المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى 828 كلفن المشتق من نفط خام البصرة

أ.د.عبد الحليم عبد الكريم محمد أيسر طالب جارالله
جامعة بغداد قسم الهندسة الكيمياوية جامعة تكريت قسم الهندسة الكيمياوية

الخلاصة

تم معاملة المقطع النفطي الواسع المشتق من نفط خام البصرة والذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 828 كلفن في مفاعل ثلاثي الأطوار باستخدام الكوبلت مولبيدنيوم المحمول على ألألومينا كعامل مساعد .كانت حدود درجات حرارة التفاعل من 598 الى 673 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية 0.7 الى 2 ساعة$^{-1}$ علماً ان التفاعل كان تحت ضغط هيدروجيني ثابت 3 ميكاباسكال وباستعمال نسبة هيدروجين الى المغذي 300 لتر/لتر .

من النتائج تبين أن محتوى الكبريت في نواتج عملية المعاملة بالهيدروجين يقل بارتفاع درجة الحرارة وإنخفاض سرعة السائل الفراغية .

كما تمت دراسة حركية تفاعلات إزالة الكبريت وقد وُجد ان الحركية الظاهرة لتفاعل إزالة الكبريت هي من الدرجة ألأولى ، وتم حساب طاقة التنشيط الظاهرية فكانت 28.255 كيلوجول/مول لتفاعل إزالة الكبريت للمقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة.

الكلمات الدالة

الهدرجة ، ازالة الكبريت بالهيدروجين ، المعاملة الهيدروجينية ، التكسير الهيدروجيني ، حركية ازالة الكبريت ، المعالجة بالهيدروجين ، ازالة المعادن بالهيدروجين

المقدمـــــــــــة

يعتبر النفط الخام من المواد ذات التركيب المعقد حيث يتألف بصورة رئيسة من مزيج من المواد الهيدروكاربونية المختلفة [1].

أن الحاجة لنواتج النفط الخام أصبحت تتزايد بصورة كبيرة في السوق حيث كان أستهلاك هذه النواتج وخاصة الوقود كالكازولين والنفط ألأبيض وزيوت الغاز ووقود الطائرات وغيرها بحدود 40 50 % من استهلاك النفط الكلي ،وقدتجاوز في سنة 2000م 70% لذا كان من الضروري زيادة أنتاج المقطرات بكفاءة وجودة عاليتين[2 3].أنّ وجود مركبات الكبريت في النفط الخام ومقاطعه له تأثير سلبي كبير على جودة المنتجات النفطية إضافة للأضرار التي تحدثها، حيث تؤدي مركبات الكبريت الى تلوثات بيئية وذلك من خلال تلوث الجو بالأوكسيدات الناتجة خلال الاحتراق مكونة دايوكسيدات الكبريت التي تؤكسد فيما بعد بالأشعة فوق البنفسجية إلى ثلاثي أوكسيد 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 الى تآكل ألأنابيب والمكائن والمعدات أضافة للرائحة الكريهة[4] ولأنها تؤدي الى تسمم العامل المساعد مما يؤدي الى خمود فعاليته[5 6] ، لذلك وبهدف الحصول على منتوجات ذات كفاءة وجودة عاليتين من الضروري تخليص النفوط الخام او المقاطع النفطية من هذه المركبات .

دأب الكثير من العلماء على دراسة أمكانية التخلص من هذه المركبات بعدة طرق برز من أهمها أزالتها بالهيدروجين والتي سميت بعملية المعاملة بالهيدروجين[7].

ان عملية المعاملة بالهيدروجين هي عملية تحويل بمساعدة العامل المساعد لتخفيض نسبة المركبات الكبريتية والنتروجينية وألأوكسجينية والمركبات المعدنية من النفط الخام او المقاطع النفطية عند ضغوط هيدروجينية وحرارة عالية وذلك بتحويل الكبريت في المركبات الكبريتية والنتروجين في المركبات النتروجينية وألأوكسجين في المركبات الاوكسجينية الى غاز كبريتيد الهيدروجين وألأمونيا وبخار الماء على

التوالي ، وأيضاً تحويل المركبات الهيدروكاربونية غير المشبعة كألأوليفينات الى مركبات هيدروكاربونية مشبعة مما يؤدي الى زيادة مقاومة ألأكسدة للمنتجات وكذلك تقليل المحتوى العطري من خلال هدرجتها الى بارافينات وبارافينات حلقية[8].

ان وجود مركبات الكبريت غير مرغوب فيها في النفط الخام ،فمثلاً وجودها في كازولين السيارات غير مرغوب فيها إطلاقا لتقليلها من مفعول رابع اثيلات الرصاص (TEL) المضاف الى الكازولين لتجنب القرقعة لأنها تؤدي الى زيادة استهلاك الكازولين كما ان الكبريت الموجود في الكازولين يتحول الى ثنائي أوكسيد الكبريت عند احتراق الكازولين وهذا يؤدي الى تآكل المعدن المصنوع منه المحرك وبالتالي تؤدي الى تلف الاجزاء المعدنية وكذلك هو الحال في زيت الغاز حيث تؤدي زيادة نسبته الى زيادة التلوث باكاسيد الكبريت وايضا هو الامر مع وقود الديزل حيث يسبب زيادة في التاكل وزيادة في نسبة المواد المترسبة في المحرك ، اما بالنسبة الى دهون التزييت فان نسبة الكبريت العالية تؤدي الى انخفاض مقاومة الهيدروكاربونات للتاكسد كما تزيد من الترسبات الصلبة فيها[9 1] .

