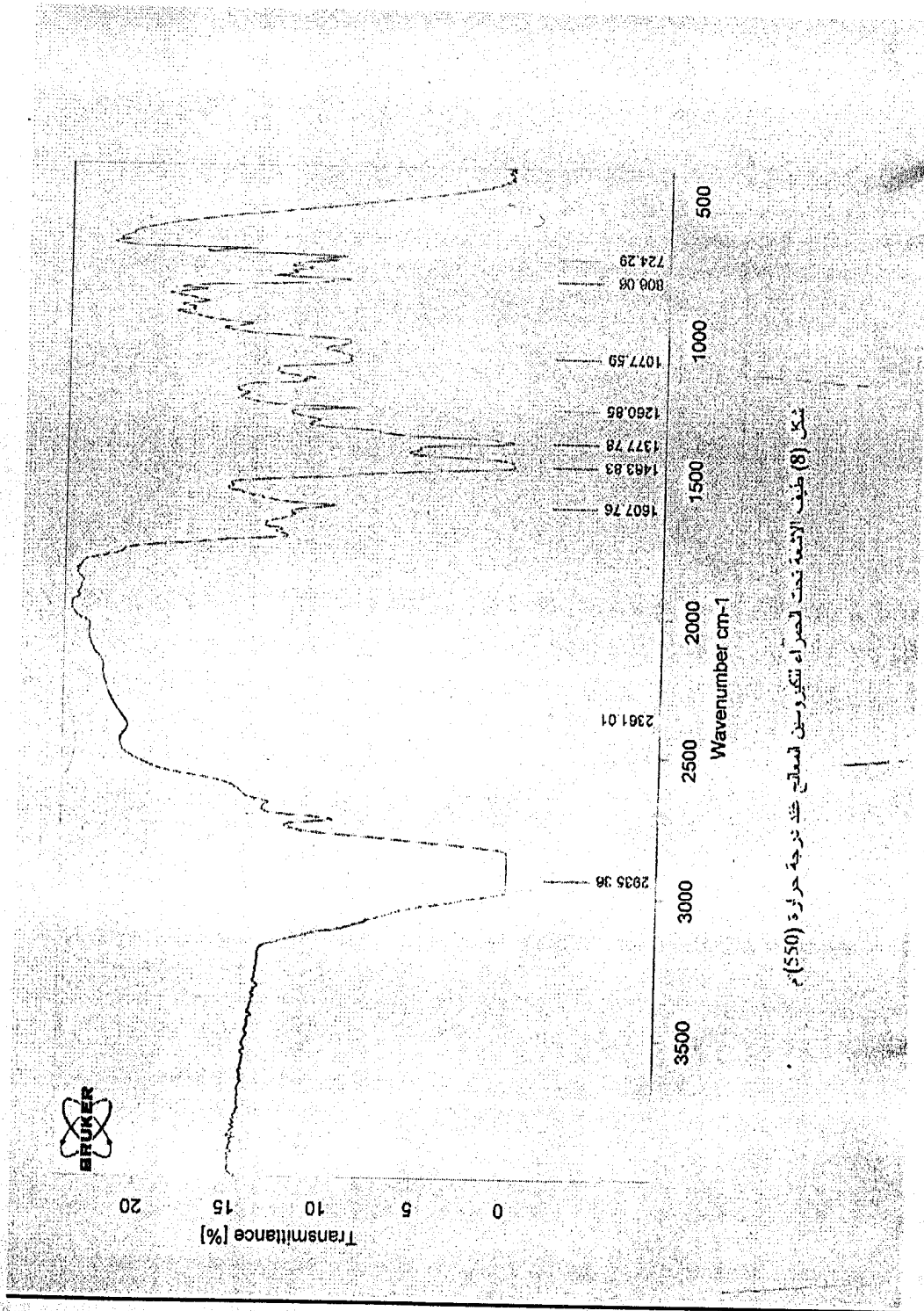


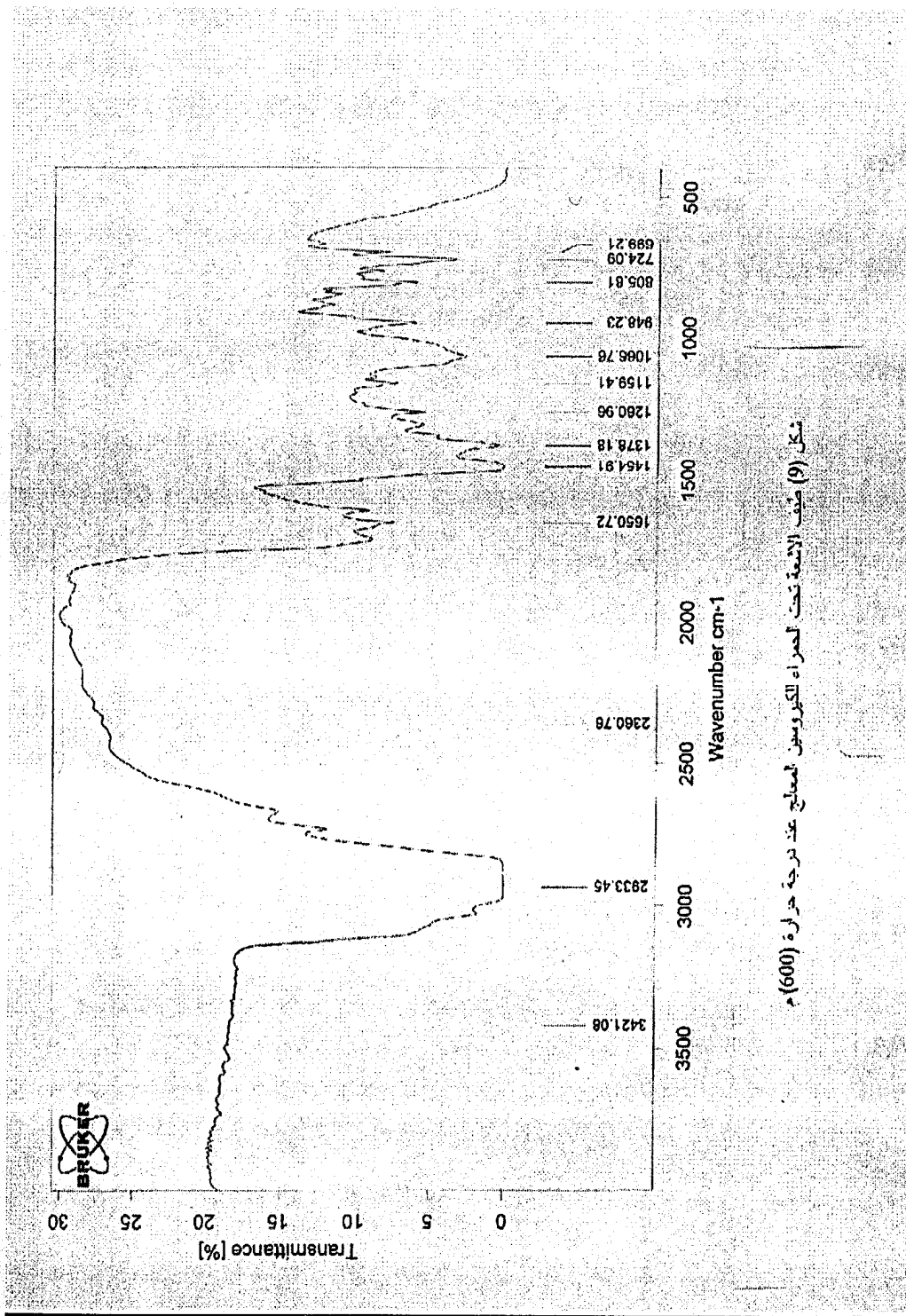
شكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للكروستين غير المعالج



شكراً (6) خيف الإثمة تحت الصراء تكبروسين لمعجع عند درجة حرارة (400)م







شكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء للكروماتين المعالج عند درجة حرارة (600) م

References:

1. Davis B.H., Catalysis Today, 53(3):443-516 (1999).
2. علي ل.ح. و الدبوني ع.ع. "النفط المنشأ والتركيب والتكنولوجيا"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، (1986).
3. Xiaochun X., et. al ,journal of Royal Society of Chemistry, 1:604-605 (2000).
4. Giuseppe B. ,” Materials Design for Catalytic Application”, Tipografia Maraschi Company, Melegnano- Italy, (1996).
5. Eibl S. ,et. al , Physical Chemistry and Chemical Physics, 2(11):2565-2573 (2000).
6. Timothy J. C. , et.al , Power Sources ,129(1):81-89 (2004).
7. Thannon A.A. , Ph.D. Thesis, College of Education, University of Mosul (2000).
8. Touvelle M.S. ,”Production of Naphtha and Light Olifens ,US. Patent No.0063082A1 .
9. Altaiy R.Y. , M.Sc. Thesis ,College of Education ,University of Mosul (2001).
10. Letzch W.S. “ Petrochemical Building Block from Heavy Oils “, Stone & Webster Engineering ,USA, (1999) .
11. Tagliabue M. ,et. al ,Petrochemical and Gas Processing ,43:145-149(2000).
12. Burger M. , et. al , Inter. Journal of Mass Transfer ,46:4403-4412(2002).
13. Lind K. , ,IKU Review, 33:7,(1985).