

رفع كفاءة وحدة الاستخلاص لزيوت الاساس باستخدام المذيبات المزوجة

احمد غافل الابراهيمى*، نصر نصيف جاسم**، د. عادل شريف حمادي***

*مهندس اقدم، شركة مصافي الوسط/مصفى الدورة، ahmedruss@yahoo.com

** ر. مهندسين اقدم، شركة مصافي الوسط/مصفى الدورة، n.j_99@yahoo.com

*** مدرس، الجامعة التكنولوجية/قسم الهندسة الكيماوية، dr_adelsharif@yahoo.com

الخلاصة

اجري هذا البحث في منظومة استخلاص تحت ضغط جوي اعتيادي و تحت درجات حرارية مختلفة لغرض

دراسة تحسين خواص مقطع زيت التزيت الناتج من وحدة التقطير الفراغي في مصفى الدورة وكذلك زيادة الانتاجية

لرافينات ، المادة المرغوبة والناتجة من اعلى برج الاستخلاص، وتحسين العملية باستخدام نوعين مختلفين من المذيبات

وهي الفرفال و مثيل البيريلىدون الاعتيادي NMP لغرض استخلاص المواد الغير مرغوبة. لقد تضمنت الدراسة تأثير

مواصفات المذيب مثل قابلية الازابة، الانتقائية، ودراسة تأثير متغيرات التشغيل من درجة حرارة استخلاص تتراوح (70

°C-110°C) و نسبة خلط تتراوح بين (4/1 - 0.5/1) في رفع كفاءة العملية و تحسين خواص الزيت كمعامل للزوجة،

واللزوجة، ومعامل الانكسار والذي يعتبر مؤشرا للتراكيب الهيدروكربونية المكونة للرافينات.

لقد اظهرت نتائج البحث ارتفاعا في معامل اللزوجة من 60 الى 109 للفرفال و 119 لل NMP و يرافقها انخفاض

للزوجة ومعامل الانكسار والكثافة والمحتوى الكبريتي ومن جهة اخرى انخفاض في كمية الرافينات الناتجة. ان افضل

موصفة و انتاجية يمكن الحصول عليها عند مزج المذيبين معا (80% فرفال مع 20% NMP ولغاية 60% فرفال مع

40% NMP) حيث يزداد معامل اللزوجة الى (114) وينخفض معامل الانكسار مع ارتفاع في معدل الانتاج .

الكلمات الدالة: استخلاص زيوت التزيت، مذيبات مزدوجة، تحسين خواص الزيت، فرفال ، مثيل البيريلىدون الاعتيادي

المقدمة:

الزيوت النفطية تمثل خليط من الهيدروكربونات والمحتويه على 20-60 ذرة كربون وياوزان جزيئية 300-750 بدرجات

غليان تتراوح من (300-650 C°)^[1]. أن العملية الاولى والرئيسية في انتاج زيوت الاساس هي التقطير الفراغي للخام

المختزل (Reduced Crude) والتي ينتج عنها المقطرات الجانبية (Side Section Fractions) زائدا المتخلف الفراغي

(Vacuum Residue). وعلى اختلاف نواتج التقطير فلا بد ان تتبعها عمليات الاستخلاص في وحدة الاستخلاص

بالفرال او وحدة ازالة الاسفلت ليتم فصل المواد الاسفلتية والراتنجية والمركبات الهيدروكاربونية الحلقية المتفرعة والبارافينات ذات الوزن الجزيئي العالي واكاسيد الكبريت والمركبات النتروجينية والتي تؤثر على الخواص التسويقية للدهن المنتج.^[1]

ان مفتاح اجراء استخلاص فعال يكمن في اختيار مذيب مناسب و مراعاة ظروف الوحدة والتي اولها الاخذ بنظر الاعتبار نوع المادة الداخلة منشأها ومحتواها الهيدروكاربوني ليتم على اساسه تثبيت ظروف الاستخلاص من درجات حرارة وتدرج حراري ونسبة مذيب الى المادة المغذية ليتم ازالة المواد الغير مرغوبة والحصول على دهن اساس ذنوعية جيدة بنسبة انتاج اعلى مايمكن وباقل طاقة مصروفة اخذين بنظر الاعتبار العوامل الاساسية المؤثرة على نوعية المادة المغذية اي منشأ النفط الخام ومديات درجات الغليان واخيرا على درجة التجزئة.^{[2], [3]}

تقسم المذيبات الى مجموعتين مجموعة قطبية مثل الفينول ومجموعة لا قطبية مثل الكلوروفورم وهي المذيبات التي لاتأثر قابليتها على الاذابة بزيادة درجات الحرارة او زيادة نسبة المذيب الى المادة الداخلة بعكس المذيبات القطبية والتي تعتمد قوة الاذابة فيها على عاملي درجة الحرارة ونسبة المذيب/المادة الداخلة وباختيار امثل لهذين العاملين وذلك من خلال المختبر او المصنع الريادي يتم السيطرة على الاذابة اي اذابة مجموعة هيدروكاربونية دون الاخرى وهنا تظهر الصفة الانتقائية ولذلك تدعى مثل هذه المذيبات بالمذيبات الانتقائية^[4] تلاحظ في المختبر عند خلط المذيب مع المادة الداخلة وبدرجة حرارية تحصل نوع من الاذابة لبعض من المادة الداخلة و بتثبيت درجة الحرارة وزيادة نسبة الاذابة يبدأ تشكل منظومة التشتت الغير متجانسة والتي تتكون من طورين الاول يدعى الوسط المشتت ويتمثل بالمذيب مع المواد المذابة اما الطور الاخر ويدعى الطور المشتت هو المذيب مع المواد الغير مذابة ونستمر بزيادة النسبة (مع تثبيت الحرارة) وصولا الى الاذابة التامة للمادة الداخلة يمثل (الشكل 1) مخطط لمصفي متكامل يشتمل على وحدات تقطير جوية وفراغية لانتاج الدهون وكذلك وحدات تكميلية وحسب الشكل المذكور يدخل النفط الخام الى برج التقطير الجوي وهو البرج الرئيسي في وحدات التكرير لتتفصل المواد الخفيفة تاركة المادة الثقيلة النفط الاسود الذي يكون مادة مغذية ترسل الى وحدات الدهون^[5] لتدخل برج التقطير الفراغي يتم فيه فصل المشتقات الاخف كدهون اساس والتي تدعى المقطر الجانبي الاول والمقطر الجانبي الثاني والمقطر الجانبي الثالث و زيت الغاز من اعلى البرج بالاضافة الى المادة الاثقل وهي المتخلف الفراغي التي تخرج من اسفل البرج وتكون مادة مغذية لوحدة ازالة الاسفلت بالاستخلاص بواسطة البروبان ينتج عنها مادتين الاسفلت الخالي من الدهن يستخدم لانتاج الاسفلت بانواعه والمادة الثانية زيت اساس خالي من الاسفلت يعتبر الاخير

وبالإضافة إلى المشتق الجانبي الأليل والثالث مواد مغذية بصورة منفصلة لوحيدات الاستخلاص بالفرفرال موضوع البحث تعتبر عمليات الاستخلاص بالمذيبات من العمليات الشائعة في المصافي التقليدية في العراق والدول المجاورة^[6] وهي تشكل ركنا أساسيا من أركان مصفى الدهون التقليدي. المواد المغذية الرئيسية لوحيدات الاستخلاص والتي من أهمها وحدة الاستخلاص بالفرفرال هي خليط من مواد هيدروكربونية تتألف من البارافينات بأنواعها مستقيمة ومتفرعة وحلقية ونفثين بأنواعه متكثف وغير متكثف وأرومات والمجموعة الأخيرة تتسبب بانحدار مواصفة زيت التزيت ولذلك يتم إزالة الأرومات ذات معامل اللزوجة الواطيء فينتج عن الوحدة مادتين رئيسيتين هي المادة المرغوبة والتي تدعى الرافينات والمادة الغير مرغوبة والتي تحتوي على الأرومات وتدعى الأستراكت يستخدم في هذه العملية مذيب الفرفرال (furfural) والذي يعمل على إذابة الأرومات والمواد الهيدروكربونية القطبية وبذلك يتحسن معامل اللزوجة وتتحسن القابلية على الأكسدة واللون ومعامل الانكسار^[7]. يرسل الأستراكت وهو الناتج العرضي إلى خزان المخلفات أو إلى وحدة أكسدة الأسفلت لغرض إنتاج الأسفلت المؤكسدا الرافينات فيرسل إلى وحدة إزالة الشمع بالمذيبات يستخدم مذيب التولوين والمثيل أثيل كيتون لإزالة الشمع وينتج زيت خالي من الشمع يتم هدرجه لإزالة الكبريت وتحسين اللون والرائحة ومن ثم يرسل إلى وحدات الإضافة والمزج للوصول إلى المواصفات التسويقية. من الجدير بالذكر أنه كلما كانت عمليات الاستخلاص كفاءة ذلك يقلل من كلف الإضافة والمزج^[3,4]. وبالإضافة إلى مذيب الفرفرال فإن هناك مذيبات أخرى تستخدم لنفس الغرض منها مذيب الفينول (phenol) ومذيب المثيل بيريليدون الاعتيادي (N-MP N-methyl-2pyrrolidone) والذي يعتبر الأحدث^[7] ويتميز بقوة إذابة عالية وانتقائية جيدة وسمية منخفضة بالإضافة إلى سهولة الامتزاج بالماء^[5]. وتظهر أهمية الاختيار الأمثل (solvents selection optimization) للمذيب والذي يتمتع بصفقتين نقيضتين وهما قوة الإذابة والانتقائية لضمان الإذابة المثالية للمواد المرغوبة هذا من ناحية ومن ناحية أخرى مراعاة التغير الحاصل في نوعية المادة الداخلة حيث يتدخل هنا عامل آخر يشترط تغيير ظروف عملية الاستخلاص وهذا العامل هو نوع المادة الداخلة^[8]. الدراسة الحالية تناولت إمكانية استبدال مذيب الفرفرال بمذيب N-MP لغرض رفع كفاءة الوحدة من الجانب الفني والاقتصادي والبيئي.

