

كما لوحظ إن إضافة الميثانول إلى اللقيم ليس فقط يرفع من درجة التحول لقطعة البنزين ومضاعفة كمية المنتجات من الأوليفينات والأرومات المطلوبة للصناعة البتروكيميائية ، بل إذا كان المطلوب أن تبقى نسبة التحول وكمية المنتجات للمزيج مشابهة لتلك الناتجة من تفكك البنزين بدون إضافة، فإن وجود الميثانول يسمح بتخفيض درجة حرارة العملية من ٥٤٠ إلى ٥٠٠ ° م ، مما يعني توفير إقتصادي في الطاقة المستهلكة .

كلمات دالة : التحول المحفز ، تفكك البنزين ، تفكك الميثانول .

المقدمة

معروف لدى المختصين في الصناعة البتروكيميائية إن جميع أصناف الأوليفينات من نوع Ethylen , Benzene , Toluene , Xylene (B. T. X.) و Propylene , Butylene (E. P. B.) والعطريات الحلقية من نوع Benzene , Toluene , Xylene (B. T. X.) هي الأصناف الأساسية للصناعة البتروكيميائية ^(١ ، ٢) . من العمليات المؤدية إلى إنتاج تلك الأوليفينات والعطريات عملية التكسير العميقة ("Deep Catalytic Process "DCP") للباحث الصيني وزملائه ^(٣) وعملية التكسير الحراري المحفز ("Thermal catalytic Cracking "TCC") ^(٤) وعملية تحويل الميثانول مع البنزين على عامل حفاز من نوع (Mo₂ / ZSM – 5) ^(٥) وعملية التكسير المحفز للبارافينات مع الميثانول على زيوليت من نوع HZSM-5 ^(٦) والتفكك المحفز للزيت على زيوليت ZSM-5 ^(٧) وكل العمليات المعروفة من نوع Fluid "SC" Steam Cracking (Catalytic Cracking "FCC" and Deep Catalytic Cracking "DCC") ^(٨) . كما درس الباحث الاسترالي وزملاءه تحفيز تحول الميثانول بأضافة بعض الهيدروكربونات الأروماتية على عدة حفازات زيوليتية ^(٩) . وقد توصل الباحثان مارتين ولوكي ومجموعتهم في بحثهم ^(١٠ ، ١١) إلى أن التحول المزدوج للميثانول مع المركبات الهيدروكربونية يرفع من إنتاجية بعض المركبات الأوليفينية والمركبات الأروماتية ويعمل على تكافل حراري إيجابي.

إن هدف البحث هو وضع دراسة أولية لإمكانية إنتاج أكبر كمية من المركبات الأوليفينية (إيثيلين ، بروبيلين ، بيوتيلين "E.P.B.") والمركبات العطرية أحادية الحلقة (بنزين حلقى، تولوين ، زایلينان "B.T.X.") من قطرات البنزين اليمني لأجل وضع قاعدة بيانات للمواد الأساسية للصناعة البتروكيميائية (Petrochemical Industry) المزمع إنشاؤها في اليمن .

الجزء العملي

التقطير وفحوصات الخواص الكيميائية فيزيائية

تم الحصول على قطعة بنزين بمدى غليان ٤٨.٩ - ١٩٥ ° م بواسطة التقطير الإعتيادي لنموذج من نפט يمني وفق المقياس العالمي (ASTM 86) . وعُيِّنَت بعض الخواص الكيميائية فيزيائية للنفت الخام والقطعة البنزينية وفق المقياس العالمي ^(١٢) ، حيث تم تعيين محتوى الكبريت بواسطة (ASTM-1266) ومعادلة حساب الكتلة النسبية للكبريت كانت :

$$S_{\%wt.} = 16.03 \frac{M \times A}{10 \times W} \dots\dots\dots(١)$$

حيث A - عدد المليترات من محلول هيدروكسيد الصوديوم المستهلكة في المعايرة ؛ M - المولالي لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ؛ W - عدد جرامات العينة المحروقة . وتم حساب متوسط الوزن الجزيئي ($M_{AV.}$) حسب معادلة المرجع ^(١٣) اعتماداً على متوسط درجة الغليان بالكلفن ($T_{AV.}$) وهي :

$$M_{AV.} = 0.4 \times T_{AV.} - 45 \dots\dots\dots(٢)$$

وتم تعيين الكثافة وفق (ASTM-1298) والتركيب الكيميائي بواسطة الأمتزاز الكروماتوجرافي Adsorption (ASTM -1319) Chromatograpy .

الإمتزاز الكروماتوجرافي للطور السائل

طريقة الإمتزاز الكروماتوجرافي لقطعة البنزين تتضمن تعيين نسب المجموعات الهيدروكربونية. مادة الامتزاز عبارة عن جل السيليكا المنشط (Activated Silica gel 50 - 200 mesh) . عمود الإمتزاز زجاجي بطول ١٢ سنتيمتر وقطر ٢ سنتيمتر . تم تعبأة العمود بعامل الإمتزاز مع الهز الخفيف بهدف التوزيع المتوازن لجل السيليكا . حقنت العينة في العمود . بإمتزاز العينة على السيليكا ظهرت طبقات متألقة. الطبقة العلوية تمثل المجموعة الأروماتية والسفلية تمثل المجموعات البارافينية . يقاس إرتفاع كل طبقة على العمود . بعدها يضاف الكحول لطرد المادة الممتزة (desorption) إلى أسفل العمود وبالتالي نحصل على المجموعات الهيدروكربونية من بارافين ، نفثين ، أرومات . بعدها تحسب نسبة كل مجموعة هيدروكربونية .