أنّ الدراسات الحركية المستخدمة في عملية المعاملة بالهيدروجين أوضحت بان الحركيات السائدة لعملية المعاملة بالهيدروجين والتي يُعبر عنها بعملية ازالة الكبريت بالهيدروجين هي من الدرجة الاولى[10] .دراسات عديدة أُجريت لتحديد درجة التفاعل لعملية المعاملة بالهيدروجين وان جميع هذه الدراسات بينت ان حركية عملية المعاملة بالهيدروجين تأخذ احدى الاحتمالات الثلاثة التالية : -

1 - تفاعل من الدرجة الاولى .أثبت محمد (Mohammed)[11] ان ازالة الكبريت بالهيدروجين للزيوت التي مدى غليانها من 623 الى 823 كلفن المشتقة من خام كركوك تبعت تفاعل من الدرجة الاولى ،كذلك أثبت هنري وكلبرت (Henry and Gilbert)[12] ويو (Yui)[14]بان ازالة الكبريت بالهيدروجين للمخلف الفراغي المشتق من الخام الكويتي ولزيت الغاز الخفيف والثقيل المشتق من خام البرتا الكندي على التوالي تبعت تفاعل من الدرجة الاولى، كذلك وجِد بأن عملية المعاملة بالهيدروجين

لخام كركوك العراقي و جمبور باي حسن العراقي تبعت تفاعل من الدرجة الاولى[14] .

2 - تفاعلان من الدرجة الاولى آنياُ ، تفاعل المركبات سهلة الازالة وتفاعل المركبات صعبة الازالة . أثبت أري (Arey) وآخرون[15] ان حركيات عملية المعاملة بالهيدروجين لزيت الغاز الفراغي الثقيل ومتبقي النفط الخام تحت الضغط الفراغي والجوي والمخلف الخالي من الاسفلتينات تبعت هذا النموذج.

3 - تفاعل من الدرجة الثانية . أثبت عارف (A'reff)[16] بان زيت الغاز الفراغي المشتق من خام كركوك تبع تفاعل من الدرجة الثانية ،أما عباس (Abbas)[14] فقد أثبت بان الحركية الظاهرة لعملية المعاملة بالهيدروجين لنفط خام البصرة المختزل المزال منه الاسفلتينات تبعت تفاعل من الدرجة الثانية ، محمد (Mohammed) وآخرون[17] أوضحوا بأن حركية التفاعل لعملية إزالة الكبريت بالهيدروجين لخام القيارة العراقي المزال منه الاسفلتينات تبعت تفاعل من الدرجة الثانية .

المفاعلات ثلاثية الاطوار (Tricle Bed) تستخدم بصورة واسعة في عمليات المعاملة بالهيدروجين وخاصةً المقاطع الثقيلة التي يكون تركيز الكبريت فيها عالياً .

إن السائل او المادة المغذية تغطي أو ترطب أجزاء العامل المساعد حال مروره بمنطقة العامل المساعد ، وان الغاز المتفاعل والذي هو الهيدروجين يتغلغل خلال غشاء السائل الموجود على سطح العامل المساعد ويتفاعل معه .

ان تحليل واداء مفاعل ثلاثي الأطوار بافتراض تفاعل من الدرجة الاولى في ظل ظروف مثالية والتي تفترض :-

جريان انبوبي للسائل (أي لا يوجد انتشار باتجاه نصف القطر) و لا يوجد انتقال للمادة والحرارة بين الغاز والسائل وبين السائل والعامل المساعد الصلب اوداخل أجزاء العامل المساعد (Steady state) - أي أن السائل مشبع بالغاز في كل وقت وتفاعل مرتبة أولى بثبوت درجة الحرارة ، تفاعل غير عكسي فيما يخص السائل (أي أن المادة الغازية المتفاعلة موجودة بكثرة) وان جسيمات العامل

المساعد مغمورة كاملةً بالسائل وان المتفاعلات تكون في الطور السائل ولا توجد عملية تبخير أو تكثيف .

بالنسبة إلى هذه الحالة في ظل هذه الفرضيات فان المفاعل يدعى بالمفاعل ثلاثي الأطوار المثالي .

ان معادلة موازنة الكتلة للمفاعل تم حسابها من خلال عملية التكامل على شريحة من المفاعل واخذت الشكل التالي[16] :

$$Ln [C_{Ain} / C_{Aout}] = [3600\ k_V / LHSV] \quad .....(1)$$

حيث أن :-

C_{Ain} :التركيز الداخل (وزن %)

C_{Aout} :التركيز الخارج (وزن %)

k_v :ثابت التفاعل من الدرجة الاولى اعتماداً على حجم العامل المساعد .

LHSV :سرعة السائل الفراغية (م سائل/ساعة.م عامل مساعد)

هناك الكثير من التجارب العملية المختبرية التي اوضحت بان قيم k_v تزداد مع زيادة نسبة السائل الداخل الى المفاعل بالرغم من ان المعادلة 1 أعلاه لا تتنبأ بهذا الشيء .

بالنسبة للحالة المثالية فان المعادلة السائدة لأداء المفاعل لتفاعل من الدرجة الاولى تأخذ الشكل التالي[16] :

$$Ln [C_{Ain} / C_{Aout}] = [k_1 / LHSV] \quad .....(2)$$

حيث أن :-

k_1 : ثابت التفاعل من الدرجة ألأولى في معادلة 2 (ساعة$^{-}$)

فأذا تم رسم ($\ln(C_{Ain}/C_{Aout})$ مقابل (1/LHSV) فأن العلاقة تمثل بخط مستقيم وبميل مساوي الى k_1 والذي يمثل ثابت التفاعل من الدرجة الاولى .

وعندما يكون التفاعل من الدرجة الثانية فأن المعادلة تأخذ الشكل التالي[16] :

$$[1/C_{Aout}] - [1/C_{Ain}] = [k_2 / LHSV] \quad \ldots\ldots\ldots(3)$$

حيث أن :-

k_2 : ثابت التفاعل من الدرجة الثانية في معادلة 3 (ساعة . وزن%)$^{-}$

فاذا تم رسم ($1/C_{Aout} - 1/C_{Ain}$) مقابل (1/LHSV) فأن العلاقة تمثل بخط مستقيم وبميل مساوي الى k_2 والذي يمثل ثابت التفاعل من الدرجة الثانية .

