العامل المساعد المستخدم في عملية ميروكس لاستخلاص وتحلية المركبات النفطية

THE CATALYST USED IN MEROX OPERATION FOR EXTRACTION AND SWEETENING OF ETROLEUM COMPONENTS

نضال وديع الدرزي و فردوس عبد الغني ماشطة

الجامعة التكنلوجية، قسم العلوم التطبيقية، وزارة العلوم والتكنلوجيا.

الخلاصة:

تستخدم عملية ميروكس لأكسدة المركبتانات الى الداي سلفايد من المقاطع النفطية بأستخدام الهواء بوجود محلول قاعدي والعامل المساعد.

في هذا البحث، تم أستعراض لمميزات عملية ميروكس والتفاعلات الكيمياوية التي تحدث خلال العملية والمواصفات النوعية للنواتج .تم تشخيص العامل المساعد المستخدم في عملية ميروكس لأستخلاص وتحلية المركبات النفطية بواسط طرق تحليل جهاز الأشعة فوق البنفسجية UV spectroscopy , جهاز تحليل العناصر CHNOS, جهاز الأمتصاص الذري Atomic absorption spectroscopy وجهاز التحليل الحراري Thermal analyzer. وتم التأكد من مكونات العامل المساعد بأنه مركب (كوبالت فثالوسيانين) .

المقدمة:

إن عملية ميروكس عملية حفازية فعالة وأقتصادية. وتستخدم في المعالجة الكيمياوية للمقطرات النفطية لأزالة الكبريت الموجودعلى شكل مركبتانات بطريقة Merox Extraction أو بتحويل كبريت المركبتانات مباشرة إلى مركبات الداي سلفايد بطريقة Merox Sweetening ، وتستخدم هذه العملية في الطور السائل لمعالجة الغازات النفطية المسيلة (LPG), سوائل الغاز الطبيعي (NGL), النفثا, الكازولين, الكيروسين , وقود الطائرات وزيوت التسخين .

في عملية ميروكس يتم أستخلاص وتحول المركبتانات في مصافي أعتيادية تح ت ضغط وحرارة أعتيادية. تكون العملية على أساس قابلية العامل المساعد "ميروكس" على تحفيز عملية أكسدة المركبتانات إلى الداي سلفايد في محيط قاعدي بأستخدام الهواء كمصدر للأوكسجين .

ومقارنة مع بقية طرق المعالجة فأن عملية ميروكس ذات فعالية وانتقائية عالية في عملية الأستخلاص والتحلية لمعالجة مختلف المقاطع النفطية وهي مقبولة بصورة واسعة وموثوق بها في الصناعة النفطية, وهنالك الكثير من الوحدات قد تم تشييدها منذ سنة 1995 وتم ترخيص أكثر من 1500 وحدة. ولاتتطلب العملية أستخدام مواد أو سبئك خاصة وبهذا ستكون قليلة الكلفة وغير مسببة للتآكل [1] .

إن عملية ميروكس تؤكد على الفعالية العالية للعامل المساعد وذلك بأستخدام طبقة ثابتة من العامل المساعد بمساحة سطحية عالية ليؤكد إتصال المادة المغذية المتفاعلة مع العامل المساعد لتحويل المركبتانات بصورة تامة. إن تكنولوجيا العملية ليست مصممة على المزج الميكانيكي.

كيمياء عملية ميروكس

إن عملية ميروكس في جميع تطبيقاتها تكون على أساس قابلية العامل المساعد في تسريع عملية أكسدة المركبتانات إلى الداي سلفايد تحت الضغط الجوي ودرجة حرارة الغرفة أو أعلى قليلا. يجهز الأوكسجين من المحيط الخارجي ويكون التفاعل فقط في محيط قاعدي [2] .

من الممكن كتابة التفاعل الأساس بالشكل التالي:

$$4\,RSH + O_2 \xrightarrow[\text{Alkaline}]{\text{Merox catalyst}} 2\,RSSR + 2\,H_2O \qquad (1)$$

حيث إن R سلسلة هيدروكاربونية من الممكن أن تكون بشكل مستقيم , متفرع , حلقي , مشبعة أو غير مشبعة .