الاساس النظري لعملية الاستخلاص

تعرف عملية الاستخلاص بأنها عملية فصل مكونات محلول معين عن بعضها البعض بواسطة استخدام مذيب انتقائي. المحلول المراد استخلاصه يسمى المادة المغذية (Feed) مع السائل الذي يكون في حالة تلامس مع المادة المغذية والذي يدعى المذيب (Solvent) يستخدم وفق لاختيار الأمثل (Optimization) ليلبي شروط معينة ويتمتع بمواصفات خاصة

سيأتي ذكرها لاحقا.ينتج عن العملية مادتين مادة غنية بالمذيب وهي الاكستراكت (Extract) ومادة متبقية وتدعى الرافينات (Raffinate) [9] يمكن تمثيل عملية الاستخلاص بمثلث متساوي الاضلاع كل طرف فيه يمثل المذيب -الرافينات - الاكستراكت يرسم هذا الشكل باستخدام الخواص الفيزيائية لمكونات المنظومة الثلاثية وهي (الكثافة، معامل الانكسار، اللزوجة ومعامل اللزوجة ... الخ) والتي تتراوح من مادة نقية الى مادة مختلطة (شكل 2) [4,5].

الاذابة المزدوجة

يستخدم مذيبان احيانا في عمليات الاستخلاص لفصل مكونين في المادة المغذية عن بعضهما البعض على سبيل المثال خليط (p-o Nitro benzoic acid) يمكن فصلهما باستخدام مذيبين هما (chloroform) والماء (H₂O) حيث يقوم الماء باذابة (Ortho isomer) في حين يقوم الكلوروفورم باذابة (Para Isomer) يدعى مثل هذا الاستخلاص بالاستخلاص الجزئي (fractional extraction). اما في حالات اخرى يستخدم فيها مذيبان ذوي انتقائية وقابلية اذابة مختلفتين (Diverse selectivity and solubility) يكونان مع بعضهما مذيب ايزوتروبي ذو درجة غليان ثابتة احدهما مذيب والآخر مثبط انتقائي وخير مثال على ذلك هو في وحدة ازالة الشمع (Tol/MEK) يدعى مثل هذا المذيب (Double solvent) وينسب معينة (50/50) حيث يفترض بالتولوين اذابة الدهن تاركا الشمع ولضمان عدم اذابة الشمع يستخدم المثلث اثيل كيتون كمثبط يقلل من خاصية الاذابة العالية للتولوين (جدول 1) [10] يمثل نموذجا لمذيب مزدوج تتغير نتائج الاذابة بتغير نسبة خلط المذيبين. من اهم المشاكل التي تواجه منظومة الاذابة المزدوجة هي تفكك المذيب المزدوج او تغير في درجة الغليان الثابتة سببها عدم مراعاة نسبة المزج مع تغير نوعية المادة المغذية الداخلة (المذاب المراد استخلاصه) او سببها تغير في ضغوط المنظومة اما نتائج هذه المشكلة هو تطاير جزئي لمذيب دون اخر مما يقود لاحقا الى زيادة في قوة الاذابة للتولوين مثلا ويدهور مواصفات المنتج التي اهمها نقطة الانسكاب لذا نلاحظ تغير نسب خلط المذيبين على اختلاف منشأ الوحدة حيث يراعى الخام او المادة المغذية. [11]

الهدف من البحث :

ان الهدف من العمل الحالي هو رفع كفاءة وحدات الاستخلاص بالمذيبات من خلال استخدام الاذابة المزدوجة والتي تساهم بشكل فعال بازالة المركبات الاروماتية ذات معامل اللزوجة الواطيء بصورة انتقائية وعن طريق استخدام مذيب الفرفرال تارة واستخدام مذيب (N-MP) تارة اخرى واجراء المقارنة ومن ثم استخدام المذيبين معا ليشكلا مذيبا مزدوجا واحد يمتلك مواصفات تساهم في تحسين مواصفات الزيت المنتج فيما لو استخدم كل مذيب على حدة وبذلك فالعمل الحالي يشتمل

على

1- دراسة تأثير متغيرات التشغيل وهي درجة حرارة الاستخلاص ونسبة المذيب الى الدهن في مواصفات الرافينات المنتج^[3] معامل اللزوجة واللزوجة ومعامل الانكسار والمحتوى الكبريتي والكاربوني الكثافة بالاضافة الى التغير في الانتاج للمادة المغذية المواصفات في جدول 2 .

2- دراسة مواصفات المذيبين(جدول 3)^[9,8,1] واجراء مقارنة النتائج في حالة استخدام كل مذيب على حدة ومن خلال دراسة المواصفات الفيزيائية والكيميائية لكلا المذيبين تم الخروج بنتيجة امكانية استخدامهما في نفس الوقت وتأثير ذلك على المواصفة والانتاجية املا في رفع كفاءة الوحدة.

الاجهزة و المواد المستخدمة :

1. تم العمل في منظومة ريادية كما موضح في الشكل (3a,b) والتي تمثل وحدة استخلاص (laboratory batch extraction unit) وهو عبارة عن عمود زجاجي يمثل برج الاستخلاص مزود بغلاف او قشرة خارجية للسيطرة على الحرارة(Bench scale jacket) يتم التسخين والسيطرة على الحرارة بالدهن او هواء ساخن المار خلال القشرة او وسط التسخين والذي يسخن في حوض حمام زيت (oil bath) ويدفع خلال القشرة تحتوي المنظومة على خلط (mixer) يتم معايرته الكترونيا للحصول على عدد دورات ثابت وحسب الحاجة.^[10,9,1]
2. المادة المغذية Feedstock لوحدة الاستخلاص هي المقطر الجانبي الاول الناتج من وحدة التقطير الفراغي في مصفى الدورة^[3]. تتغذى وحدة التقطير الفراغي بمادة (RC reduced crude) وهي المادة الناتجة من اسفل برج التقطير الجوي التي تقوم بتصفية النفط الخام المنتج والمرسل من حقول البصرة وكركوك وشرقي بغداد ويبين الجدول (2) مواصفات المادة المغذية.
3. المذيبات Solvents : المذيبات المستخدمة والشائعة هي الفينول والفرفرال بالاضافة الى مثيل البيريليدون الاعتيادي. تم دراسة المواصفات الفيزيائية والكيميائية للمذيبين واجراء المقارنة لغرض استخدامهما لاحقا (جدول 3)^[11,10,7].

مواصفات الدهن :

الزيوت: هي عبارة عن مزيج معقد من الجزيئات تنتج من الوحدات التشغيلية بمرحلة اولية فتسمى زيوت اساس (Base oil) وفي المرحلة الثانية تنتج بعد الاضافة والمزج فتسمى زيوت التزييت (Lubricating oils) مختلفة الانواع مع صلاحية

استخدامها لفترات طويلة لتحقيق الوقاية التامة لاجزاء الالات والمعدات والمكائن الحديثة.^[12] اما الغرض من التزييت فبالاضافة لتقليل الاحتكاك والبري يقوم الزيت بالعمل كعازل بين الاجزاء المتحركة للماكنة وبالتالي اطالة عمر الماكنة وتقليل الطاقة اللازمة لتشغيلها كما انها تقوم بعمل دور وسط تبريد وتنظيف لاجزاء المحرك. للزيوت خواص عديدة تحدد جودتها وصلاحيتها بعض هذه الخواص يتم الحصول عليه وتعديله بوحدات الاستخلاص^[9, 10] وكما يلي (لاحظ مخطط المواصفات شكل 4)^[13, 3] :

1. اللزوجة ASTM-D445: Viscosity

هي مقاومة السائل لازاحة احدى طبقاته بالنسبة لطبقة اخرى تحت تأثير قوى خارجية او بعبارة اخرى قياس مقاومة الزيت للانسباب او للاحتكاك الداخلي. تعتبر من الخواص المهمة في تصنيع زيوت التزييت كما يعتمد عليها في تصنيف الدرجات واختيار الزيت الملائم وزيادة اللزوجة لاي زيت اثناء الاستعمال تعني تاكسد الزيت وتدهور مواصفته. اللزوجة انواع منها الديناميكية المطلقة وحداتها البويز والسنتي بويز (غم/سم²/ثانية) والكابنماتيكية وهي نسبة اللزوجة الديناميكية الى كثافة السائل بنفس الدرجة وحداتها الستوك والسنتي ستوك (سم مربع/ثانية) وغيرها مثل سيبولت ولزوجة فورال ولزوجة انكلورريدود. تنخفض اللزوجة في وحدتي الفرفرال وازالة الاسفلت بسبب ازالة الارومات والاسفلتين وترتفع في وحدة ازالة الشمع بسبب انخفاض الكثافة.