وعندما تكون الحركية تفاعلين من الدرجة ألأولى فأن المعادلة تأخذ الشكل التالي[16] :

$$S = S_1^0 \exp[-k_1/LHSV] + S_2^0 \exp[-k_2/LHSV] \quad \ldots\ldots\ldots(4)$$

حيث أن :-

k_1 و k_2 ثابت التفاعل للمركبات الصعبة والسهلة ألإزالة على التوالي

S: تركيز الكبريت في معادلة 4 (وزن %)

و s_1^0 و s_2^0 المكونات البدائية للمركبات الصعبة والسهلة ألإزالة على التوالي .

هذه الدراسة تهدف إلى دراسة حركية إزالة الكبريت خلال المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة باستخدام مفاعل ثلاثي الأطوار والكوبلت مولبيدنيوم على الالومينا كعامل مساعد بحدود درجات حرارة من 598 الى 673 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية من 0.7 الى 2 ساعة$^{-}$ وضغط 3 ميكاباسكال ونسبة الهيدروجين الى المغذي 300 لتر/لتر .

هذه الدراسة تهدف الى تخفيض نسبة الكبريت بالمعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة

باستخدام مفاعل ثلاثي الاطوار والكوبلت مولبيدنيوم على الالومينا كعامل مساعد بحدود درجات حرارة من 598 الى 673 كلفن وحدود سرع السائل الفراغية من 0.7 الى 2 ساعة¯ وضغط 3 ميكاباسكال ونسبة الهيدروجين الى المغذي 300 لتر/لتر .

العوامل المؤثرة على عملية المعاملة بالهيدروجين

ان ضغط الهيدروجين مهم للحصول على فعالية عالية لتخفيض مركبات الكبريت ، وان ضغط الهيدروجين العالي يزيد من التشبع بالهيدروجين ويقلل من تكون الفحم[18,8].

يعتمد اختيار ضغط العملية بصورة رئيسة على المادة المغذية ونقاوة الغاز وان زيادة كمية الكبريت المزالة تصبح أكثر تعقيداً كلما ازدادت كثافة المقطع النفطي ، وتتطلب ضغطاً أعلى لجعلها تتفاعل لتكوين كبريتيد الهيدروجين ، ولمنع فقدان الفعالية السريعة للعامل المساعد وذلك بترسيب الفحم على سطحه[19] .

وكذلك تلعب درجة الحرارة في عملية المعاملة بالهيدروجين دوراً كبيراً في تخفيض المحتوى الكبريتي ، حيث كلما ازدادت درجة الحرارة تزداد كمية الفحم المترسب بسبب تفكك الهيدروكاربونات الثقيلة ، وان التزايد في درجة الحرارة تزيد سرعة التفاعلات لكن يجب ان لا تتجاوز الحد المطلوب لكي لا يحصل تكسير حراري حيث ان معدلات التفاعل باقل من 553 كلفن تبدو بطيئة واكثر من 683 كلفن تبدو غير مرغوب فيها، حيث عند درجة الحرارة فوق 683 كلفن يحدث التكسير الحراري لمكونات الهيدروكاربونات وتقود إلى تكوين كميات من سوائل وغازات الهيدروكاربونات ذات الوزن الجزيئي الواطيء[21,20] ،اما سرعة السائل الفراغية والتي هي نسبة الحجم المتواصل لجريان السائل في الساعة الى حجم العامل المساعد في المفاعل وهي مقلوب زمن التماس ،وبالرغم من ثبات حجم العامل المساعد للعملية فأن السرعة الفراغية سوف تختلف بصورة مباشرة مع تغير سرعة جريان المادة المغذية ، وان التناقص في سرعة السائل الفراغية يؤدي الى زيادة كمية الكبريت المزالة [22] ،وكذلك يجب تحديد كمية الغاز والسيطرة عليها جيداً لاعتبارات اقتصادية ،وبالنسبة للمواد المغذية الثقيلة تستخدم ضاغطة لضخ

الغاز ثانية الى المفاعل ، وان نسبة الهيدروجين الى المادة المغذية تؤثر على الضغط الجزيئي للهيدروجين وكذلك زمن التماس بالعامل المساعد[23] . ان التزايد في هذه النسبة يزيد من نسبة جريان المادة المغذية والهيدروجين وعليه يزيد من الضغط الهيدروجيني والكسر المولي للهيدوكاربونات المتبخرة[20].

الجـــزء العمـلـــي

المادة المغذية هي المقطع النفطي الواسع المشتق من نفط خام البصرة الذي تم الحصول عليه من شركة مصافي الشمال في بيجي . تم الحصول على هذا المقطع من التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي لنفط خام البصرة ،نسبة هذا المقطع 70% وزناً ، وحدود غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن .

الجـــــدول (1) يبين خـــواص المادة المغذية ، كذلك فأنّ العامل المساعد المستخدم في هذه العملية هو من نوع الكوبلت مولوبيدنم يوم على الالومينا ($CO\text{-}MO/\gamma\text{-}Al_2O_3$) . يبين الجدول (2) خواص العامل المساعد المستخدم.

تم تعبئة 90 سم من العامل المساعد في المفاعل بعد تجفيفه بدرجة حرارة 393 كلفن ولمدة ساعتين بين طبقتين من مادة خاملة على شكل كرات زجاجية بقطر 5.4 ملم .

إن عملية تنشيط العامل المساعد تمت بواسطة زيت الغاز الذي يحتوي على 0.6% من مادة CS_2 وباستخدام درجة حرارة 477 كلفن وضغط 2 ميكاباسكال وسرعة سائل فراغية 2.66 ساعة$^{-1}$ وبدون جريان لغاز الهيدروجين ولمدة أربع ساعات ،بعدها غُيرت ظروف التنشيط الى درجة حرارة 573 كلفن وضغط 2 ميكاباسكال وسرعة سائل فراغية 1 ساعة$^{-1}$ وسرعة
جريان الهيدروجين 0.45 لتر/دقيقة ولمدة 16 ساعة .