إن أكسدة المركبتانات تكون بطيئة وتحدث عندما يتعرض المقطع النفطي الحاوي على مركبتانات الى أوكسجين الهواء الجوي .

إن العامل المساعد ميروكس يساعد على تسريع هذا التفاعل بأتجاه إنتاج الداي سافايد وبهذا فأن استعمال العامل المساعد ميروكس سيؤدي إلى تقليل التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها.

في عملية الأستخلاص (Merox Extraction) حيث إن المركبتانات في المادة الأولية تكون على شكل غازات أو سوائل ذائبة جداً في محلول الصودا الكاوية كمذيب[3], وبذلك فأن أكسدة المركبتانات تكون خارج محيط الأستخلاص. ولهذا فأن خطوة أستخلاص المركبتانات تتبعها عملية أكسدة المركبتانات المستخلصة. ويمكن توضيح هذه الخطوات بما يلي :

$$RSH + NaOH \longrightarrow NaSR + H_2O \quad (2)$$

oil phase aqueous phase Aqueous phase

$$4NaSR + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Merox catalyst}} 4NaO + 2RSSR \quad (3)$$

Aqueous phase Aqueous phase Oil phase

وبموجب خطوات التفاعل هذه فأن ناتج التفاعل له محتوى كبريتي أقل من المادة الأولية نتيجة كمية المركبتانات المستخلصة والمزالة من المنتوج .

في حالة التحلية (Merox Sweetening) فأن أنواع المركبتانات في المادة الأولية يكون من الصعوبة أستخلاصها , فأن عملية التحلية تنجز في آن واحد بوجود العامل المساعد وأوكسجين الهواء في محيط قاعدي. وفي دراسة لشركة UOP [1] وضحت بأن المركبتانات أو على الأقل مجموعة الثايول (SH) تنتقل أولاً إلى المحيط القاعدي (شكل رقم 1) وترتبط هذه المجموعة مع العامل المساعد. كما إن وجود الأوكسجين في آن واحد يؤدي إلى أكسدة المعقد (مركبتان–عامل مساعد) المتكون لينتج جزيئة الداي سلفايد والماء [4]. إن هذا التفاعل يكون في محيط زيتي ومن الممكن كتابته :

$$4RSH + O_2 \xrightarrow[\text{Alkaline}]{\text{Merox catalyst}} 2RSSR + 2H_2O \quad (4)$$

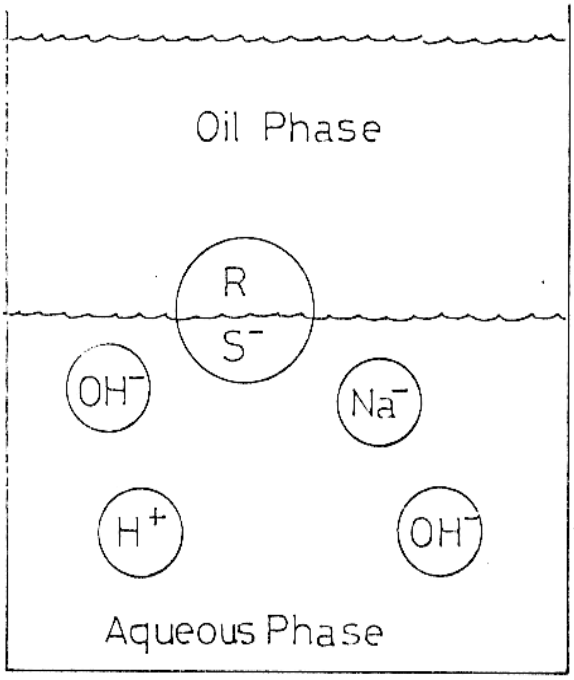
oil phase oil phase

$$2RSR + 2RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O \quad (5)$$

oil phase oil phase

إن المعادلة (5) تشير إلى احتمال وجود نوعين مختلفين من مركبات المركبتانات في التفاعل. إن المقاطع النفطية لها مزيج من المركبتانات , ولهذا فمن الممكن أن يكون لسلسلة R عدد من ذرات الكربون تتناسب مع درجة غليان المادة الهيدروكربونية الأولية[3].

