الفصل التاسع

تحلية المشتقات النفطية الخفيفة بالطرق الكيمياوية

كيمياء وميكانيكية التفاعل

١- وحدات المعالجة باستعمال حامض الكبريتيك والصودا الكاوية

وتستعمل للبنزين والنفط الأبيض حيث تعامل هذه المواد مع حامض الكبريتيك المركز والصودا الكاوية ذي تركيز 10-15%، وفي هذه الوحدة يتم التخلص من المواد الكبريتية المسماة المركبتانات (R.SH) ذات الرائحة الكريهة وتنخفض بذلك النسبة الكلية للكبريت.

وتتم التفاعلات حسب المعادلات الاتية:

$$R.SH + H_2SO_4 \rightarrow R.S.SO_3.H + H_2O$$

Mercopto Sulphonate

$$R.S.SO_3.H + NaOH \rightarrow R.S.SO_3.Na + H_2O$$

Sodium Sulphonate

$$H_2SO_4\ (extra) + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

ولكن لهذه الطريقة مساوئ أهمها:

أ) تكوين راسب (Sludge) من سلفونات الصوديوم التي يجب حرقها للتخلص منها، مما يسبب تلوث للبيئة.

ب) تآكل الانابيب المستعملة في الوحدة.

ج) بقاء نسبة ليست بالقليلة في البنزين المعالج او النفط الأبيض.

٢- وحدة معاملة البنزين بكلوريد النحاس $CuCl_2$

وهي تجري حسب طريقة لند (LIND PROCESS) حيث يتم في هذه الوحدة معاملة النفثا الخفيفة (بنزين ذو عدد اوكتاني حوالي 65) مع محلول الصودا الكاوية للتخلص من كبريتيد الهيدروجين وبعض المركبات المركبتانية الخفيفة ومن ثم التعامل مع كلوريد النحاس وبوجود الهواء (الاوكسجين) وذلك لتحويل المواد المركبتانية الى مواد تدعى الكبريتيدات الثنائية R.S.S.R DISULPHIDE وحسب المعادلات الاتية:

$$4RSH + 2CuCl_2 \rightarrow RSSR + 2CuSR + 4HCl$$

مذاب في البنزين

$$2CuSR + 2CuCl_2 \rightarrow 4CuCl + RSSR$$
$$CuCl + RSH \rightarrow CuSR + HCl$$

اما إعادة الفعالية لكلوريد النحاس التي تتم ضمن التفاعل فتتم حسب المعادلة الاتية:

$$CuCl + HCl + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow CuCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$$

ومن ثم يمرر البنزين المعالج على مجففة ملحية لتخليصه من الصودا والماء ثم الى الخزانات المخصصة لخزنه.

ولهذه الوحدة مساوئ أهمها:

أ) قلة كفاءة إزالة المواد المركبتانية.

ب) التآكل Corrosion والتعرية Erosion في أسفل برج التعامل نتيجة لتولد حامض الهيدروكلوريك.

ج) تبقى الكبريتيدات الثنائية في البنزين المعالج.

د) المادة المغذية (البنزين) يجب ان تكون خالية من H_2S لان وجوده يؤدي الى عرقلة عملية التحلية لحدوث تفاعلات جانبية مكونة الكبريت وكبريتيد النحاس.

ملاحظة:

١- التفاعل لإعادة الفعالية لكلوريد النحاس المذكور في المعادلة أعلاه لن يتم الا بوجود حامض الهيدروكلوريك HCl وفي حالة غياب هذا الحامض نتيجة تفاعله مع المركبات القاعدية الموجودة في المادة المغذية يكون التفاعل كالاتي:

$$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuCl_2 + CuO$$

غير فاعل (INACTIVE)

٢- اختبار الدكتور للمنتوج بعد التعامل سالب أي يحتوي على المركبات المركبتانية بكمية قليلة كما مبين في الجدول (9-1).

