تحسين العدد الاوكتاني للكازولين بواسطة التحلل الضوئي باستخدام اشعة UV

علي حسين علي راشد ، زينة عبد الرضا هادي ، عصام علي شاه
وزارة النفط - مركز البحث والتطوير النفطي

الخلاصة:

ان فكرة البحث هي بيان تأثيرالتحلل الضوئي بإستخدام الاشعة الفوق بنفسجية UV light على مزيج الريفورميت والنفثا الخفيفة (مكونات الكازولين) لزيادة العدد الاوكتاني بدلا من استخدام المضافات التقليدية والمعروفة لتلك العملية التي قد تضر بالبيئة ، حيث كان الهدف هو زيادة العدد الاوكتاني للكازولين بأستخدام تلك الاشعة ، وكانت نسب مزج كل من المادتين هي 70% ريفورميت , 30 % نفثا خفيفة لتكوين مادة الكازولين باستخدام عامل مساعد من اوكسيد الزنك ZnO بكمية 0.5 غم وتعرضه الى الاشعة فوق البنفسجية لمدة 2-12 ساعة بكمية 20 لتر ، اي بنسبة (2.5 غم لكل 100 لتر). حيث تم الحصول على قيم مختلفة من العدد الاوكتاني عند اجراء العديد من التجارب ، وكانت افضل قيمة تم التوصل اليها للعدد الاوكتاني هي 83.8 الناتجة من تسليط الاشعة لمدة 12 ساعة على النموذج بعد ان كان العدد الاوكتاني قبل المعاملة 78.6 ونسبة المركبات الاروماتية ازدادت من 34.5 الى 37.7 وتم تقييمها من خلال الفحوصات المختبرية الخاصة بذلك. ويمكن اعتبار الحاصل هو عملية ازمرة اي تحويل السلاسل المستقيمة الى متفرعة عند تداخل واختراق الاشعة للكازولين ، مما ادى الى تأثير ذلك على المركبات الاروماتية بشكل واضح والضغط البخاري RVP .

1- المقدمة:-Introduction

يعرف الكازولين بأنه سائل مشتق من البترول يتكون في الاساس من العديد من المركبات الهيدروكاربونية يقطر من النفط الخام هو القطفة البترولية التي يصل مدى غليانها حتى 150م° وهو خليط من الهيدروكاربونات من C_4 حتى C_{12} ، والكازولين غني بالبارافينات العادية Normal والمتفرعة iso ، وكذلك النافثينات وحيدة الحلقة التي من الممكن إن تكون لها سلاسل جانبية صغيرة ،كذلك توجد الهيدروكاربونات الاروماتية "العطرية" مثل البنزول والتولوين والزايلين ، أما بالنسبة لمركبات الكبريت فتوجد (R-SH) بصفة رئيسية وأحادي الكبريتيد. كذلك يوجد في الكازولين الأحماض الاليفاتية القصيرة والفينولات، وعموما فان البنزين العادي يتكون من البرافينات (الكانات) , النافثينات (الكان حلقي) ، المركبات الاروماتية ،الاوليفينات (الكينات) وتعتمد نسبة كل منها على :-

- مصفاة النفط التي أنتجت الكازولين ، حيث ان عدد الوحدات الموجودة بكل مصفاة يختلف من واحدة لاخرى .
- نوع النفط الخام المستخدم .
- درجة الكازولين بالنسبة الى رقم الاوكتان .

ويتطاير الكازولين (البنزين)أكثر من الكيروسين ويزداد ذلك بزيادة درجة الحرارة. وقد تم تقليل حدود التطاير للبنزين في معظم الدول في الوقت الحالي لتقليل الانبعاثات التي تحدث أثناء مليء السيارات بالبنزين.[2,1] .