2. معامل اللزوجة ASTM-D2270: Viscosity Index (V.I)

هي قابلية الزيت في الحفاظ على سيولته خلال مدى معين من درجات الحرارة وهورقم يتراوح من الصفر الى المئة او اكثر ويتم احتسابه من معرفة اللزوجة الكابنماتيكية في 100 درجة فهرنهايت و 210 درجة فهرنهايت وباستعمال جداول خاصة ويمثل الفحص لمادة الرافينات مؤشر لمدى كفاءة الاستخلاص وفيما اذا كانت الزيوت المنتجة ذات معامل لزوجة واطيء او عال كما انه يمثل مؤشرا للمكونات والذي يمثل تغير معامل اللزوجة بالنسبة لمكونات المادة المغذية لاحدى النماذج مما يبين انه كلما تم ازالة ارومات كلما تحسن معامل اللزوجة. يقل معامل اللزوجة قليلا في وحدة ازالة الشمع ويرتفع مرة ثانية في وحدة الهدرجة.

3. عامل الانكسار ASTM-D1218: Refractive Index (R.I)

هوالنسبة بين جيب زاوية سقوط ضوء طول موجته 589.3 نانومتر الى جيب زاوية الانكسار لذلك الضوء عند مروره من الهواء خلال الزيت في درجة حرارة معينة اهميته: يستخدم في تمييز وتحديد نقاوة المادة العضوية ويستفاد منه في معرفة

التركيب الكيماوي للزيت او المشتقات النفطية وله علاقة بمعامل اللزوجة واللون.يستدل من معامل الانكسار على كفاءة عملية الاستخلاص حيث للارومات معامل انكسار اكبر من المكونات الاخرى.

4. اللون (Color): ASTM-D1500

وهو دالة لمكونات الدهن حيث تتدرج المكونات من اللون الفاتح الى اللون الغامق فالبارافين ثم النفثين فالارومات واخيرا الاسفلت ولذلك يستدل من معرفة على كفاءة اغلب العمليات الانتاجية فجد لكل منتج في كل مرحلة لون خاص به يتم قياس اللون بعدة طرق هي طريقة الجمعية الامريكية للفحص والمواد (ASTM Union Coulometer): المدى من صفر الى ثمانية وكلماتحسن اللون قل الرقم. يستخدم لجميع المواد الخام والرافينات والزيوت الخالية من الشمع والمهدرجة امازيت المغازل الثقيل (40 spindle) في قياس بطريقة سيبولت بالاضافة لطريقة (ASTM) تكمن اهمية الفحص في معرفة مدى كفاءة عمليات الاستخلاص لكون المواد المكونة للرافينات افتح من نظيرتها في الاستخلاص كما يستدل منه على كفاءة وحدة التقطير ووحدة الهدرجة. اضع الى ذلك عندما يصبح لون المنتج النهائي غامقا يعزى ذلك لوجود بقايا من المركبات النتروجينية والاكسجينية والتي تعجل من عملية الاكسدة عند الحرارة العالية.

5 . نسبة الكبريت (Sulfur content): ASTM-D2622

تنخفض نسبة الكبريت في وحدات الاستخلاص بسبب ازالة المواد الثقيلة والارومات وكذلك في وحدة الهدرجة بسبب التفاعل اما اهمية معرفة نسبة الكبريت فهي: يتسبب الكبريت في خفض القيمة الحرارية و تأكل معدات الاحتراق وتلوث البيئة باكاسيد الكبريت ويساعد على تكوين الترسبات اثناء الخزن.

النتائج و المناقشة:-

١ . دراسة عملية الاستخلاص و متغيرات التشغيل وتأثيرها في المواصفة
اهم متغيرين من متغيرات التشغيل هما درجة حرارة الاستخلاص ونسبة الاذابة ^[11] تعرف درجة حرارة الاستخلاص بانها الدرجة الحرارية التي يتم عندها الفصل بين طبقتي الرافينات-مذيب وطبقة الاكستراكت- مذيب وهي جزء مهم من المنظومة الحرارية لبرج الاستخلاص كونها تؤثر في كفاءة المذيب القطبي اما نسبة الاذابة فهي ن سية المذيب الى المادة المغذية وبتغيرها تتغير ظروف التشغيل ومواصفات المنتج حيث يتم تغييرهما بواسطة السيطرة على حرارة الدهن في القشرة والاحماء للمادتين اما نسبة الخلط فهي نسبة يتم التحكم بها من خلال عملية تغيير حجم المذيب الى حجم الدهن في كل

قراءة .يتم القيام بعملية الاستخلاص في كل تجربة او قراءة ومن ثم يتم فصل المحلولين الرافينات والاكستراكت ليتم حساب الانتاجية من خلال اجراء موازنة مواد عامة وكذلك يتم دراسة واجراء الفحوصات للحصول على المواصفات المطلوبة. بالنسبة لتعيين درجات حرارة الاستخلاص فيتم تعيينها من خلال خلط المذيب والدهن واجراء التسخين الا ان يتم التجانس تسجل هذه الحرارة وهي درجة حرارة الاذابة الحرجة والتي يتم طرح (35-40) للحصول على درجات حرارة الاستخلاص^[1] وكالاتي (70-80-90-100-110 °C) اما بالنسبة لنسب الخلط فتختلف بالنسبة للمذيبين كون ان مذيب (NMP) يتمتع بقوة اذابة عالية. كما موضح في الجدول رقم (3).

1.1. دراسة عملية الاستخلاص بمذيب الفرفرال و بمذيب المثيل بيريليدون الاعتيادي NMP بصورة منفصلة:

تم دراسة عملية الاستخلاص بالفرفرال وتأثير المتغيرات التالية في المواصفة والانتاج.

1.1.1. درجة حرارة الاستخلاص: تم اجراء عملية الاستخلاص بدرجات حرارة استخلاص مختلفة وكالتالي 70-

110-100-90-80 درجة مئوية

1.1.2. نسبة خلط مذيب / دهن مختلفة وكالتالي 1:1 ، 2:1 ، 3:1 ، 4:1

وفق المتغيرات اعلاه تم دراسة تغير المواصفات التالية للزوجـة-معامل اللزوجـة - الكثافة - معامل الانكسار - الانتاج.

يمكن ان نستنتج الملاحظات التالية:

a. تتخفض لزوجة الزيت عند اجراء عملية الاستخلاص بسبب ازالة المواد الاروماتية والتي تتمتع بلزوجة عالية

(جدول 1 للزوجـة انخفضت من 39.64 cSt, @ 40°C ، 5.53 cSt, @ 100°C) الى (9-13، 2-3

لكلا المذيبين جدول 4,5)

b. ان ازالة المواد الاروماتية ذات القابلية العالية على التاكسد يتسبب في رفع معامل اللزوجـة وكلما زادت انتقائية

المذيب لهذه المواد القطبية يساهم ذلك في اعطاء ثباتية للتاكسد ومقاومة للتغير الحاد في اللزوجـة مقابل التغير

الحاصل في الحرارة اي تحسين معامل اللزوجـة.(جدول 1 معامل اللزوجـة 60 ارتفع الى 109 للفرفرال و 119

لمذيب البيريليدون مراجعة الجدول (4,5) و الشكل (5,6))

c. للارومات لون ومعامل انكسار اعلى من مكونات الدهن الاخرى لذلك فان ازالتها يساهم في خفض معامل

الانكسار وتحسين اللون للرافينات ويعطي مؤشر لجودة المذيب وكفاءة الاستخلاص.(انخفض معامل الانكسار

من 1.4978 الى 1.447 لمذيب الفرفرال و 1.4429 للمذيب المثيل بيريليدون مراجعة الجدول (4,5) و الشكل

(7,8).

d. كلما زادت قوة اذابة الارومات فان ذلك سوف يطرح نزولا مع الاكسترات فتزداد كمية المادة الغير مرغوبة على حساب انتاجية الرافينات والذي تتحسن مواصفته مراجعة الجدول (4,5) والشكل (9,10) .

اما المتغير الثاني وهو نسبة الاذابة فزيادته الى حد معين يؤثر في الرافينات حيث تنخفض اللزوجة ويرتفع معامل اللزوجة ويقل معامل الانكسار ويقل الانتاج كما يلاحظ من الجدول (5,4) والاشكال المذكورة انفا.