MAXIMUM MERCAPTAN SULFUR FOR NEGATIVE DOCTOR TEST	
Methyl Mercaptan, PPM Sulfur	0.0020
Ethyl	0.0006
Propyl	0.0009
i-Butyl	0.0004
i-Amyl	0.0003
n-Heptyl	0.0001
Thiophenol (benzyl mercaptan)	0.0020

جدول (1-9) محتوى المركبتانات في البنزين بعد المعاملة بكلوريد النحاس

٣- يتكون الماء نتيجة للتفاعلات أعلاه وكما هو معلوم ان كلوريدات النحاس تذوب بالماء لذا يلزم بالطريقة أعلاه التخلص من الماء الزائد. وتتوقف كمية الماء على كمية المركبات المركبتانية الموجودة في المادة المغذية ونسبة ازالتها. كما ان وجود الماء بكميات قليلة ضروري جداً لاستمرارية التفاعل. لذا يتطلب لمشغل هذه الوحدات التوفيق بين هذه المتناقضات (WAFER BALANCE).

٣- التحلية بطريقة الدكتور DOCTOR SWEETENING

في هذه الوحدة يستعمل محلول الدكتور (صوديوم بلمبايت أو أوكسيد الرصاص في محلول الصودا الكاوية). ويمزج هذا المحلول مع المادة المغذية (بنزين او نفط ابيض) الحاوية على المواد الكبريتية (المركبتان) وتضاف كمية قليلة من الكبريت الحر ومن ثم يمرر المزيج الى برج الاستخلاص المحتوي على خلاطة لزيادة كفاءة الاستخلاص ولإتمام التفاعلات الكيمياوية وبالنتيجة نحصل على:

أ) مادة نفطية خالية من المواد المركبتانية حيث تتحول الى كبريتيدات ثنائية (RSSR) تبقى ذائبة في المادة الناتجة PRODUCT وتبقى النسبة الكلية للكبريت ثابتة.

ب) محلول الدكتور الذي يعاد استعماله مرة أخرى.

اما التفاعلات الكيميائية باستعمال أوكسيد الرصاص تكون بالشكل الآتي:

$$2R.SH + PbO \rightarrow Pb(SR)_2 + H_2O$$

مذاب في البنزين

$$Pb(SR)_2 + S \rightarrow PbS + RSSR$$

غير مذاب

وتعاد حيوية المحلول REGENERATION باستعمال درجات حرارة عالية مع الاوكسجين (هواء) وحسب المعادلة الآتية:

$$2PbS + 2NaOH + O_2 \rightarrow 2PbO + Na_2S_2O_3 + H_2O$$

اما التفاعلات الكيمياوية عند استعمال بلمبايت الصوديوم فهي كالآتي:

$$2RSH + Na_2PbO_2 \rightarrow Pb(SR)_2 + 2NaOH$$
$$Pb(SR)_2 + mS \rightarrow RSSR + RSR + 2PbS$$
$$Pb(SR) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow RSSR + PbO$$

اما مساوئ طريقة الدكتور فهي:

١- طريقة معقدة وقد تحدث تفاعلات جانبية متعددة ينتج عنها مركبات ضارة مثل البولي (RSR) وكبريتات الصوديوم (Na_2SO_4).
٢- استهلاك كميات كبيرة من أوكسيد الرصاص والكبريت ومحلول الصودا الكاوية.
٣- يجب إضافة الكبريت بكميات معقولة لتجنب تكوين $Pb(SR)_2$ الذي يبقى مذاباً في البنزين المعالج.
٤- تجنب إضافة كميات كبيرة من الكبريت (أي فائضة) لانها تبقى غير متفاعلة ومذابة في البنزين المعالج وتؤدي بالتالي الى ظاهرة التآكل.
٥- المادة المغذية يجب ان تكون خالية من (H2S) لان وجوده يؤدي الى تكوين كبريتيد الرصاص (PbS) بكميات إضافية مما يعرقل عملية الاستعادة لمحلول الدكتور.

٤- طريقة بندر BENDER PROCESS

وهي تحديث لطريقة الدكتور حيث يكون فيها أوكسيد الرصاص محمولاً على اجسام صلبة والتفاعلات الكيمياوية كما هي الحال في طريقة الدكتور.

ويلاحظ ان هذه الوحدات قديمة ولا تستعمل حالياً على نطاق واسع اذ حل محلها طرق حديثة منها وحدات الهدرجة او وحدات الميروكس.