تحترق المركبات البرافينية والنفثينية احتراقا سريعا بشكل انفجار لأنها ذات عدد اوكتاني واطئ ، بينما تحترق المركبات الاليفاتية والعطرية ببطيء لانها ذات عدد اوكتاني عالي . وعند مزج نسبة من النفثا الخفيفة Light Naphtha مع الريفورميت Reformat لانتاج كازولين بنسبة محددة نأخذ نسب مزجية متعددة من المادتين اعلاه وحسب المعادلة :

(Vol % * O.N) Reformat + (Vol% * O.N) L.N = pool

حيث إن O.N يمثل العدد الاوكتاني للريفورميت والنفثا. كما تم ذكره حيث ان الكازولين (بنزين السيارات) يتكون من **النفثا والريفورميت** المعاملتين لغرض أنتاج بنزين عالي الجودة . [2, 3]

الريفورميت Reformat

يعتبر الريفورميت من المكونات الرئيسية للكازولين بعد أن يمزج مع كمية معينة من النفثا ، و من المعروف ان مادة الريفورميت تنتج من تحول النفثا ذات عدد اوكتاني واطئ الى منتجات سائلة ذات عدد اوكتاني عالي تدعى الريفورميت وتقوم العملية أساسا" بأعادة ترتيب او اعادة تركيب الجزيئات الهيدروكاربونية في مخزون النفثا وتكسير بعض من الجزيئات الى جزيئات اصغر [2] .

النفثا Naphtha

وهي عبارة عن قطفة التكرير الخفيفة التي تشمل المواد الهيدروكاربونية التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 6 – 8 ذرة وقليل منها يحوي على مواد تحتوي على 14 ذرة كربون. ولذلك فان درجة غليان النفثا تتراوح بين (50 –175) درجة مئوية ، وفي الوقت الحالي تعد قطفة النفثا من أهم منتجات التقطير لذلك يسمى عصرنا الحالي بعصر النفثا وذلك لان النفثا تستخدم لإنتاج بنزين السيارات (الكازولين) وبعض انواع وقود الطائرات بالإضافة الى استخدام النفثا كمادة اولية في الصناعات البتروكيمياوية ، ان النفثا الناتجة من عمليات التقطير الأولية

لايمكن استخدامها مباشرة كوقود للسيارات وهذا يستدعي أن تمر النفثا بمرحلة تصنيع ثالثة تعرف بعملية التهذيب التي ينتج عنها البنزين الصالح للاستعمال [2,4] .

يعتبر العدد الاوكتاني الصفة المميزة لتقييم الكازولين ويعرف بأنه النسبة المئوية الحجمية لمادة (iso- octane) في مزيج له مع الـ (Normal heptane) في نفس الشدة من القرقعة .

حيث ان الاوكتان هو احد الالكانات الهيدروكاربونية وله الصيغة البنائية $6CH_3\ CH\ (CH_2)$

هناك العديد من الطرق والمواد الكيمياوية التي تضاف الى الكازولين من اجل تحسين اداءه وخصوصا بقيمة العدد الاوكتاني وهي المضافات المعروفة التي تستعمل داخل المصافي قديما وحديثا او العمليات التحويلية المتعارف عليها.. وما عملية استخدام الاشعة الفوق بنفسجية الا كواحدة من العمليات التي يمكن ان ترفع نسبة الاوكتان في مزيج الريفورميت والنفثا والتي في حدوثها وميكانيكيتها هي عملية ازمرة تحصل بجزيئات واواصر مكونات الكازولين ، فبأختراق الاشعة بطول امواجها داخل الجزيئات المكون وبالاعتماد على وقت معين تحدث عملية تكسير للسلاسل المستقيمة الى متفرعة وبذلك يتم ارتفاع بنسبة المركبات الاروماتية والتي هي مركبات يمكن اعتبارها حاكمة في الكازولين وبالتالي تزداد قيمة العدد الاوكتاني . حيث ان الموجات فوق البنفسجية القصوى تمتاز بالتفاعل مع المادة ، الموجات التي اطول من 30 nm تتفاعل كيميائيا مع الالكترونات المتعادلة او المتكافئة لتلك المادة (تكون بالمدار الخارجي) بينما الموجات التي اقصر من ذلك تتفاعل الالكترونات التي بالمدار الداخلي ومع النواة ايضا [2,5]

طرق رفع العدد الاوكتاني Methods of increasing octane number

1- بأستعمال مركبات اوكسيجينية (الكحولات – الايثر) منها الميثانول ، ايثانول ، ايسوبروبانول , ETBE , MTBE , MMT , AMDE.