1.2. دراسة مقارنة نتائج المذيبين

و يمكن مقارنة عملية الاستخلاص لكلا المذيبين من خلال الجدول (6) الذي يوضح ما يلي:

1. انتاج الرافينات اعلى في حالة استخدام الفرفرال.
2. مواصفة الرافينات افضل في حالة استخدام مذيب البيريلىدون ومن خلال دراسة المواصفات الفيزيائية للمذيبين وكذلك خواصهما الكيماوية يلاحظ عدم تفاعل المذيبين عند خلطهما مع بعضهما البعض ، للمذيبين ثباتية ضد الحرارة لغاية C 230 بالنسبة للفرفرال و C 300 لمذيب NMP.
3. استرجاع كلا المذيبين بتاثير الضغط الفراغي كما يتم التعامل مع المذيبين بوجود الغاز الخامل.
4. يمكن استبدال مذيب البيريلىدون بالفرفرال للحصول على مواصفة افضل نسبة خلط اقل لنفس الانتاج سنحصل على تاثير بيئي اقل ولكن هذا سيكون على حساب الناحية الاقتصادية وازافة او تغيير معدات في الوحدة^[11,12].

1.3. دراسة عملية الاستخلاص عند استخدام الاذابة المزوجة اي خلط المذيبين معا
لماورد اعلاه من تماثل في الخواص الفيزيائية بين المذيبين ولتطابق تاثيرهما كلا على حدة في الدهن المنتج لذا يتم تجربة خلط المذيبين معا للحصول على افضل انتاج وافضل مواصفة والابتعاد عن الاستبدال الكامل للمذيب . فعند خلط المذيبين بنسب خلط مختلفة لوحظ تغير درجة حرارة الاذابة الحرجة للمذيبين عند خلطهما.
و من عملية خلط المذيبين واجراء عملية الاذابة كما وضح في اعلاه وبنسب خلط المذيبين المتغيرة ونسب اذابة الى الدهن للحصول على درجة حرارة الاذابة الحرجة والتي تحدد لاحقا وعليه تم اجراء عملية الاستخلاص وفق درجات حرارة مختلفة وتم تثبيت نسبة الاذابة المذيب المزوج الى الزيت وكانت النتائج كما في الجدول (7) والذي يمثل نتائج مذيب الفرفرال زائدا البيريلىدون نلاحظ تحسن معامل اللزوجة وانخفاض اللزوجة وانخفاض معامل الانكسار وتقل الانتاجية بزيادة درجة حرارة الاستخلاص او زيادة نسبة خلط المذيب الى الزيت.

من الاشكال (11,12,13) يلاحظ ما يلي

1. اعتماد انتاج الرافينات على اضافة NMP بصورة واضحة حيث نسبة اضافة NMP اقل من 30% للفترة (40-60) تكون اعلى انتاجية (68.3-68.5) يقابلها تغير محسوس في معامل الانكسار ويلاحظ وجود افضل معامل انكسار في هذه الفترة .
2. في كل فترات خلط المذيبين للحصول على مذيب مزدوج جديد فان المذيب الجديد يعطي انتاجية افضل لو استخدم كلا على حدا وتم دراسة هذه الحالة حيث يسلك المذيب في الفترة (40-60) سلوك يشكل ظاهرة يمكن تفسيرها كالتالي عند اضافة NMP الى الفرفرال وينسب الفترة الاولى تحدث زيادة في انتقائية المذيب المزدوج والتي تظهر من خلال اتحاد جزيئات من نفس النوع للمذيب الانتقائي القطبي فتزداد خاصية الاذابة الانتقائية لدى المذيب المزدوج الى حد معين او نسبة خلط معينة ولنفس درجات الحرارة يقوم المذيب الانتقائي بسحب وانتقاء الجزيئات الاروماتية القطبية كنتيجة لقوى التجاذب المتبادلة تحدث اذابة انتقائية تقتصر على الارومات مما يزيد من كمية انتاج المادة المرغوبة تختلف هذه الزيادة عن المذيب الواحد التي غالبا ماتكون الزيادة في الانتاج على حساب المواصفة وذلك لذويان مواد غير مرغوبة تذهب مع الرافينات فيزداد الانتاج .

الاستنتاجات والتوصيات

1. ان اي تغيير في ظروف الوحدة ومتغيرات التشغيل يؤدي إلى تغير في المواصفة والانتاج اي ان زيادة نسبة خلط المذيب الى المادة المغذية ورفع درجات حرارة الاستخلاص كفيلا برفع معامل اللزوجة وخفض اللزوجة وخفض معامل الانكسار يرافقه انخفاض في الانتاج لكلا المذيبين ولحد معين وبذلك يواجه المصمم مشكلة ارتباط رفع الانتاج بتحسين المواصفة والعكس صحيح.
2. في حالة اضافة الفرفرال الى NMP يزداد انتاج الرافينات ويقل مستوى جهد الوحدة الحراري. وفي حالة اضافة NMP الى الفرفرال يزداد انتاج الرافينات مع تحسين الوسط البيئي ولكن للفترة (40-20) وللاسباب اعلاه
3. يتضح ان أفضل إضافة هي عند خلط NMP 30% إلى 70% فرفرال وبذلك يمكن يتم استرجاع للمذيب بدرجة حرارة لغاية C 230 وبضغط فراغي (100 cm Hg) في مثل هذه الظروف ترتفع الإنتاجية إلى 4.4% والحصول على معامل لزوجة عالي 119.

٤ . وأخيرا يتضح مما سبق انه باضافة مذيب NMP الى الفرفرال بنسبة معينة يتم رفع كفاءة الوحدة الفنية حيث نحصل على أفضل مواصفة معامل لزوجة 119 ويتم رفع كفاءة الوحدة الاقتصادية من خلال زيادة الانتاج الى 4.4% يقلل من التأثير البيئي للفرفرال حيث ان مذيب البيريليدون اقل سمية واكل تسبب في التاكل واكل كلفة صيانية وتشغيلية لانخفاض نسبة المذيب المطلوبة وبذلك ترفع من كفاءة الوحدة بيئيا [1,11,12] :

المعامل	الفرفرال	المثيل بيريلدون
Emulsibility	Low	Moderate
Corrosiveness	Intermediate	Low
Energy cost	Moderate	Low
Investment cost	Intermediate	Low
Maintenance cost	Low	Low
Operating cost	Intermediate	Low

المصادر

١. اخميتوف ،صفاء اخميتوفج.تكنولوجيا التصفية المتقدمة في انتاج وتصفية النفط والغاز،دار نشر كيليم روسيا ،اوبا 2002.
٢. د.فاخر فالح حسن .د. مصطفى محمد رضا الفائز انتقال المادة في التطبيقات الهندسية،جامعة البصرة 1991.
٣. معهد التدريب النفطي ،تقنية النفط والغاز،مطبعة السعدون ،بغداد1990 .
4. Treybal, R. E., Liquid Extraction, McGraw Hill, 2nd ed., 1963.
5. Nelson, W. L., Petroleum Refinery Engineering, 4th ed., McGraw -Hill Book Co., New York, 1958.
٦. محمد إسماعيل عمر،صناعة وتكرير البترول،دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع،القاهرة، 2007.
٧. جيرنجكوف ن.أ،تكنولوجيا تصفية النفط والغاز،الجزء الثالث ،صناعة الزيوت التسويقية ،مجلة كيمياء النفط ،روسيا ،1978 ،عدد 5،ص 424 .
8. Coulson, J.M., Richardson, J.F., Backhurst, J.R., and Harker, J.H., “Chemical Engineering”, vol.2, 5th ed., Pergamon Press, 2002.
٩. شكولنكوف ف.م. ،كوليسنيك اي . او ،مقالة بحث ازالة الارومات باستخدام المثليل بيريلدون الاعتيادي ،مجلة تصفية النفط والبتروكيمياويات ،روسيا ،1989،عدد 12،ص 424.
١٠. ايفانوف أي بي ،رزاييف أن بي ،ياشيف أر.جي مقالة بحث استبدال مثليل البيريلدون بدلا عن الفينول في تصنيع الدهون ،مجلة كيمياء وتكنولوجيا الوقود والزيوت ،روسيا 2000،عدد 5 ،ص 44-45.
١١. عبد.احمد غافل ،الكوف ب.ل ،مقالة بحث تأثير طبيعة المذيب في كفاءة عمليات الاستخلاص ،جامعة اوبا النفطية الحكومية ،مجلة النفط البشكيرية،روسيا.عدد اذار ، 2006 ص1-4.
١٢. عبد احمد غافل ،الكوف ب.ل ،ازناباييف ش.ت.رفع كفاءة ابراج التقطير باستخدام البدائل ،جامعة اوبا النفطية الحكومية ،مجلة النفط البشكيرية ،روسيا،عدد نيسان 2007، ص 1-14.
١٣. رحمانوف د.ل ،دلماطوف ل.ف ،الكوف ب.ل. مواصفات الوقود والزيوت النفطية، الجزء الثالث روسيا 2006 ص 312.