إن عملية ميروكس حفازية, ولهذا فأنه من المؤكد ان هناك أستهلاك للعامل المساعد والصودا الكاوية. إن استهلاك العامل المساعد الفعلي يكون قليل وهذا ما أثبتته التجارب العملية. إن استهلاك العامل المساعد يكون بسبب التسمم من قبل مركبات محدودة أو بسبب أستخدام الصودا الكاوية غير النقية أو المخففة, ولهذا فأن استخدام الصودا الكاوية النقية والمحضرة حديثاً يحافظ على تركيز الصودا الكاوية.



شكل (1)

المركبتايد على السطح.

المواصفات النوعية لناتج عملية ميروكس

إن المواصفة النوعة الوحيدة المتغيرة للمقاطع النفطية نتيجة المعاملة بعملية ميروكس هو محتوى كبريت المركبتانات لأن عملية ميروكس ليس لها تأثير على الخواص الأخرى للمواد الأولية المعاملة. وبصورة عامة فأن عملية ميروكس تستخدم لتقليل محتوى كبريت المركبتانات وبهذا يقل محتوى الكبريت عندما تطبق العملية على الغازات والسوائل الخفيفة في عملية الأستخلاص. وعند أستخدام المواد الأولية الأثقل التي تتطلب أستخدام عملية التحلية, فأن المواصفة الوحيدة المطلوبة هي محتوى كبريت المركبتانات (في بعض الأحيان يتطلب فحص الدكتور) ولا يتغير محتوى الكبريت الكلي للمقاطع النفطية المعاملة وغير المعاملة في عملية التحلية.

إن المنتوج المعامل بالميروكس ممكن أن يكون منتوج نهائي يرسل الى الخزن بدون أي عملية أضافية أو أن يكون منتوج وسطي يتطلب أما مزج Blending وصولاً إلى المنتوج النهائي أو عمليات أضافية لعمل منتوجات أخرى

النتائج والمناقشة

تشخيص العامل المساعد المستخدم في عملية ميروكس

العامل المساعد المستخدم في عملية ميروكس المستورد من شركة UOP سائل مجهول التركيب الكيمياوي. المعلومات التي تم توفيرها من قبل الشركة هي:

درجة الحموضية = 6

الكثافة : 1,16 غم/سم

اللون : أخضر غامق

تم إجراء الفحوصات اللازمة لمعرفة مكونات العامل المساعد الكيميائية بأستخدام الأجهزة التالية:

1. جهاز الأشعة فوق البنفسجية نوع Cintra 5 GBS .
2. جهاز تحليل العناصر CHNOS (Carlo Erba).
3. جهاز الأمتصاص الذري Schimatzu.
4. جهاز التحليل الحراري Stanton 760.

1- التشخيص بأستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية

شكل رقم (2) يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية للعامل المساعد ميروكس. كما موضح من الشكل هناك حزمة شديدة حادة من الموقع 670 نانوميتر وهناك حزمتان أقل شدة في الموقعين 590 و 330 نانوميتر. لقد أظهرت البحوث على مركبات الزنك فثالوسيانين بأن لون الناتج يعتمد اعتماداً كبيراً على تجمعات جزيئات المركب [3]. وأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب حزمتان من الموقع 667 والموقع 630 نانوميتر. وقد أع زي إلى الحزمة في الموق.ع 667 نانوميتر الى المركب أحادي الجزيئة , في حين أن الحزمة في الموقع 630 نانوميتر تعود إلى الجزيئات المتجمعة [4]. وقد وجد من خلال التشخيص لبعض صبغات فثالوسيانين بأن جزيئات الصبغة تتجمع بصورة شديدة في المحاليل المائية وإن أعلى أمتصاص لأحادي الجزيئة في الموقع 660-670 نانوميتر في