2- استعمال مادة رابع اثيلات الرصاص TEL .

3 - زيادة التفاعل بوحدات التهذيب بالعامل المساعد (وحدات تحسين البنزين) باستخدام عوامل مساعدة ذات انتقائية عالية لانتاج الريفورميت ذات محتوى عالي من المركبات العطرية .

4- عملية الازمرة للنفثا الخفيفة .

5- رفع العدد الاوكتاني للبنزين الناتج من عمليات التكسير بالعامل المساعد عن طريق استعمال العوامل المساعدة

6- استخدام الاشعة فوق البنفسجية UV

الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet) هي موجة كهرومغناطيسية ذات طول موجي أقصر من الضوء المرئي لكنها أطول من الأشعة السينية سميت بفوق البنفسجية لأن طول موجة اللون البنفسجي هو الأقصر بين ألوان الطيف. ومداها الموجي يبدأ من 400 نانومتر إلى 10 نانومتر، وطاقتها تبدأ من 33 eV إلى 124 eV .او بعبارة اخرى ان الاشعة فوق البنفسجية Ultravioletهي ذلك الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي الممتد بين (40 – 4000 A) وهي حلقة الوصل بين اطول موجة للاشعة السينية X-ray واقصر موجة للضوء المرئي visible light . ويمكن تقسيم منطقة الاشعة فوق البنفسجية الى منطقتين , الاولى هي المنطقة فوق البنفسجية القريبة وتقع بين 200 و 4000 A والثانية هي المنطقة فوق البنفسجية البعيدة والممتدة بين 40 و 4000 A . [5]

العمل المختبري:Experimental work

- **الاجهزة والمواد المستخدمة :**

لقد تم استخدام الاجهزة والمواد ادناه في العمل المختبري :-

1- منظومة المعاملة (مخطط رقم 1)
2- مادة الريفورميت Reformat (مصفى الدورة)
3- مادة النفثا الخفيفة Light naphtha (مصفى الدورة)
4- اوكسيد الزنك أو اوكسيد التيتانيوم أو كلوريد الالمنيوم , حيث تم استخدام اوكسيد الزنك لتوفره في الاسواق المحلية .
5- جهاز تحليل الكازولين IROX -2000 وهو جهاز يعمل على ايجاد نسب مكونات الكازولين بالاضافة الى قياس العدد الاوكتاني للكازولين .
6- زجاجيات مختلفة (اسطوانة مدرجة – دورق مخروطي – بيكرات – قمع زجاجي – ورق ترشيح)
7- خلاط كهربائي mixer بسرعة 600 دورة / دقيقة

المنظومة المستخدمة لعملية المعاملة :

ان المنظومة التي تم تصميمها لاداء العملية بسيطة ومن مواد محلية متوفرة وغير معقدة ، و تتكون من الاجزاء التالية :-

1- صندوق حديد (كاربون – ستيل) بابعاد 105 سم طول ، 54 سم عرض ، وسمك 6 سم تتخلله قطع حديدية تكون بمثابة زعانف مثبتة على القاعدة لتعمل على ضمان تحرك السائل

بشكل جيد واعطاء مساحة سطحية اكبر للتعرض للاشعة وضمان عدم ركود العامل المساعد المستخدم كونه مادة صلبة غير قابلة للذوبان في البنزين ، ومطلية بطلاء مقاوم من الداخل والخارج ، ومزود ايضا بأنابيب لدخول وخروج المادة , ومغطاة بطبقة بلاستيكية نوع (بير سبكت) بسمك 3 ملم . هذه الاجزاء تكون على شكل عربة تدخل بداخل صندوق خشبي محكم جيدا مثبت فوقه من الداخل مصابيح أشعة UV .

2- مصباح الـ UV مثبتة اعلى الصندوق الخشبي وبمسافة 25 سم عن سطح الغطاء البلاستيكي للمنظومة عدد (5) بمقدار 200 واط لكل واحدة .

3- مضخة Feed pump لدفع المادة وتدويرها في المنظومة وهي مقاومة للأنفجارويستخدم Feed pumpالسيارات لذلك.