٥- وحدات الميروكس MEROX UNITS

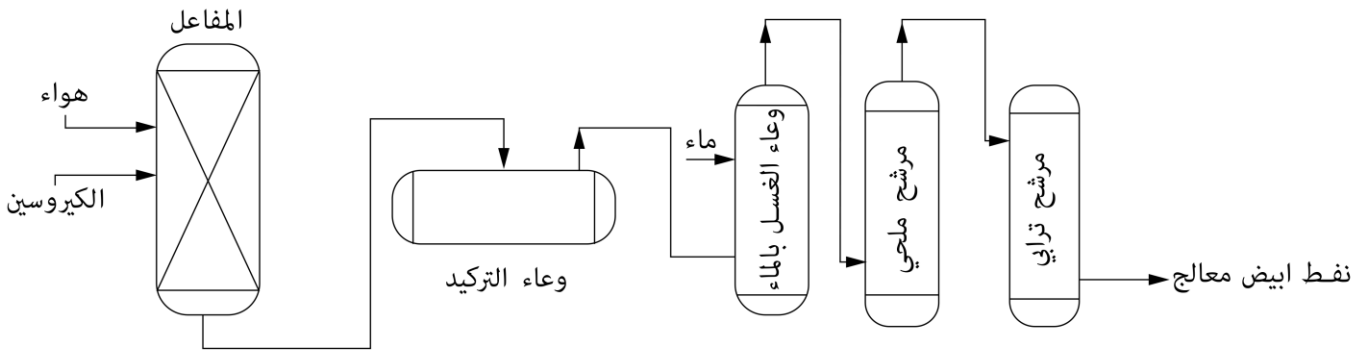
وهذه الوحدات على نوعين، فهي أما ذات مرحلة واحدة تجري فيها عملية التحلية فقط، او ذات مرحلتين تجري فيها عمليتا الاستخلاص والتحلية معاً. وتستعمل وحدات الميروكس ذات المرحلة الواحدة في تحلية مشتقات النفط الأبيض ووقود الطائرات. اما وحدات الميروكس ذات المرحلتين فتستعمل في تحلية الكازولين والمشتقات التي درجة تحلياتها اقل مثل الغاز السائل. وتستخدم املاح الكوبلت او الفاناديوم كعامل مساعد في هذه الوحدات. ويمكن تلخيص الهدف من استخدام وحدات الميروكس بما يلي:

أ- التخلص من غاز كبريتيد الهيدروجين H2S.

ب- تحويل المركبات المركبتانية RSH الى كبريتيدات ثنائية RSSR.

ج- تستعمل وحدات الميروكس في بعض الأحيان لإزالة الكبريت باستخدام عامل مساعد معين يكون اما مذاباً في محلول الصودا الكاوية أو محمولاً على أجسام صلبة (فرشة ثابتة) وبوجود الهواء، ويعاد تنشيط مثل هذا العامل المساعد بطرق خاصة.

أولاً-التحلية في وحدات الميروكس بطريقة المرحلة الواحدة وتجري هذه العملية حسب المخطط المبين ادناه:



شكل (1-9) مخطط لوحدات الميروكس ذات المرحلة الواحدة.

اما التفاعلات الكيمياوية لعملية التحويل فتكون كالاتي:

$$RSH + \frac{1}{4}O_2 \xrightarrow{NaOH} \frac{1}{2}R.S.S.R + \frac{1}{2}H_2O$$

وندرج ادناه مواصفات النفط الأبيض كمادة تغذية:

Kerosine source	
°API at 15.6 °C	48.5
Total sulfur wt.%	0.226
Mercaptan sulfur wt.%	0.0303-0.050 (300-500 PPM)
Aromatics vol.%	18-48
Olefines vol.%	0.72
Smoke point	25
Color (Saybolt)	+30
Doctor test	Very positive
Corrosion	Neg.
Gum	Nil.
Flash point (ABEL) °C	38.3

ASTM °C	
IBP	151
50%	177
90%	232
EP	290

جدول (2-9) مواصفات المادة المغذية (النفط الأبيض) لوحدة الميروكس

المادة الناتجة بعد المعالجة PRODUCT وتكون بالمواصفات الاتية:

١) اختبار الدكتور سالب.