حين ان الأمتصاص لثنائي الجزيئة في الموقع 620-630 نانوميتر. وتعود الحزمة في الموقع 639 نانوميتر الى الجزيئة الأحادية والثنائية من كزبلت فثالوسيانين. من ملاحظة الحزم في شكل (2) ومقارنتها مع دراسات سابقة يمكن أن نستنتج بأن العامل المساعد هو مركب من مركبات الفثالوسيانين [5] حيث أن الحزمة في الموقع 680 نانوميتر تعزى إلى المركب أحادي الجزيئة , والحزمة في 590 نانوميتر تعود إلى المركب ثنائي الجزيئة. أما الحزمة الأقل قوة والعريضة في الموقع 330 نانوميتر فيمكن أن تعزى إلى الجزيئات المتجمعة في المركب [5].

ان وجود عنصر الكوبالت يساعد على تحفيز أكسدة المعقد فثالوسيانين من خلال ميكانيكية (الأكسدة – الأختزال) وتوليد مجاميع جديدة (مركبتان- عامل مساعد) . إن لتلك المجاميع القابلية على تحويل المركبتانات الى الداي سلفايد [6].

2- التشخيص بواسطة جهاز تحليل العناصر

تم إجراء تحاليل العناصر للعامل المساعد ميروكس وكانت بالشكل التالي:

$$\frac{C}{20} \quad \frac{H}{1.8} \quad \frac{N}{11.6}$$

إن هذه النتائج تؤكد صحة التشخيص السابق

3- التشخيص بأستخدام جهاز الأمتصاص الذري

من خلال تشخيص العامل المساعد بأستخدام جهاز الأمتصاص الذري , تبين بأنه يحتوي على عنصر النحاس بنسبة 1.38%

وهذا يشير على ان العامل المساعد هو مركب الفثالوسيانين المرتبط بعنصر النحاس

4-التشخيص بأستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي

شكل رقم (3) يوضح نتائج التحليل الحراري التفاضلي للعامل المساعد.

من ملاحظة الشكل يتبين بأن هناك حزمة باعثة للحرارة في درجة 100 م وبعدها يظهر استقرارية تجاه الحرارة لغاية درجة 550 م , حيث تظهر حزمة ماصة للحرارة في هذه الدرجة. وفي دراسات سابقة تبين إن النحاس فثالوسيانين يكون مستقر لغاية 550 م وبعدها يتسامى (4), وبصورة عامة ليس لهذه المركبات درجة أنصهار ولكنها تتحلل في درجات الحرارة العالية. إن الحزمة الأولى في شكل (3) تشير إلى تبخر جزيئات السائل المذيب في حين ان الحزمة الثانية تدل على إن النموذج يتحلل أو يتسامى في هذه الدرجة مما يؤكد صحة التشخيص السابق .

الأستنتاجات

تم تقييم العامل المساعد ميروكس في تحلية مركبات النفثا ووقود الطائرات ومقارنة مع الطرق الأخرى. وأثبتت النتائج التي اج ريت على النفط الخ.ام في مصفى الدورة فعاليته في تقليل محتوى المركبتانات والكبريت من نواتج الغازات النفطية السائلة لتتلاقى مع المواصفات المطلوبة.

ان نتائج الفحوصات تتفق مع دراسات سابقة لمعقدات الفثالوسيانين مما يؤكد ان العامل المساعد ميروكس هو كوبالت فثالوسيانين . ويبين الشكل (4) التركيب المقترح لمعقدات الفثالوسيانين.

المصادر

1- UOP LLC ; Report on "Merox Process for Mercaptan Extraction" . Des Plaines, IL 60017-5017, www.uop.com , USA, (2003)

2- A.Farish and Z.Rabiei ; "Kinetic Study for Oxidation of Existing Mercaptans in Kerosene"; Petroleum and Coal, 47 (1), , (2005), pp 49-56

3- A.K.Sharipov ; Demercaptanization of fuels and liquefied gases in the presence of cobalt phthalocyanine ; Chemistry and material science, 30, (1), 1999

4- ME.Volpin, NYu. Moskaleva, et al.; Transition-metal complexes as cataly formation in autooxidation reactions. 1. Cobalt and iron phthalocyanine complexes, Russian Chemical Bulletin, 45 (8), 1996, pp (2000-2007).