14. A.K.Jain, D.K.Sarkar and S.J.Chopra, 'Lube Refining with NMP Solvent', R&D DIVISION, ENGINEERS INDIA LTD, GURGAON, HARYANA 2010

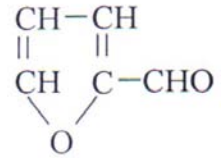
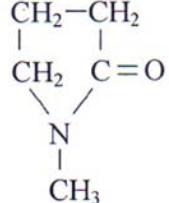
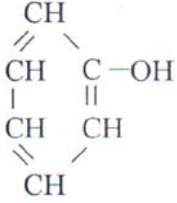
جدول (1): نموذج لمذيبين مزدوجين في وحدة ازالة الشمع بالمذيبات. وكذلك تغير انتاج ومواصفة المذاب بالنسبة لتغير نسب المذيب (رافينات 350-420 °C)

Solvent	Yield Mass%	Pour Point °C
Aceton\Tol.		
15\85	76	-2
25\75	74	-5
35\65	73	-8
45\55	68	-11
MEK\TOL		
40\60	75	-7
50\50	72	-13
60\40	72	-14
80\20	68	-15

جدول (2): خواص مقطع زيت التزيت الخفيف

No.	Specification	Lube oil Values
1	Density, at 20°C kg/m ³	893
2	Viscosity, cSt, @ 40°C	39.64
3	Viscosity, cSt, @ 100°C	5.53
4	Viscosity index	60
5	Refractive index (n_D^{25})	1.4978
6	Pour point, °C	20
8	COC flash point, °C	183
9	Sulfur content, % Wt	2.8401
10	Color, ASTM-D1500, at 25°C	5
11	Distillation fraction against temperature vol%	temperature, °C
	I.B.P	290
	10%	310
	20%	336
	30%	342
	40%	350
	50%	365
	60%	378
	70%	410
	80%	435
	90%	440
	98%	450

جدول(3): مقارنة بين خواص المذيبات الفورفرال و NMP [10]

	Furfural	NMP	Phenol
Structure			
Relative cost, \$ 1978	1.0	1.5	0.36
Density, 25/4°C, g/cm ³	1.1563	1.03	1.07
Boiling point, °C	161	202	182
Freezing point, °C	-36.5	-24	40
Selectivity	Excellent	Very good	Good
Solvent power	Good	Excellent	Very good
Stability	Good	Excellent	Very good
Biodegradability	Good	Good	Good
Toxicity	Moderate	Low	High

جدول (4): دراسة تغير المواصفات التالية للزوجة-معامل اللزوجة - الكثافة - معامل الانكسار - الانتاج في عملية الاستخلاص بمذيب الفورفرال .

Yield % wt.	Refractive index	Viscosity index	viscosity @ 40 C , cst	Viscosity at 100 °C, cst	solvent to oil ratio wt/wt	Temperature oC	Run No.
81.26	1.4625	94.3	13.61	3.12	1:1	70	1
72.12	1.458	99.9	12.09	2.99	2:1	70	2
65.28	1.456	103.9	11.23	2.88	3:1	70	3
57.68	1.4541	104.2	10.6	2.78	4:1	70	4
78.89	1.4615	95	12.12	2.97	1:1	80	1
67.38	1.4578	100.4	10.79	2.79	2:1	80	2
62.1	1.4555	104.5	9.93	2.67	3:1	80	3
53.34	1.4531	105.3	9.79	2.65	4:1	80	4
76.1	1.46	97.2	11.98	2.96	1:1	90	1
64.85	1.4574	100.8	10.59	2.76	2:1	90	2
57.08	1.421	104.9	10.23	2.72	3:1	90	3
47.94	1.4491	106.9	9.98	2.69	4:1	90	4
73.32	1.4585	98.5	11.87	2.95	1:1	100	1
62.09	1.4553	104.5	10.29	2.73	2:1	100	2
54.41	1.4488	107	9.83	2.66	3:1	100	3
43.65	1.4469	108	9.54	2.62	4:1	100	4
69.01	1.4573	101.5	10.94	2.83	1:1	110	1
57.54	1.4475	107.8	10.01	2.69	2:1	110	2
47.88	1.4466	109.3	7.45	2.61	3:1	110	3
38.42	1.447	109.7	8.88	2.51	4:1	110	4

جدول (5): دراسة تغير المواصفات التالية للزوجة-معامل اللزوجة - الكثافة - معامل الانكسار - الانتاج في عملية

الاستخلاص بمذيب المثيل بيريليدون الاعتيادي NMP .

Yield % wt.	Refractive index	Viscosity index	viscosity @ 40 C , cst	Viscosity at 100 °C, cst	solvent to oil ratio wt/wt	Temperature oC	Run No.
85.29	1.4635	94.10	13.80	3.21	0.5:1	70	1
80.49	1.4601	99.10	11.53	2.9	1.0:1	70	2
74.23	1.4579	103.2	10.88	2.82	1.6:1	70	3
69.67	1.4556	103.8	10.80	2.81	2.0:1	70	4
66.92	1.4542	103.5	10.44	2.75	2.5:1	70	5
82.53	1.4611	96.10	11.95	2.95	0.5:1	80	1
76.74	1.4591	100.70	11.22	2.86	1.0:1	80	2
72.99	1.4555	103.2	10.27	2.72	1.6:1	80	3
65.07	1.4551	107.2	9.52	2.62	2.0:1	80	4
62.32	1.4518	107.8	9.49	2.61	2.5:1	80	5
79.78	1.4594	97.00	10.64	2.75	0.5:1	90	1
74.02	1.4576	104.50	9.99	2.68	1.0:1	90	2
70.27	1.4550	107.00	9.06	2.53	1.6:1	90	3
62.21	1.4543	113.10	8.44	2.47	2.0:1	90	4
59.46	1.4501	114.30	8.45	2.45	2.5:1	90	5
77.03	1.4572	102.50	9.17	2.53	0.5:1	100	1
70.28	1.4552	107.10	8.83	2.49	1.0:1	100	2
68.53	1.4539	110.01	8.32	2.45	1.6:1	100	3
58.71	1.4524	115.60	8.16	2.40	2.0:1	100	4
55.96	1.4489	116.01	8.12	2.39	2.5:1	100	5
74.28	1.4568	105	8.55	2.43	0.5:1	110	1
67.52	1.4549	109.1	8.24	2.39	1.0:1	110	2
64.78	1.4523	113.6	7.94	2.35	1.6:1	110	3
54.92	1.4452	117.10	7.47	2.27	2.0:1	110	4
52.17	1.4429	118.9	7.34	2.25	2.5:1	110	5

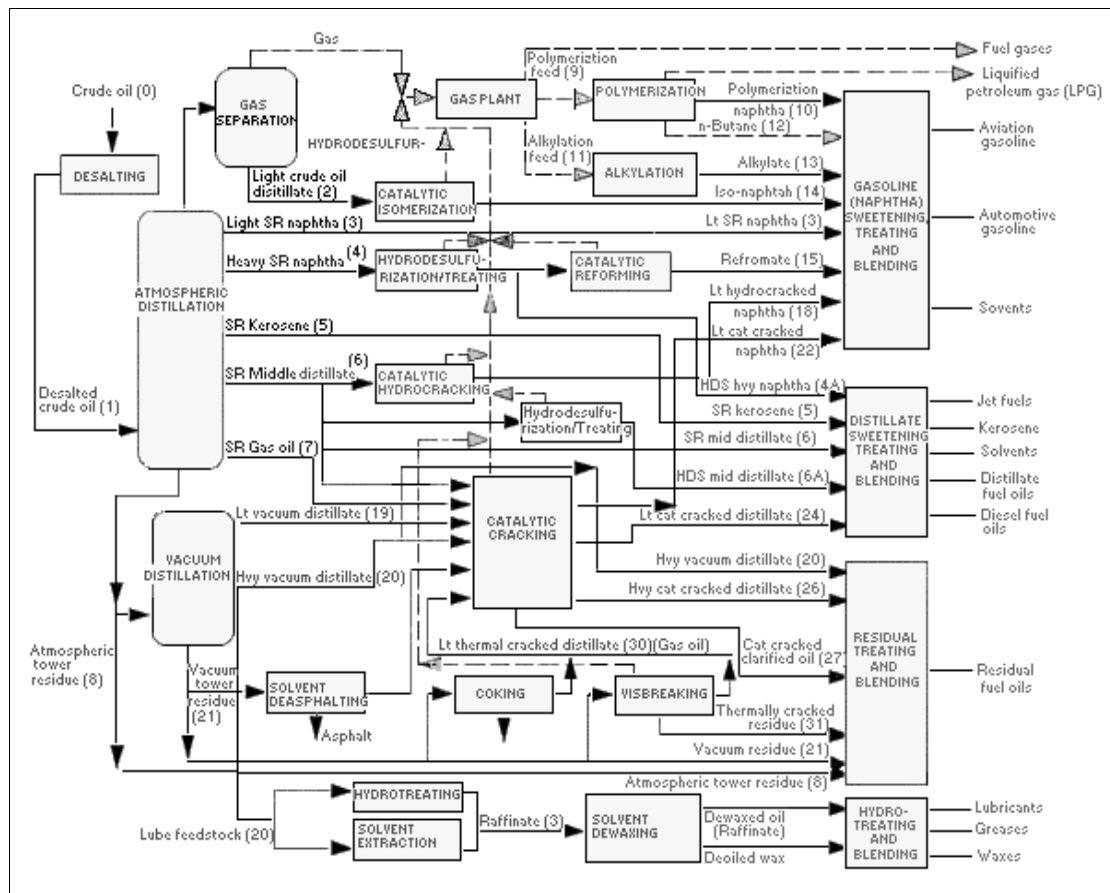
جدول(6) مقارنة المواصفات التالية للزوجة-معامل اللزوجة - الكثافة - معامل الانكسار - الانتاج في عملية