4- توصيلات معدنية وبلاستيكية .

5- خزان سعة 40 لتر مزود بفتحتين من الاعلى والاسفل لوضع المادة فيه وتدويرها .

طريقة العمل :

1- تهيئة المنظومة بشكل كامل للعمل (توصيلات الانابيب – توصيل الكهرباء –نظافة المنظومة – ملئ الخزان).

2- اخذ نموذج من الريفورميت والنفثا الخفيفة بنسبة 30-70 % بدون معاملة وقياس قيمة العدد الاوكتاني لهم . (مرحلة ما قبل التشغيل)

3- يتم وضع مادة الريفورميت والنفثا الخفيفة بنفس النسبة اعلاه وبكمية 20 لتر داخل وعاء بلاستيكي ذو نوعية جيدة ومحكم الغطاء ومزجهم جيدا بواسطة خلاط كهربائي لمدة 5 – 10 دقائق ليتم ضمان مزج المواد جيدا .

4- إضافة العامل المساعد من(اوكسيد الزنك) بكميات مختلفة لكل تجربة في المنظومة . حيث تم التوصل الى ان افضل كمية للعامل المساعد هو 0.5 غم . لكل 20 لتر مادة

5- بعد الانتهاء من المزج يتم وضع النموذج في الخزان الخاص بالمنظومة وتهيئة المنظومة للتشغيل فيتم دفع المادة بواسطة المضخة المثبتة في المنظومة وتشغيل الكهرباء الخاص بالاشعة فيتم تسليط الاشعة على النموذج بالزمن المقرر للتجربة .

6- بعد انتهاء الوقت المقرر تطفئ المنظومة ويتم اخذ نموذج من المادة المعاملة لقياس قيمة العدد الاوكتاني اليه.

7- يتم تهيئة جهاز فحص العدد الاوكتاني وذلك بمعايرته بمادة السايكلو هكسان .

8- ترشيح النموذج المراد فحصه بواسطة ورق ترشيح لضمان عدم وجود أي شوائب تؤثر على عمل الجهاز .

9- إدخال النموذج المحضر الى الجهاز وقياس قيمة العدد الاوكتاني والمكونات الأخرى من مركبات اروماتية ومشبعة واليفاتية بعد المعاملة .

10- اجراء العديد من التجارب بأوقات وازمان مختلفة وبكميات للعامل المساعد مختلفة وقراءة التغيير الحاصل بقيمة العدد الاوكتاني ونسب المركبات المكونة له ، وهذا مامبين في جدول النتائج ، بعد الانتهاء من التجارب تفرغ المنظومة وتؤخذ المادة من المنظومة وتقاس كميتها ليتم حساب ومعرفة الفقدان الذي حصل اثناء عملية التشغيل .

11- بعد تفريغ المنظومة من المادة تجفف بصورة جيدة .

النتائج :

النتائج التي ظهرت من خلال التجارب التي اجريت على نماذج مختلفة :

جدول رقم (1)مزج (ريفورميت – نفثا) وبكمية 0.5غم ZnO(عامل مساعد)

رقم النموذج	ريفورميت-نفثا %	العدد الاوكتاني قبل المعاملة	وقت تعرض المادة للاشعة / ساعة	العدد الاوكتاني بعد المعاملة	نسبة المركبات الاروماتية قبل المعاملة	نسبة المركبات الاروماتية بعد المعاملة	مقدار الزيادة للعدد الاوكتاني
1	40 - 60	75.58	2	75.95	33.1	33.4	0.37
2	40 - 60	75.58	3.5	76.5	33.1	34.5	0.92
3	30 - 70	78.6	2	79.9	34.5	35.2	1.3
4	30 - 70	78.6	4	80.2	34.5	35.6	1.6
5	30 - 70	78.6	6	81.9	34.5	36.3	3.3
6	30 - 70	78.6	8	83.6	34.5	37.4	5
7	30 - 70	78.6	10	83.2	34.5	37.4	4.6
8	30 - 70	78.6	12	83.8	34.5	37.7	5.2