٢) نسبة المواد المركبتانية وزناً تساوي 10 جزء بالمليون. علماً ان العملية تبدأ بـ 300 وتنتهي بـ 10 جزء بالمليون.

٣) يتحسن اللون ويبقى ثابتاً عند الخزن لمدة طويلة.

وندرج ادناه كمية محلول الصودا الكاوية (.%Wt) لإزالة المركبتانات الخفيفة:

MERCAPTAN SULPHUR IN FEED	100 PPM,	1000 PPM
MERCAPTAN SULPHUR IN PRODUCT	2 PPM	PPM
NaOH REQUIRED lb/lb R-SH, S		
ONE PERFECT STAGE OF MIXING	615,	6000
TWO PERFECT STAGE OF MIXING	27,	92

ثانياً-التحلية بطريقة المرحلتين:

أ- الاستخلاص EXTRACTION باستعمال محلول الصودا الكاوية ومن ثم

ب- التحلية SWEETNING أي تحويل المركبتان NaSR الى كبريتيدات ثنائية R.S.S.R.

أ- عملية الاستخلاص تتم للمواد النفطية الاتية الشكل (2-9) أ.

١- النفط الأبيض

٢- وقود الطائرات

٣- الكازولين

٤- الغاز السائل

ويتم استخلاص المواد المركبتانية باستعمال محلول الصودا الكاوية ويتم التفاعل حسب المعادلة الاتية:

$$R.SH + NaOH \rightarrow NaSR + H_2O \ (1)$$

في المنتوج النفطي OIL محلول مائي AQUEOUS

وهذا التفاعل عكسي ولجعله يسير باتجاه واحد نحو اليمين لاستخلاص المركبتان يجب ان تكون:

أ- درجة الحرارة واطئة.

ب- المركبتانات ذات اوزان جزيئية واطئة.

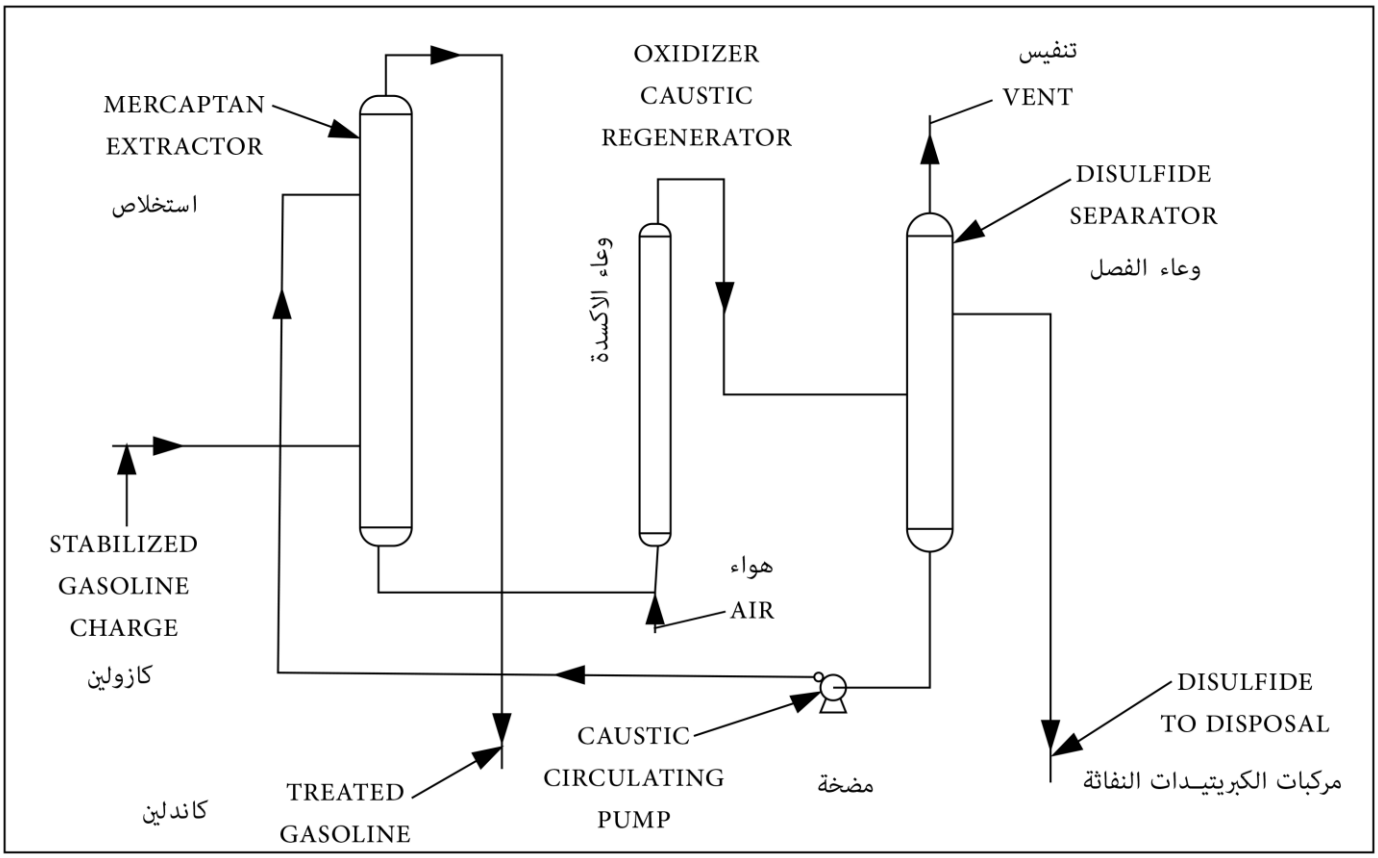
ج- التراكيز عالية لمحلول الصودا الكاوية.