الاستخلاص بمذيب الفورفراول و مذيب المثيل بيريليدون الاعتيادي NMP

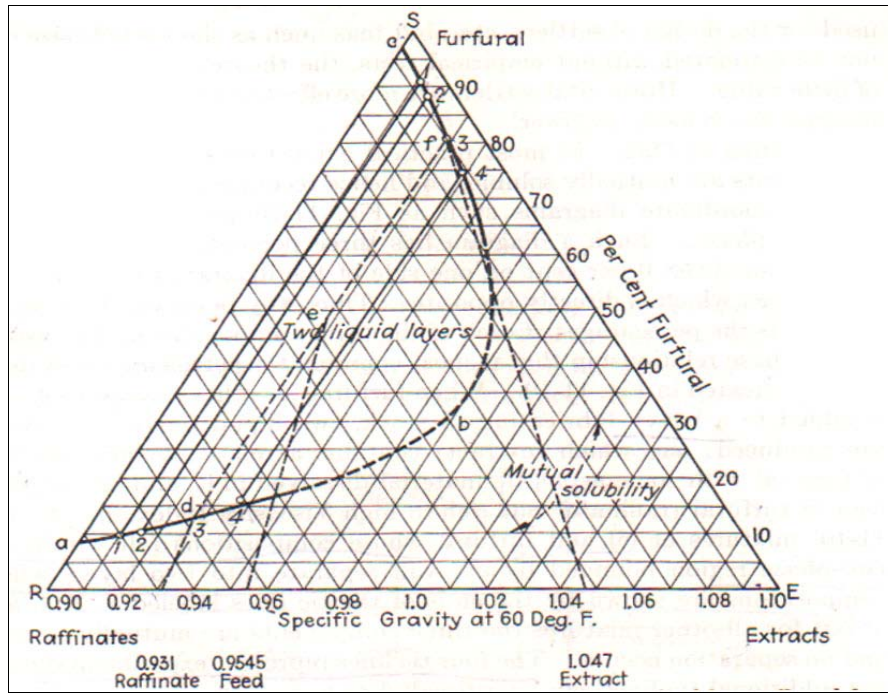
No	Solvent	Extraction Temperature °C	Solvent to oil ratio %mass	Viscosity at 100 °C, cst	VI Viscosity index	RI Refractive index at 50 °C,	Yield mass%
1.	Furfural	70	2:1	2.99	99.90	1.4580	72.12
	N-MP			2.81	100.40	1.4556	69.67
2.	Furfural	80	2:1	2.79	100.40	1.4578	67.38
	N-MP			2.62	107.20	1.4551	65.07
3.	Furfural	90	2:1	2.76	100.80	1.4575	64.86
	N-MP			2.47	113.10	1.4543	62.21
4.	Furfural	100	2:1	2.73	104.50	1.4553	62.09
	N-MP			2.40	115.60	1.4524	58.71
5.	Furfural	110	2:1	2.69	107.80	1.4475	57.54
	N-MP			2.27	117.10	1.4452	54.92

جدول (7): دراسة تغير المواصفات التالية للزوجة-معامل اللزوجة - الكثافة - معامل الانكسار - الانتاج في عملية الاستخلاص بخليط المذيبين الفورفرال و المثيل بيريليدون الاعتيادي NMP

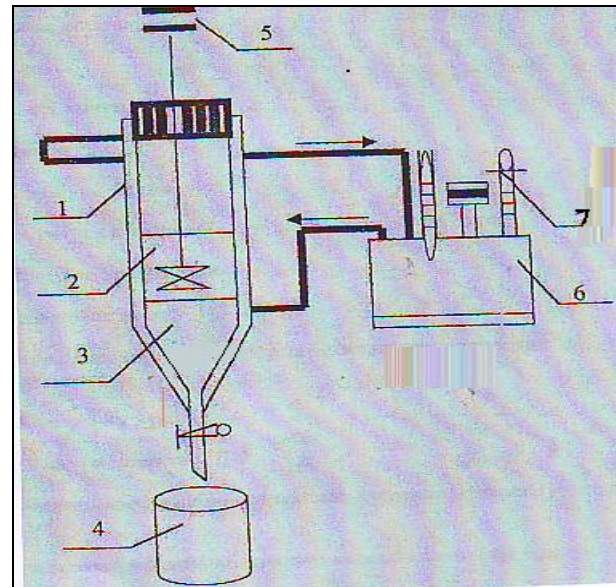
Specification	Furfural: N-MP										
	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90	0:100
Critical solvency temp/ C°	130	130	130	128	125	122	118	118	115	110	110
Solvent/oil ratio/mass%	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1
Extraction temperature / C°	95	95	95	93	90	87	83	83	80	75	75
Yield mass%	64	65	68.3	68.6	68.5	63.6	64.6	64.6	63.6	62	61.8
RI refractive index at 50 C°	1.4575	1.4563	1.4452	1.4429	1.4501	1.4543	1.4538	1.4549	1.4466	1.4469	1.4542
VI viscosity index	100.80	105	117	119	116	113	111	109	109	108	103.5
Viscosity at 100 C° , cst	2.75	2.73	2.27	2.25	2.40	2.47	2.45	2.39	2.61	2.62	2.75
Viscosity at 40 C° , cst	10.59	10.29	7.47	7.34	8.16	8.44	8.32	8.24	9.45	9.54	10.44



شكل (1): مصفى متكامل يشمل وحدات تقطير جوية وفراغية ووحدات تكميلية



شكل (2): منحنى الطور للزيت الاساس مع مذيب الفورفرال بدرجة حرارة [5]