- اظهرت النتائج من خلال التجارب اعلاه ان قيمة العدد الاوكتاني بدأت تزداد بزيادة تعرض النموذج للاشعة (ساعات التعرض) Expousure time ولحد معين ، حيث كانت افضل قيمة تم التوصل لها هي في التجربة رقم (8) حيث كان العدد الاوكتاني قبل المعاملة 78.6 وبعد المعاملة ارتفع الى 83.8 اي ازداد بقيمة 5.3 درجة وحصول ثبات او ارتفاع طفيف جدا بقيمة العدد الاوكتاني بعد التجربة رقم 6 اي عند تعرضه الى 8 ساعات للاشعة لذا فقد لوحظ عند زيادة ساعات تعرضه الى الاشعة لاكثر من الحد الذي تم التوصل اليه لايؤدي الغرض المطلوب أي ان المادة لاتتاثر بشكل كبير بعدها وتصبح العملية غير اقتصادية لصرفيات الطاقة. قد لوحظ ايضا ازدياد نسبة المركبات الاروماتية عند زيادة العدد الاوكتاني .. اي نستطيع القول بانه خلال التجارب 6,7,8 اي بزمن تعرض من 8 الى 12 ساعة بدأ العدد الاوكتاني يزداد بشكل طفيف لذا يمكن اعتبار النتيجة الحاكمة هي عند تعرضه الى 8 ساعات اي قيمة العدد الاوكتاني 83.6 .

- تم استخدام مانع بلاستيكي خاص بدلا من الزجاج في المنظومة لكون المادة الزجاجية تمتص جزء من الاشعة الفوق بنفسجية مما يؤدي الى عدم اختراق ونفاذ تام للاشعة المسلطة .

- لقد تم في التجارب التي اجريت مزج نسب الريفورميت والنفثا (70-30%) لايجاد افضل مكون للكازولين لكون العدد الاوكتاني للريفورميت المنتج في المصفى بحدود 86-87 والنفثا بحدود (62-60) لاعطاء نسبة خلط مزجية معقولة وكانت 78.6 عدد اوكتاني ، ولكن في التجربتين الاولى والثانية تم تقليل نسبة الريفورميت وزيادة نسبة النفثا ولكن لم نحصل على نسبة مزجية للكازولين يمكن الاعتماد عليها لذلك ارتأينا زيادة نسبة الريفورميت على النفثا .

- توضح الاشكال (3,2,1) علاقة العدد الاوكتاني بزمن التعرض للاشعة وعلاقة زيادة المركبات الاروماتية بقيمة العدد الاوكتاني حيث كانت العلاقة طردية بينهما.

الاستنتاجات :

1- تم التوصل الى افضل قيمة للعدد الاوكتاني RON حيث كانت 83.6 بعد ان كانت 78.6 قبل المعاملة وذلك بمزج 70-30% من الريفورميت والنفثا الخفيفة بوقت 8 ساعات من خلال تعرضهم للاشعة داخل المنظومة ، وبكمية عامل مساعد 0.5 غم من اوكسيد الزنك (اي نسبة 2.5 غم لكل 100 لتر) ، و ان الزيادة في الـ RON كانت تقريبا 5 درجات .

2- اظهرت النتائج تاثير طريقة التحلل الضوئي على مكونات الكازولين من خلال تاثيرها على المركبات الاروماتية وغيرها في الكازولين . فبزيادة المركبات الاروماتية يزداد العدد الاوكتاني حيث كان مقدار الزيادة في التجربة المثلى من 34.5 الى 37.4 .

3- ان العلاقة بين ساعات تعرض الكازولين للاشعة وقيمة العدد الاوكتاني هي علاقة طردية بينهما

4- استخدام غطاء بلاستيكي بدلا من الزجاج في المنظومة لعدم فقدان أو نفاذ تام للأشعة .