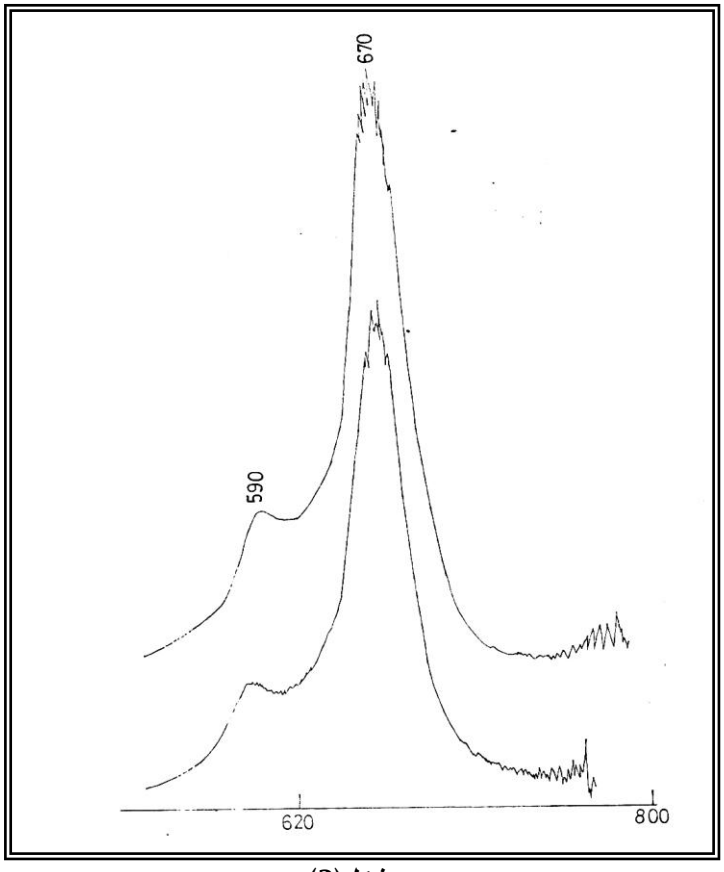
5- Taylor and Francis; "Characterization of Thiols in Pre-sweetening and Sweetened Gasoline Distillate" ; Petroleum Science and Technology, Vol.20 , (2002), pp(17-26) ,

6- R.A.Sheldon and K.K.Kochi ; Metal Complex Catalyzed Oxidation of Organic Compounds; Academic Press, New York , 1981.