عملية التقطيـــــــر

تم الحصول على المقطع النفطي الواسع من التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي لنفط خام البصرة باستخدام منظومة التقطير تحت الضغط الجوي والفراغي.

شغلت منظومة التقطير تحت الضغط الجوي وبنسبة ارجاع 3 الى 5 لحين وصول درجة الحرارة الى 474 كلفن ومن ثُم رُبط الجهاز بمنظومة التفريغ بأستخدام ضغط من 5 الى 6 ملم زئبق لحين وصول درجة الحرارة الى 461 كلفن حيث تم تخفيض الضغط الى مدى من الى 0.1 ملم زئبق ، وأستمرت عملية التقطير لحين وصول درجة الحرارة تحت الضغط الفراغي الى 543 كلفن أي ما يعادل 828كلفن تحت الضغط الجوي الاعتيادي .

عملية المعاملة بالهيدروجين

تمت عملية المعاملة بالهيدروجين باستخدام مفاعل ثلاثي الأطوار (Trickle Bed Reactor). صنع المفاعل من الفولاذ الخالص المقاوم للحرارة وبطول 650 ملم وقطر داخلي 20 ملم وكان المفاعل مغلف من الخارج بأربعة اغلفة معدنية من المسخنات الحرارية المعزولة والمرتبطة جميعها بنظام السيطرة على درجة الحرارة داخل المفاعل بهدف الحصول على درجة حرارة ثابتة خلال عملية الهدرجة وقد أجريت عملية المعاملة بالهيدروجين للمقطع النفطي الواسع المشتق من نفط خام البصرة الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان إلى 823 كلفن في حدود درجات حرارية من 598 إلى 673 كلفن وسرع سائل فراغية من 0.7 إلى 2 ساعة$^{-1}$ وفي جميع التجارب تم المحافظة على الضغط ثابتاً وهو 3 ميكاباسكال ونسبة الهيدروجين إلى المغذي ثابتة أيضاً وهي 300 لتر/لتر.

تم ضخ المادة المغذية من خلال فتحة التغذية إلى المفاعل ، أما الهيدروجين فتم إدخاله إلى المفاعل من خلال أنبوب الضغط العالي . بعد اكتمال التفاعل تبرد نواتج التفاعل في مبرد مكثف وتفصل عن الهيدروجين غير المتفاعل وعن كبريتيد الهيدروجين والغازات الأخرى من خلال إمرارها في فاصلات ذات ضغط واطئ وعالي وتم إخراج الغازات إلى الجو من خلال عداد مقياس الغازات (Gas Meter) ، وكانت الوحدة مزودة بمضخة ذو ضغط عالي لضخ المادة المغذية إلى المفاعل . الشكل (A) يبين مخطط لوحدة الهدرجة المختبرية .

النتـــ ائـــج والمنـــاقشـــــة

تجارب إزالة الكبريت بالهيدروجين للمقطع النفطي مـــن بدايـــة درجـــة الغليان إلى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة تمت فـــي حـــدود درجـــات الحرارة 598 إلى 673 كلفن وحـ دود سرع الـــسائل الفراغيـــة 0.7 إلـــى 2 ساعة¯ . لقد لوحظ بأن محتوى الكبريت ينخفض بزيادة درجة الحرارة وتناقص سرع السائل الفراغية وهذا يؤدي إلى زيادة نسبة فصل الكبريت بارتفاع درجـــة الحرارة وانخفاض سرع السائل الفراغية كما مبين في ألأشكال 1 - 3 ،أن هذه النتائج تتوافق مع دراسات عديدة لعملية إزالة الكبريت بالهيدروجين لمختـــــلف المـــواد الـــنفطية الثقيلة [25,24,14].

إن ارتفاع إزالة الكبريت عند درجات حرارة عالية وسرع فراغية واطئـــة يعود إلى عدة أسباب منها ارتفاع فعالية مركبات الكبريت الثيوفينية الموجودة فـــي المقاطع الثقيلة من النفط الخام[1] كذلك فأن زيادة درجة الحـــرارة ترفـــ ع مـــن ط اق ة التنشيط مؤدية إلى زيادة عدد جزيئات المركبات الكبريتية المتفاعلة وهذا يؤدي الى تفكك المركبات الكبريتية الطويلة وتنتشر داخل جزيئات صغيرة كمـــا أن درجات الحرارة العالية تزيد من نسبة الانتشار والتنافذ في مسامات العامل المساعد ذات المواقع الفعالة التي تحدث عنـــدها تفـــاعلات ازالـــة الكبـــــريت بـــسبب أنخفـــــاض لزوجتها[25,19] ، اما سبب زيادة ازالة الكبريت بنقصان فـــي ســـرعة السائل الفراغية فيعود الى زيادة زمن التماس بـــين جزيئـــات المـــواد المتفاعلـــة وجسيمات العامل المساعد[20] .

كذلك تم تحليل البيانات المستحصل عليها من التجـــارب العمليـــة لعمليـــة المعاملة بالهيدروجين للمقطع النفطي الواسع المشتق من نفط خام البصرة الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن ، حيث تبعت عملية إزالـــة الكبريـــت بالهيدروجين حركية من الدرجة الاولى وكما مبين في الشكل 4 من خـــلال رســـم $\ln(C_{Ain} / C_{Aout})$ مقابل (1/LHSV) طبقا للمعادلة 2 ، وان العلاقـــة بيـــنهم والتي مثلت بخطوط مستقيمة كانت مطابقة للنتائج المستحصل عليها من التجـــارب العملية خلال المعاملة بالهيدروجين للمقطع النفطي الواسع المشتق من نفـــط خـــام

البصرة الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن ولم تتبع نمـــوذج حركية من الدرجة الثانية وكما موضح في الشكل 5 من خلال رســـم ($1/C_{Aout}$ – $1/C_{Ain}$) مقابـــــــل (1/LHSV) طبقا للمعادلة 3 ، وان العلاقة بينهم والتـــي مثلت بخطوط مستقيمة نتج عنهـــــا انحراف كبير للبيانات المستحصل عليها مـــن التجارب العملية لازالة الكبريت بالهيدروجين للمقطع النفطي الواسع المـــشتق مـــن نفط خام البصرة الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن.