المصادر :

1 . J.C. Guibet / Fuels and Engines , 2000 ,Wiley New York Engines

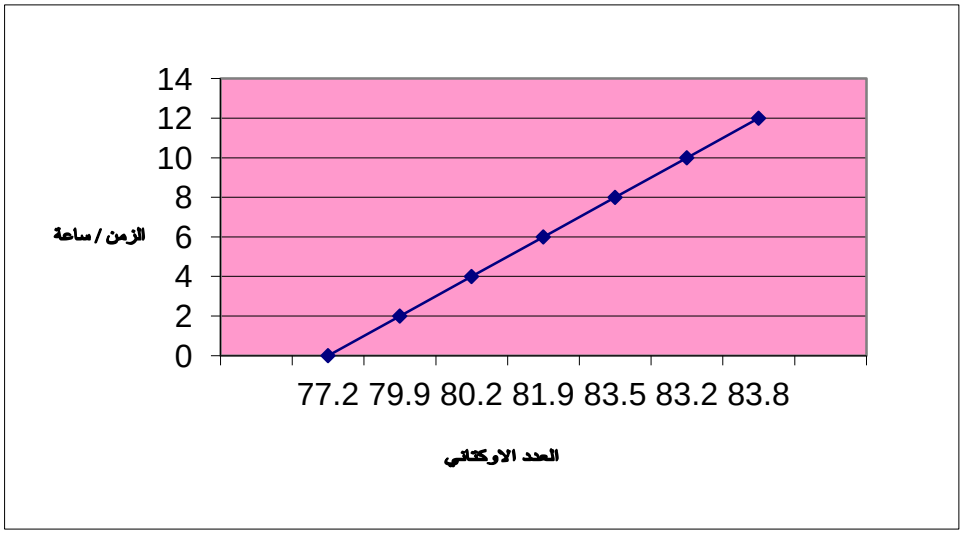
2. JAMES G. SPEIGHT , Handbook Of Petroleum Product Analysis , 2002, published by john wiley & sons, New Jersey

3.Instiute of Petroleum .2006 .IP Standarad Methods 2006 . London ,UK

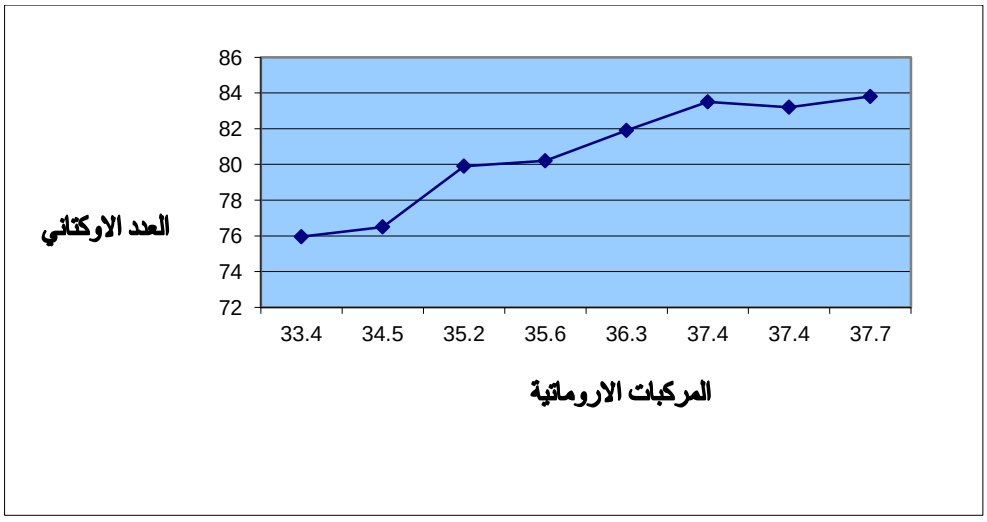
4.J.P0.Allinson .John Wiley &Son ,Criteria for quality of petroleum products.,New yourk 2008

5- في . ام . بارخ / اطياف امتصاص الجزيئات العضوية / ترجمة الدكتورعبد الحسين خضير شربة، د. جاسم محمد علي الراوي، محمد احمد العراقي/ جامعة الموصل، 1985.

الرسوم البيانية والمخططات:



شكل رقم -1- علاقة العدد الاوكتاني بزمن تعرض الكازولين للاشعة



شكل رقم -2- علاقة المركبات الاروماتية مع العدد الاوكتاني

شكل رقم -3- علاقة الزمن بالزيادة الحاصلة للاوكتان