جدول رقم (1)
المواصفات النوعية للمواد الأولية ولنواتج عملية ميروكس

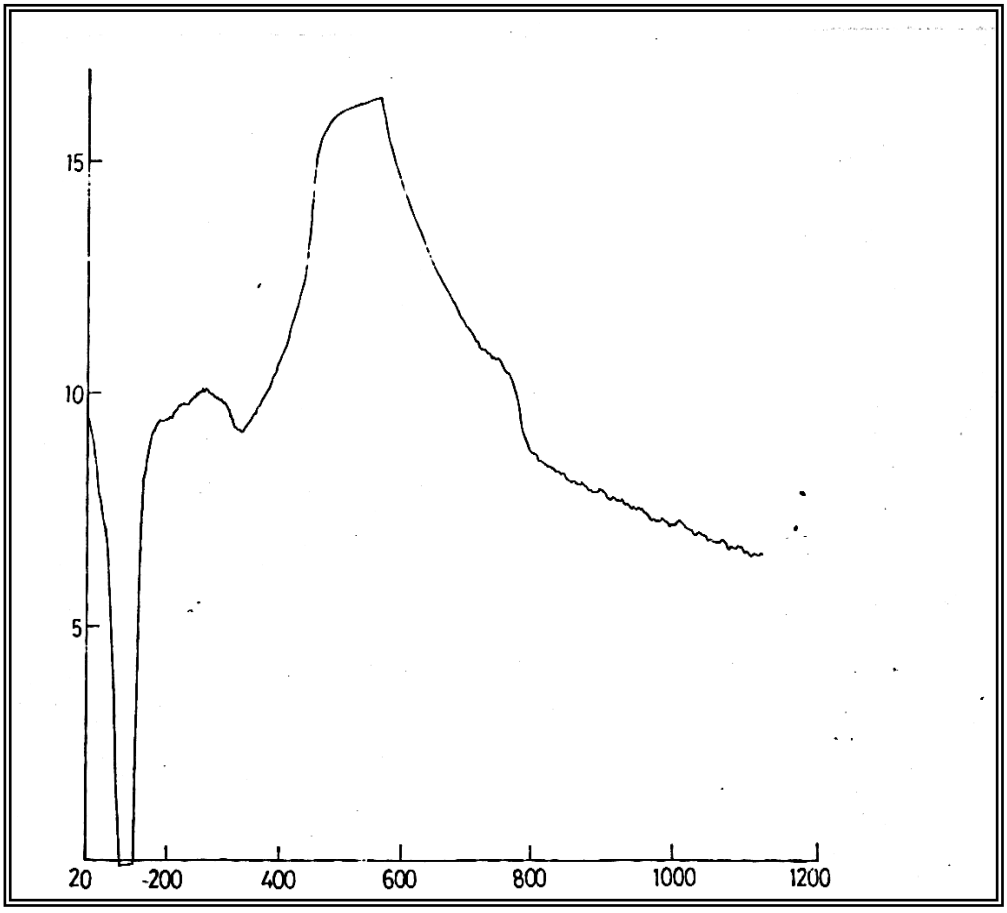
	Gases LPG,NGL	NGL,LN	MN,HN	FBR Gasoline	Jet Fuels	Kerosene	Diesels	Heating Oil
Feed: Mercaptan sulfur, wt.ppm	10-50	2-50	5-50	0-50	1-30	1-30	Characteristics	Feed Type
H_2S, wt. ppm	<10	<10	<10	<10	<1	<1	<1	<1
Products Mercaptan sulfur wt. ppm	5-10	5-10	5-10	<10	<10	<10	<30	<30
Mercaptan sulfur + dissolved sulfur, wt. ppm	10-20	<50						

LPG = liquefied petroleum gas ; NGL=natural gas liquid , gas, refinery gas or synthesis gas.;
LN , MN , and HN = light , medium and heavy naphtha ; FBR = full boiling range

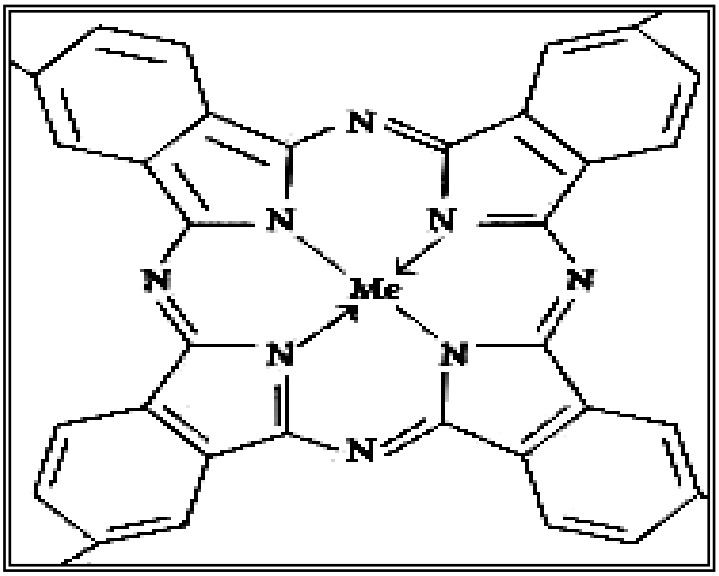


شكل(2)

رسم تخطيطي لطيف الأشعة فوق البنفسجية للعامل المساعد ميروكس.



منحني التحليل الحراري للعامل المساعد ميروكس.



شكل (4)

التركيب المقترح لمعقدات الفثالوسيانين.