هذه الدراسة كانت مطابقة لكثير من الدراسات الحركيـــة لتجـــارب ازالـــة الكبريت بالهيدروجين لكثير من الباحثين مثل محمـــد (Mohammed)[11] وهنري (Henry)[12] ويو(Yui)[13] والذين اثبتـــوا ان حركيـــة ازالـــة الكبريـــت بالهيدروجين تبعت نموذج حركية من الدرجة الاولى . قيم الثوابت النسبية لحركية ازالة الكبريت بالهيدروجين للمقطع النفطي الواسع المشتق من نفط خـــام البـــصرة الذي مدى غليانه من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن والمبينة في الجـــدول 3 تراوحت بين 0.4121 ساعة$^{-}$ عند 598 كلفن الى 0.8048 ســـاعة$^{-}$ عنـــد 673 كلفن وهذا يعني ان تزايد درجة الحرارة سوف ينتج عنه تفاعلات ازالة للكبريـــت اسرع[ ] .

طاقة تنشيط تفاعلات ازالة الكبريت خلال المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة حسبت باستخدام معادلة ارينيوس (Arrhenius) التي تبين العلاقة بين ثابت نسبة التفاعل ودرجة حرارة التفاعل[26,16,14]

$$k = A \exp - (Ea / RT) \qquad \text{.....(4)}$$

حيث أن: -

Ea :طاقة التنشيط الظاهرية (كيلوجول/مول)

A :معامل التذبذب (ساعة$^{-}$)

R :ثابت الغازات (8.314 كيلوجول/كيلومول.كلفن)

T :درجة الحرارة (كلفن)

حيث يتم رسم lnk مقابل 1/T وان العلاقة بينهم تُمثل بخط مستقيم ميله يساوي Ea*/R– والشكل 6 يبين العلاقة بين lnk مقابل 1/T لتفاعل ازالة الكبريت خلال المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة والتي من خلالها تم حساب طاقة التنشيط ،حيث كانت طاقة التنشيط 28.255 كيلوجول/مول .

انثالبية وانتروبية التفاعل لتفاعلات ازالة الكبريت خلال المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة حسبت باستخدام المعادلة التالية التي تم الحصول عليها من النظرية النسبية المطلقة[16,14]

$$k / T = (F/H) \exp (\Delta S^{*}/ R)\exp (\Delta H^{*}/ RT) \ldots\ldots\ldots\ldots (4.2)$$

حيث أن :-

ΔS^{*} : التغير بألإنتروبي او العشوائية (جول/مول.كلفن)

ΔH^{*} : التغير بألإنثالبي (كيلوجول/مول)

F :ثابت بولتزمان ($1.3*10^{-23}$جول/كلفن)

H : ثابت بلانكس ($6.6262*10^{-34}$)

حيث يتم رسم ln(k/T) مقابل 1/T وان العلاقة بينهم تمثل بخط مستقيم ميله يساوي $-\Delta H^{*}/R$ ونقطة تقاطع هذا الخط مساوية الى $\ln(F/h) + \Delta S^{*}/R$ والشكل 7 يبين العلاقة بين ln(k/T) مقابل 1/T والتي من خلالها تم حساب الإنثالبي والإنتروبي لتفاعل ازالة الكبريت خلال المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة والمبينة قيمها في الجدول 3.

الاستنتاجات

1 -عملية ازالة الكبريت بالهيدروجين للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن تعتمد بصورة رئيسية على درجة الحرارة وسرعة السائل الفراغية.

2 - كمية الكبريت المزالة تزداد بزيادة درجة الحرارة وتناقص في سرعة السائل الفراغية .

3 - التحليل الحركي يُظهر بان تفاعلات إزالة الكبريت خلال المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة المعامل بالهيدروجين في حدود درجات حرارة من 598 كلفن وحدود سرع سائل فراغية من 0.7 الى 2 ساعة¯ تتبع حركية من الدرجة ألأولى.

4 - طاقات التنشيط لتفاعل ازالة الكبريت خلال المعاملة الهيدروجينية للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة كانت 28.225 كيلوجول/مول .

المصـــــــــــــادر

1 -لط يف حم يد علي ،عماد عبد القــادر الدبوني ،((*النفط المنشأ التركيب* والتكنلوجيا)) العراق - جامعة الموصل (1986) .

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

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

4- Andari M . K . ,Behbehani H . and Stainslaus A . ,Fuel science and tecnology int, . ,14(7) , 939-961 (1996) .

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

6- Gupta R . K . ,Mann R . S . and Gupta A . K ., J.Appl.chem. Biotechnol ,28(10),641-648 (1978) .

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

8- Jary J . H . ;((*Petroleum Refining Technology and* Economics)),3rd Ed . ,(1994) .

9 - عبد الستار شاكر محمود ، رشيد عبد الكريم ، ايمان محمد حسين ، ((تقنية الفط الخام)) معهد التدريب النفطي - بغداد (1990) .

10- Speight J . G . ;((The Desulphurization of Heavy Oils and Residue)),(1981) .

11- Mohammed A . A . and Hankishe K ., Fuel , Vol .(64) ,621-924, (1985) .

12- Henry H . C. and Gilbert J.B.;Ind .Eng.Chem.Process Des.Dev.,12,328,(1973).

13- Yui S . M . and Sanford E . C .,Ind .Eng .Chem .Res . ,Vol .(28) ,1278-1284 (1989) .

14- Abbas A .S ., M.SC.thesis university of Baghdad ,College of Engineering ,Chem.Eng.Department (1999) .

15- Arey F.Jr., Black well N.E.and Reichle A.D.;Seventh world petroleum congress,4,167,(1968).

16- A,reff H . A ., M.SC.thesis university of Tikrit ,College of Engineering ,Chem.Eng.Department (2001) .