ب- عملية التحلية

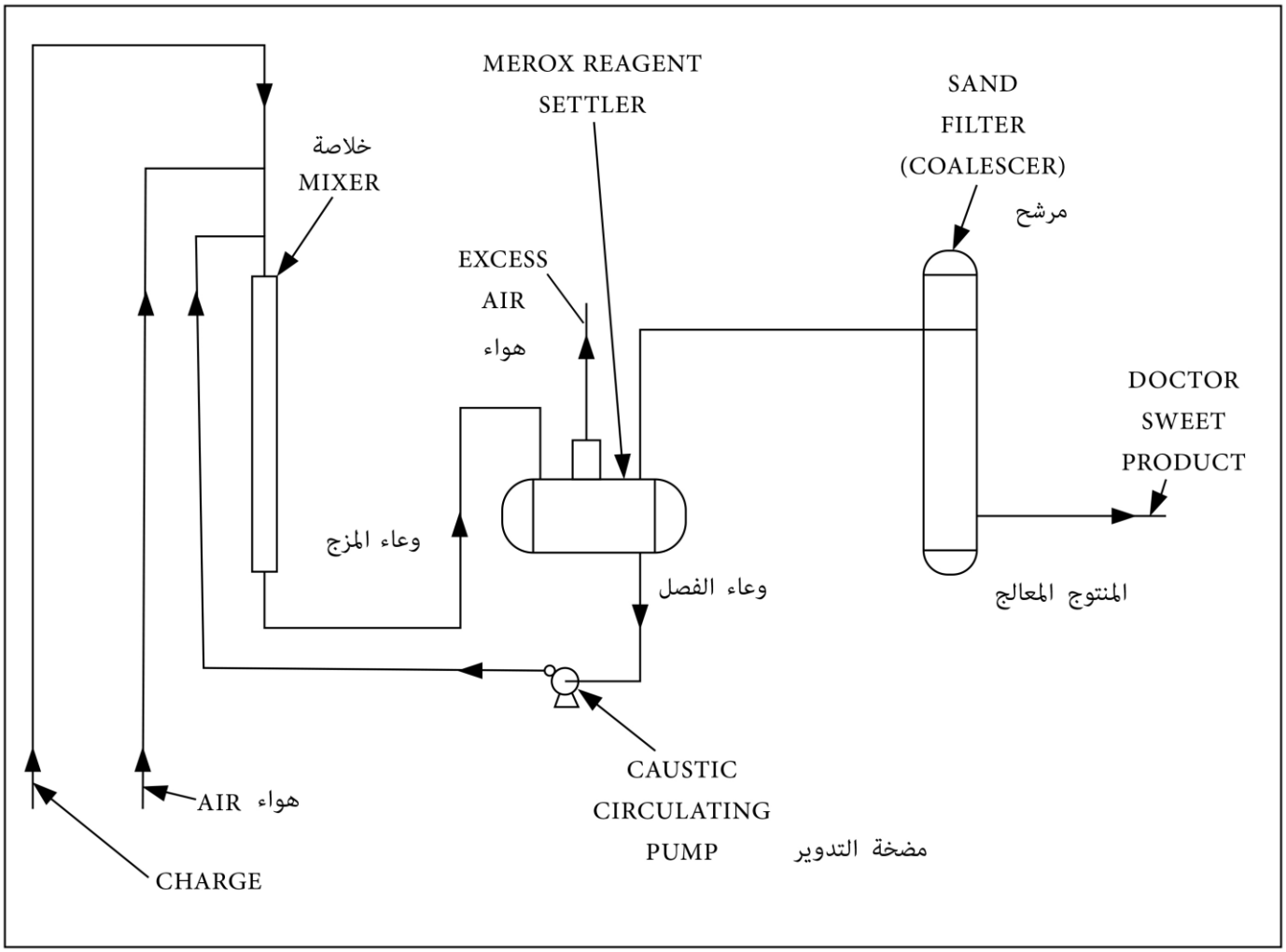
تتم العملية بوجود العامل المساعد والهواء وفي المفاعل تتحول مركبات مركبتانات الصوديوم (المعادلة 1) الى كبريتيدات ثنائية في الدرجات الحرارية الاعتيادية.