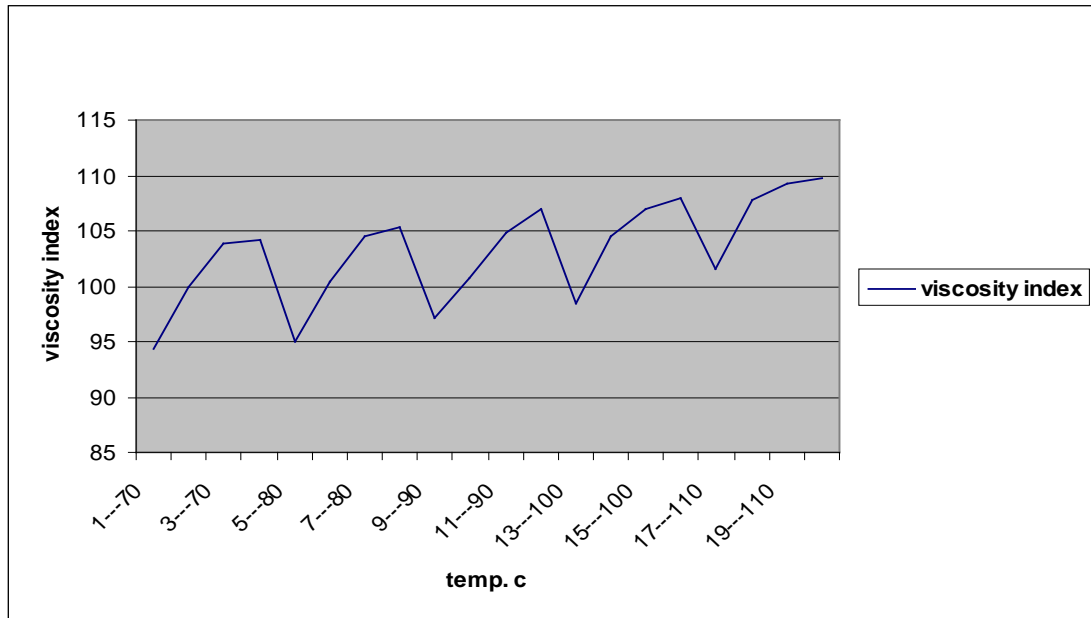


1	Extract column
2	Raffinate layer
3	Extract layer
4	Product container
5	Mixer
6	Thermostatic adjuster
7	Thermometer

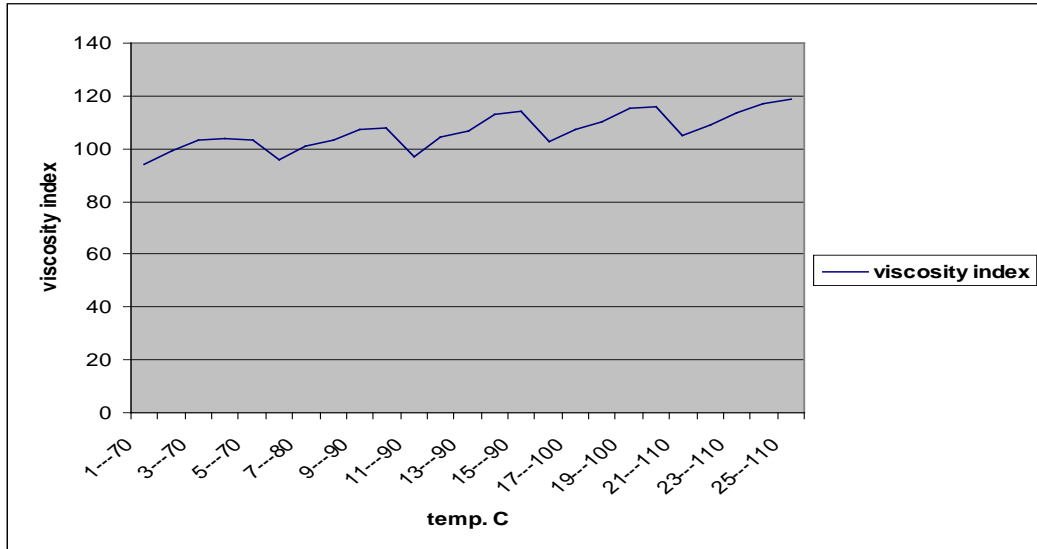
الشكل (3): مخطط و صورة وحدة استخلاص (laboratory batch extraction unit)

EFFECTS OF PROCESSING ON LUBE OIL				
Process	Deasphalting	Extraction	Dewaxing	Hydrofinishing
Feed	Vacuum resid	Distillate	Raffinate	Dewaxed oil
Product	Deasphalted oil	Raffinate	Dewaxed oil	Base Stock
By-product	Asphalt	Extract	Wax	Naphtha
Main improvement	Conradson carbon dec.	Viscosity Index incr.	Pour point dec.	Color improvement
Secondary Viscosity	Down	Down	Up	Down
Viscosity Index		Major	Down	Up
Density	Down	Down	Up	Down
Color	Down	Down	Unchanged	Major
Con. carbon	Major	Down	Down	Down
Aniline point		Up	Down	Up
Saturates		Up	Down	Up
Sulfur	Down	Down	Up	Down
Nitrogen		Down	Up	Down

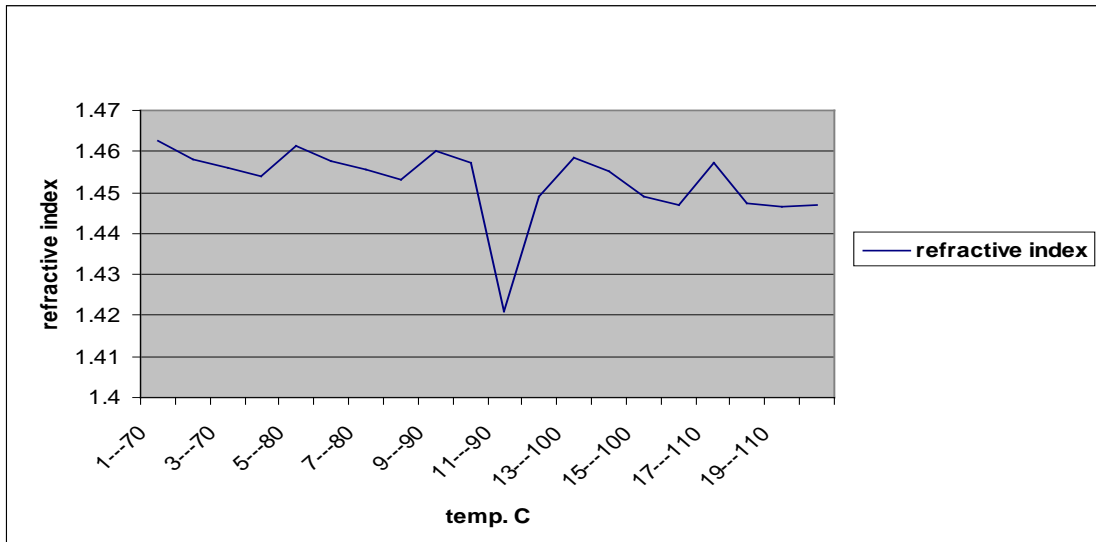
الشكل (4) مخطط يبين تاثير الوحدات التشغيلية في مواصفة الدهن المنتج [1]



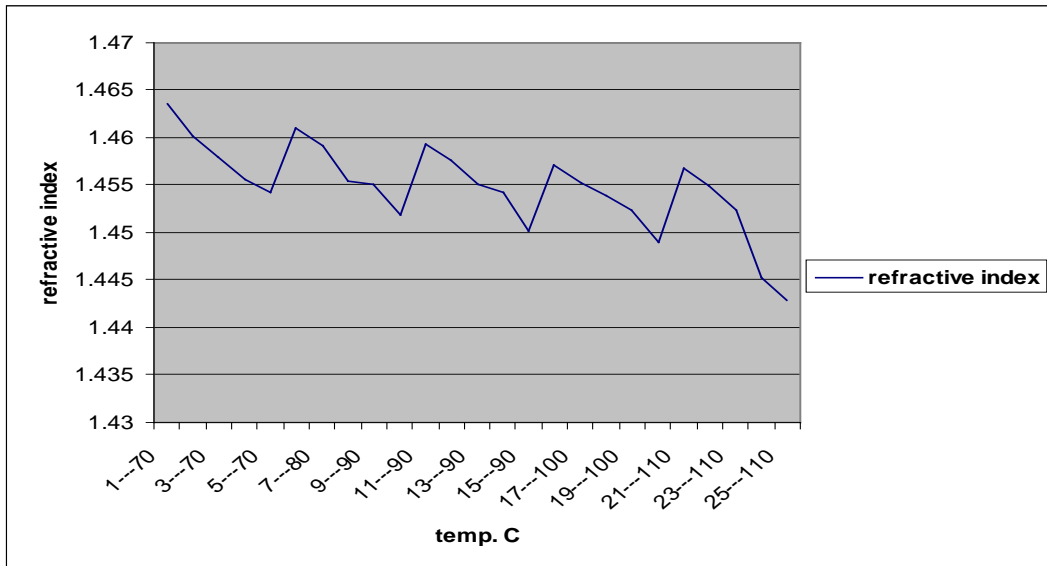
الشكل رقم (5) تغير معامل اللزوجة بتغير درجة الحرارة باستخدام مذيب الفرفورال



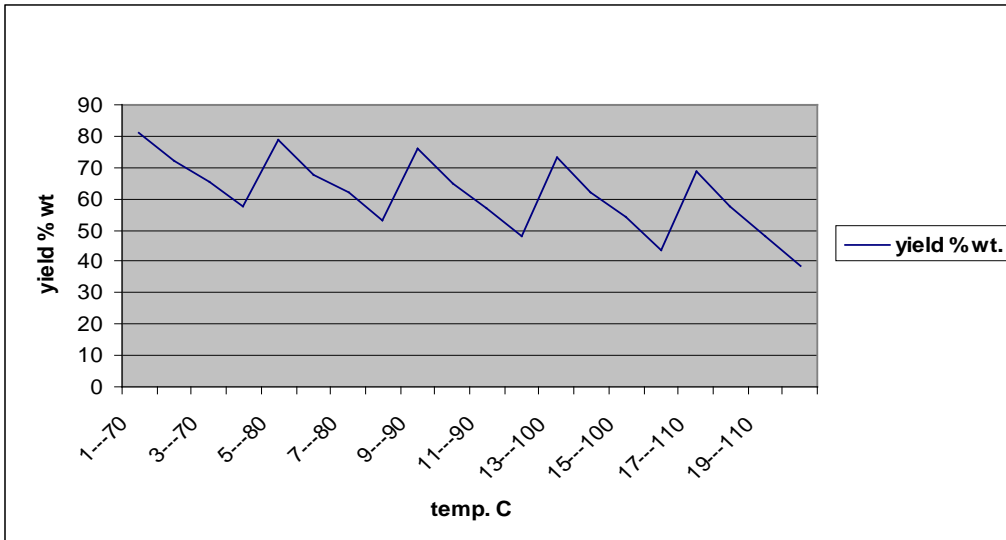
الشكل رقم (6) تغير معامل اللزوجة بتغير درجة الحرارة باستخدام مذيب الـ NMP