17- Mohammed A . A . ,Karim H . N . and Ihsan N . A,Fuel ,Vol .(67) ,36-39 (1988) .

18- Uk A . P .,ENQUIRY ,No .724 ,39-43 (1997) .

19- Isoda T . ,Kusakabe K . ,Morooka Sh . and Mochida I . ;Energy and fuels ,12 ,493-502 ,(1998) .

20- Kim K . L . and Choi K . S .,Int .Eng .Chem . ,27 ,340-356(1987).

21- Myszka E . ,Grzechowiak J . R . and Smith V .,Energy and Fuel ,3(5) ,540-543 (1989) .

22- Jary J . H . ;((Petroleum Refining Technology and Economics)),3rd Ed . ,(1994) .

23- Hobson G . D . ;((Modern petroleum technology)) ,5th ed . ,part I ,(1984) .

24- Mann R . S . ,Sambi I . S . and Khulbe K . C ., Ind .Eng ,Chem .Res . ,27(10) ,1782-1792 (1988) .

25- زهـ ير محمود القـ زاز ، نهاد عباس محمد ،عبد الحليم عبد الكريم محمد نعمـ ت بهنام أبو الصوف ، سعاد فاضل العزاوي ، أحسان نجيب عبد العزيز وهادي أبرا هيم الحلو ، ((تحـ ضير مادة أولية ذات مـ حتوى أروماتي عالي ومحتوى كبريتي واطىء)) بحث داخلي - شركة الباسل العامة (2001).

26- Weisser O . and Landa . S .,Pergamon Press ,(1973)

جدول (1) خواص المادة المغذية وهي المقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن

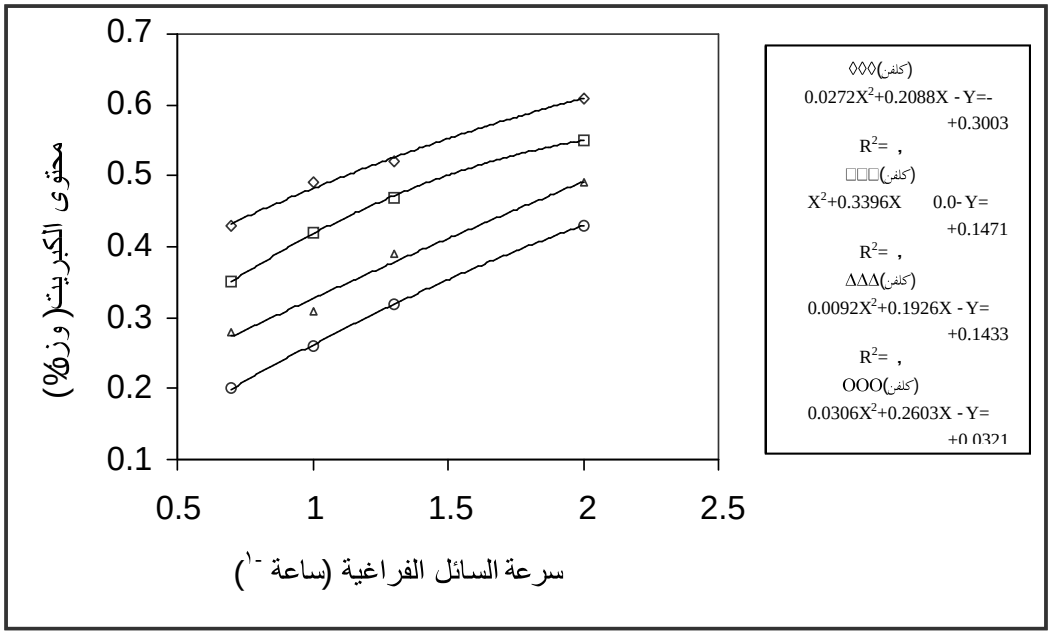
الخـــواص	القيـــم
محتوى الكبريت(وزن%)	0.72
الكثافة النوعية عند 288.6 كلفن	0.789
الكثافة بدرجات معهد البترول الامريكي(API)	47.795
اللزوجة عند 313 كلفن(سنتسوك)	1.6
نقطة الانيلين (كلفن)	346

جدول (2) خواص العامل المساعد المستخدم نوع كوبلت -مولوبيدنيوم على ألألومينا ($CO-MO/\gamma-Al_2O_3$)

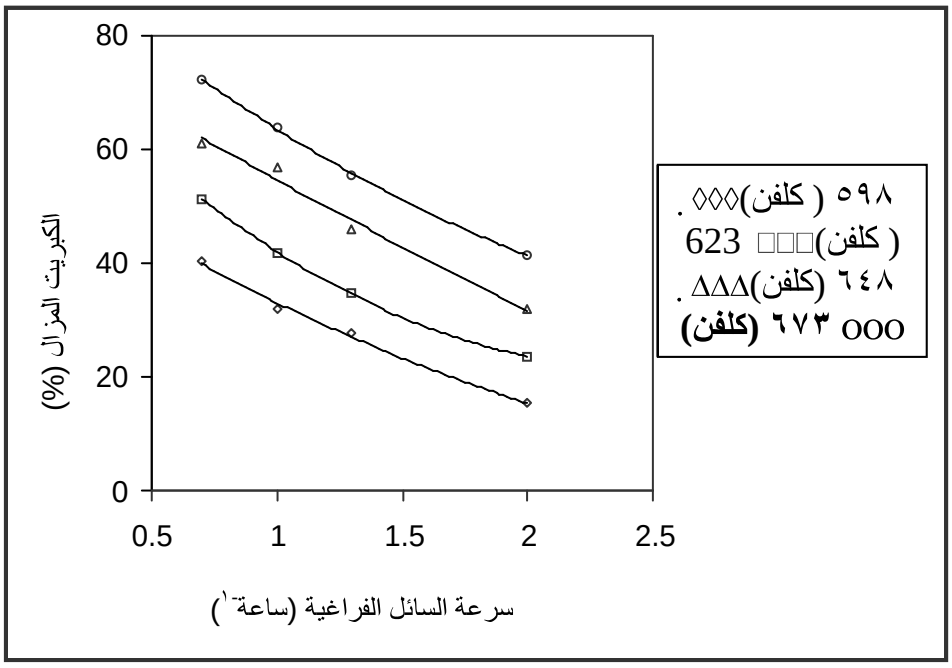
الخواص الكيمياوية	القيم
MoO_3(وزن %)	15
NiO(وزن %)	3
SiO_2 (وزن %)	1.1
Na_2O(وزن %)	0.07
Fe(وزن %)	0.04
SO_2(وزن %)	2
Al_2O_3	الباقي
الخواص الفيزياوية	**القيم**
الشكل	اسطواني
المساحة السطحية(م^2 لكل غم)	180