$$NaSR + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow \frac{1}{2}RSSR. + NaOH$$

وهكذا يعاد استعمال محلول الصودا الكاوية مرة أخرى. وان مركبات الكبريتيدات الثنائية تبقى مذابة في المنتوج المعالج وتبقى كمية الكبريت ثابتة.



أ – عملية الاستخلاص



ب – عملية الاستخلاص

عملية التحلية

شكل (2-9) مخطط لوحدات الميروكس ذات المرحلتين

المنتوج المعالج:

ويمتاز المنتوج المعالج الفحوص الآتية:

١) فحص الدكتور سالب (راجع الجدول (9-1)).

٢) فحص التآكل: بواسطة شريط النحاس للبنزين ووقود الطائرات النفاثة.

COPPER STRIP CORROSION TEST

وكما يلي

GASOLINE: 3 HOURS AT 122 °F, MEETS, NO.1. STRIP

JETFUEL: 2 HOURS AT 212 °F, MEETS, NO1.1 STRIP

ملاحظة:

١) الميروكس – مركب عضوي لعنصر الفاناديوم الفلزي.
٢) التفاعلات في وحدات الميروكس تتم في الطور السائل QUEOUS PHASE للمواد المتفاعلة على عكس الطرق السالفة الذكر.
٣) العامل المساعد لا يذوب في المواد الهيدروكربونية المعالجة.

ملاحظة عامة:

أن المواد الهيدروكربونية المعالجة في جميع الوحدات الكيمياوية السالفة الذكر تحتوي على مواد غير مركبتانية NON-MERCAPTANS، وكميتها في مادة هيدروكربونية تتوقف على نوعية النفط الخام ومدى درجة الغليان BOILING RANGE وطرق التصفية التي استعملت لأنتاج هذه المواد الهيدروكربونية (البنزين – النفط الأبيض – وقود الطائرات – الغاز السائل) وأن وجودها بكميات قليلة له اضرار كثيرة ومشاكل تشغيلية. وحجم الاضرار والمشاكل يتوقف على نوعية العملية الإنتاجية PROCESS التي تتم فيها التحلية.

اما هذه المواد فهي:

SULPHUR ELEMENT	**كبريت معدني**
NAPHTHENIC ACID	**حوامض نفثينية**
BASIC NITROGEN COMPOUND	**مركبات نتروجينيه قاعدية**
NON-MERCAPTAN SULPHUR	**كبريت غير مركبتاني**
SURFACTANT – NATURAL AND ADDED	
HYDROGEN SULPHIDE	**كبريتيد الهيدروجين**
PHENOLIC HOMOLOGS	**الفينولات**
WATER	**الماء**
COPPER COMPOUNDS AND OTHERS	**مركبات النحاس وغيرها**