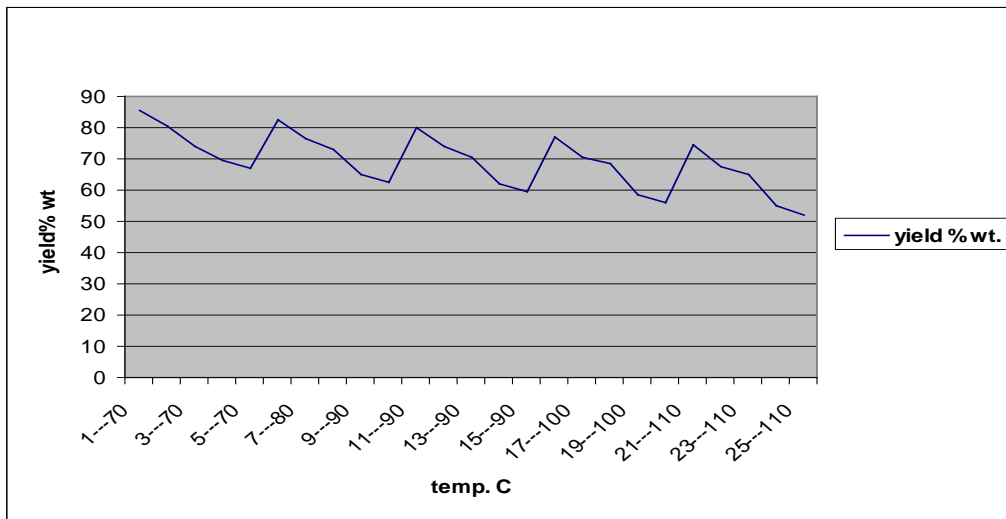
الشكل رقم (7) تغير معامل الانكسار بتغير درجة الحرارة باستخدام مذيب الفرفورال



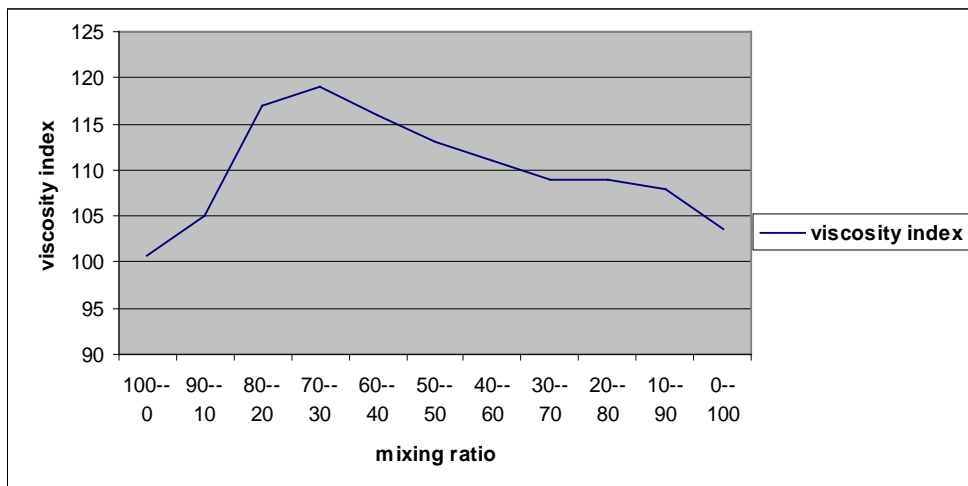
الشكل رقم (8) تغير معامل الانكسار بتغير درجة الحرارة باستخدام مذيب الـ NMP



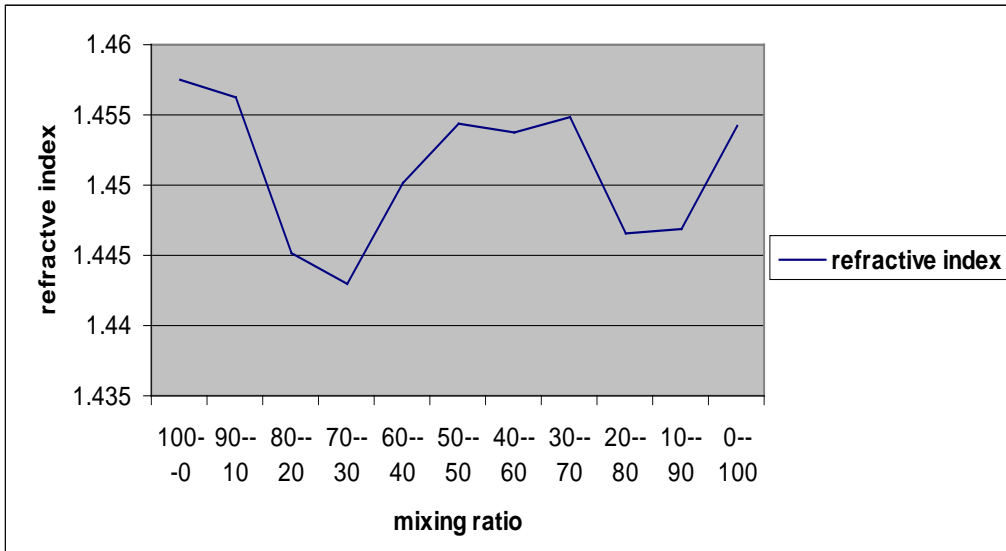
الشكل رقم (9) تغير الانتاجية بتغير درجة الحرارة باستخدام مذيب الفرفورال



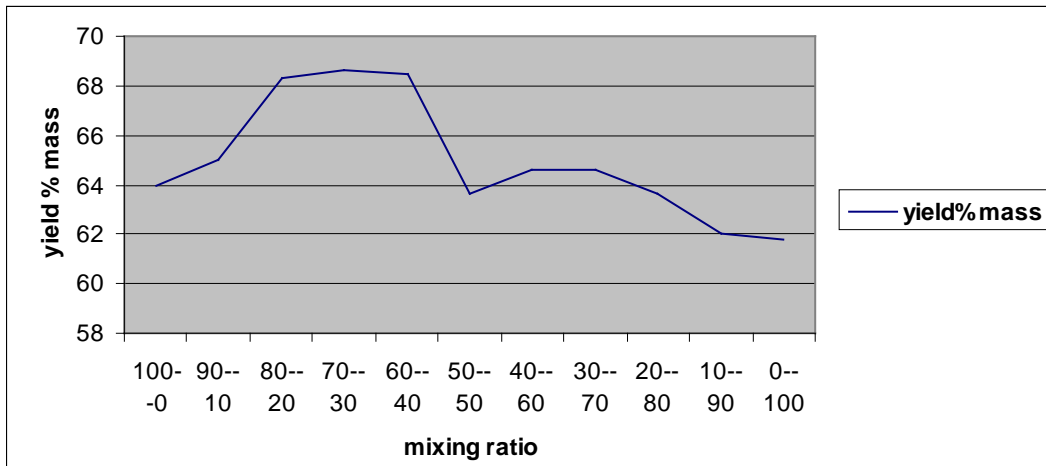
الشكل رقم (10) تغير الانتاجية بتغير درجة الحرارة باستخدام مذيب الـ NMP



الشكل رقم (11) تغير معامل اللزوجة بتغير درجة الحرارة باستخدام المذيب المزيج



الشكل رقم (12) تغير معامل الانكسار بتغير درجة الحرارة باستخدام المذيب المزوج



الشكل رقم (13) تغير الانتاجية بتغير درجة الحرارة باستخدام المذيب المزوج

EVOLUTIONARY OF EXTRACTING BASE OILS UNIT'S EFFICIENCY UTILIZING MIXED SOLVENT

Ahmed Ghafil Alibrahemi*, Naser Nassif Gassim, Dr. Adel Sharif Hamadi*****

*** Midland Refineries Company, Al-Doura Refinery, ahmedruss@yahoo.com**

**** Senior Chief Eng., Midland Refineries Company, Al-Doura Refinery,
n.j_99@yahoo.com**

*****University of Technology, Chemical Engineering Department,
dr_adelsharif@yahoo.com**

ABSTRACT

This research was conducted in extraction system under atmospheric pressure and different temperatures to improve the properties of lubricating oil produced from a vacuum distillation in the Al_Daura refinery, to increase the productivity of raffinate; the top product of extraction column, and to improve the process by using two different types of solvents i.e. furfural and normal NMP. The study included the effect of solvent specification such as solubility, selectivity, under variables temperature (70 ° C-110 ° C) and mixing ratio (0.5 / 1-4 / 1) in order to improve process efficiency and oil properties as viscosity index, viscosity, and refractive index, which is used as an indication of the hydrocarbon composition of the raffinate.

The results showed an increasing in the viscosity index from 60 to 109 for the furfural and 119 for NMP and, accompanied by low viscosity and refractive index, density, sulfur content and decrease in the amount of the resulting raffinate. The best results achieved for specification and productivity blending (80% furfural with 20% NMP and up to 60% furfural with 40% NMP), where viscosity index increased to (114) and refractive index decreased with increasing production rate.

KEYWORDS: extraction of lubricating oil, mixed solvents, improve the oil properties, furfural, NMP