جدول (3) قيم ثوابت نسب التفاعلات و الخواص الثرموديناميكية لتفاعل إزالة الكبريت للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة لتفاعل مرتبة اولى

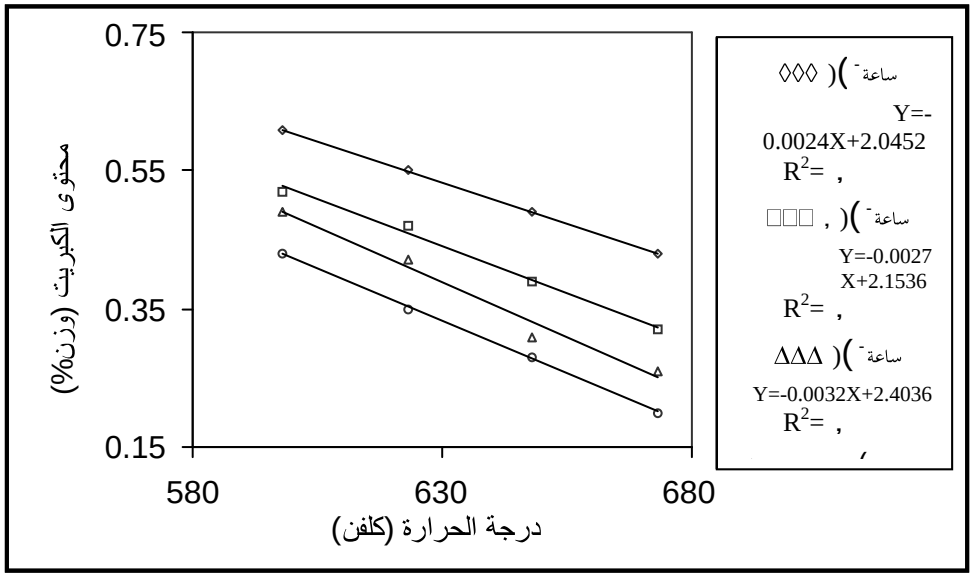
المركبات - درجة الحرارة (كلفن)	الكبريت ثابت نسبة التفاعل(ساعة$^{-}$)
598	0.4121
623	0.4821
648	0.5365
673	0.8048
الخـــواص الثرموديـنـــــــاميكية	
(كيلوجول/مول)*Ea	28.225
(كيلوجول/مول)*Δ H	22.972
(جول/مول. كلفن)*Δ S	-219.975



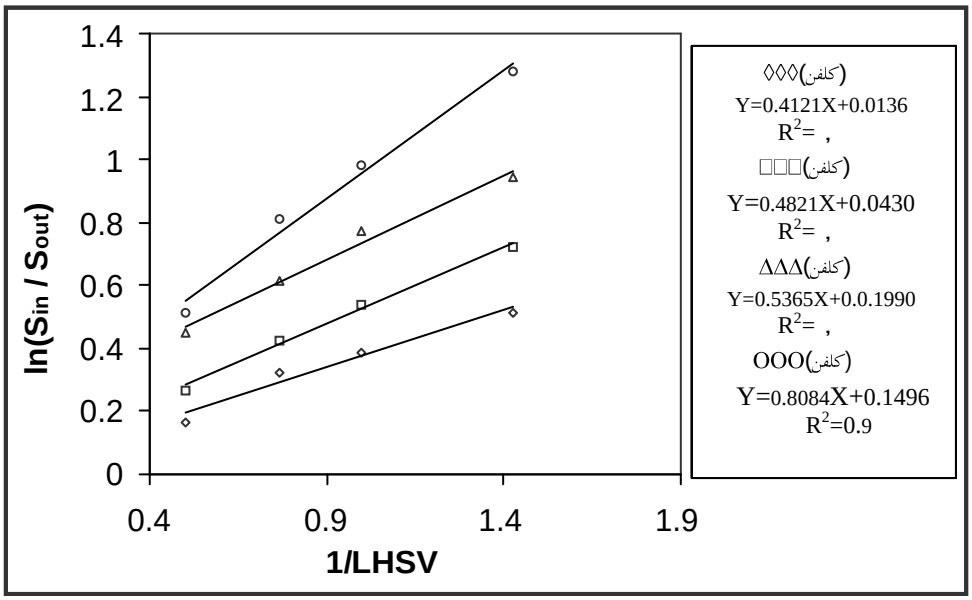
شكل (2) تأثير سرعة السائل الفراغية على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة



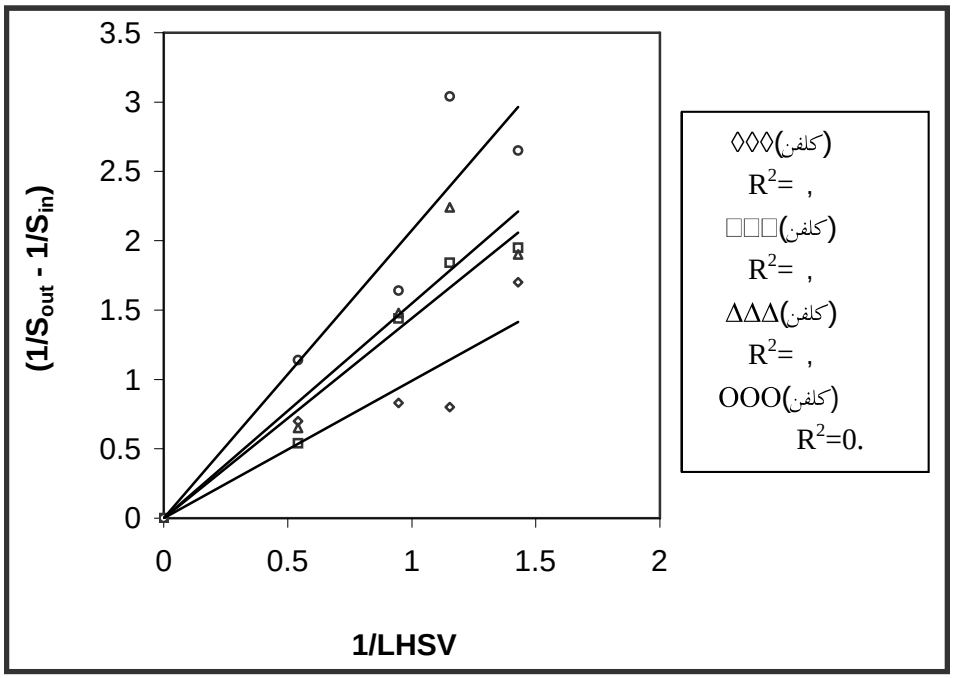
شكل(2) تأثير سرعة السائل الفراغية على الكبريت المزال للنواتج المهدرجة للمقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة



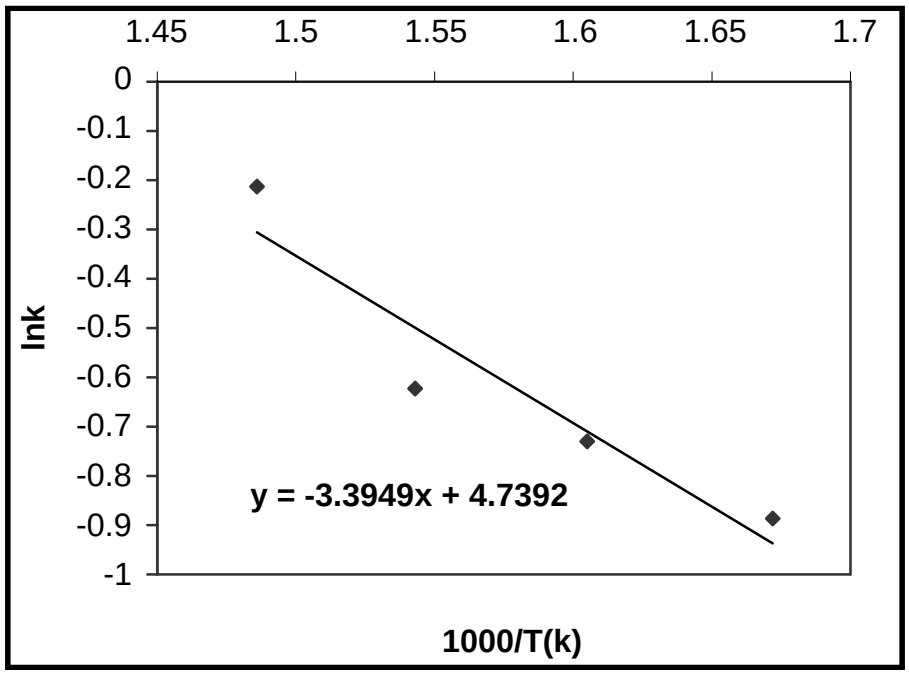
شكل (3) تأثير درجة الحراة على محتوى الكبريت للنواتج المهدرجة للمقطع النفطي من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة



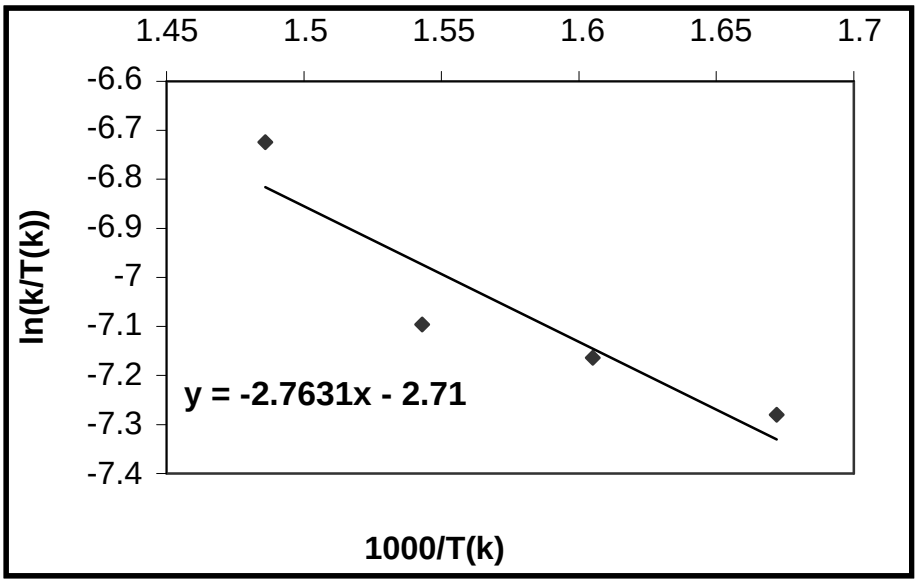
شكل (4) حركية أزالة الكبريت للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة لتفاعل مرتبة اولى



شكل (5) حركية أزالة الكبريت للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة لتفاعل مرتبة ثانية



شكل (6) العلاقة بين lnk و1/T(K) لحركية أزالة للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة لتفاعل مرتبة اولى



شكل (7) العلاقة بين ln (k/T(K)) و1/T(K) لحركية أزالة الكبريت للمقطع النفطي الواسع من بداية درجة الغليان الى 823 كلفن المشتق من نفط خام البصرة لتفاعل مرتبة اولى