عملية التحول المحفز

تم إخضاع القطعة البنزينية لعملية تفكك محفز بشكل مستقل وفي عدة أمزجة مع الميثانول (درجة غليان الميثانول تساوي ٦٤ ° م وكثافته تساوي ٠.٧٩١٨ جرام /سم^٣) وسط مفاعل أنبوبي من الكوارتز بأبعاد ٢.٥ × ٦٠ سنتيمتر محشو بحشوة ثابتة (Fixed Bed) من حفاز زيوليتي معدّل (Modified Zeolite Catalyst) محمولاً على سيليكات الألومنيوم (Aluminum-silicate) . درجة حرارة التفاعل ٥٤٠ ° م عند الضغط الجوي ومعدّل التدفق هو $(30 \text{ cm}^3/\text{hr} \approx 22.18 \text{ g/hr})$.

الإمتزاز الكروماتوجرافي للطور الغازي (ASTM -2427)

يربط جهاز الكروماتوجراف الغازي ("Gas Chromatograph Apparatus "GCA") بمخرج مفاعل التحول المحفز (Catalytic Conversion Reactor) عبر أنبوب فولاذي دقيق . جهاز الكروماتوجراف عبارة عن عمود فولاذي مجهز بسخان ثرموستاتي (Thermostat oven) ومعدات قياس حساسة Sensitive recorder وعامل إمتزاز Adsorbent Agent.

يحقن النموذج الخارج من مفاعل التحول المحفز مباشرة عبر ذلك الأنبوب الفولاذي إلى عمود الكروماتوجراف المجهز مسبقاً بغاز الهيليوم الخامل. عند مرور العينة خلال العمود تبدأ مكوناتها بالانفصال (Separated) مع غاز الهيليوم الحامل . تظهر النسب الوزنية لهذه المركبات أوتوماتيكياً بواسطة المسجل (Recorder) على ورقة الجهاز .

النتائج والمناقشة

نتائج فحوصات وتقطير النفط اليمني موضحة في الجدول رقم (١) .

توضح النتائج المدونة في الجدول رقم ١ . أن كمية الكبريت بالنفط اليمني منخفضة في أدنى مستوياتها حيث لا تزيد عن ٠,٥٢ % وزناً وكذلك أيضاً كانت الكثافة في حدود ٠.٨٦٥٨ جرام / سم^٣ هذا النتائج تتوافق مع نتائج الباحثان بن هرره والشعملي عن بحثهما في النفط اليمني وجودة وقود الطائرات (Jet Fuel) المقطر من نفط اليمن لمنطقة المسيلة^(١٤) حيث أثبتا أن النفط اليمني خفيف وعالي الجودة . كما لوحظ عند التقطير إن درجة الغليان الابتدائية للنفط كانت

٤٨.٩ ° م . وبتصاعد درجة حرارة التقطير حتى ١٩٥ ° م وصلت كمية المقطر ٢٢ % حجماً من كمية النفط ، والقطعة الثانية التي بمدى غليان ١٩٦ - ٣٣٠ م° مثلت ٢٨ % حجماً من النفط . أعتبر المقطر الذي بمدى ٤٨.٩ - ١٩٥ م° هو قطعة البنزين والتي نحن بصدد دراستها . وأعتبر المقطع ١٩٦ - ٣٣٠ م° قطعة وقود الديزل (يمكن دراستها في بحث لاحق) .

نتائج فحوصات العينة البنزينية مدونة بالجدول (٢) .

من أول نظرة للنتائج المدونة في الجدول 2 . نلاحظ إن كثافة قطعة البنزين هي ٠.٧٣٩٣ جرام / سم³ أي تقع ضمن الحدود المتوسطة للمقياس العالمي لكثافات البنزين والمحددة ما بين ٠.٧٠ - ٠.٧٧ جرام/ سم³ . و إن كمية الكبريت واطية جداً حيث لا تزيد عن ٠.٠١٣ % وزناً . وكمية المركبات البارافينية السلسلية والمتفرعة هي السائدة حيث تقارب ٧٠ % وزناً من القطعة ، لذا من السهل تحويلها إلى مركبات أوليفينية بشكل خاص وإلى مركبات أروماتية عن طريق التحول المحفز .

نتائج نسب تحول البنزين والميثانول ومزيجهما الثنائي (١ : ١) في عملية التحول المحفز عند درجة حرارة ٥٤٠ ° م مدونة في الشكل رقم ١ .

نلاحظ من الشكل ١ . إن نسبة تحول اللقيم الأساسي لم تزد عن ٤٧ % وزناً في حين وصلت نسب تحول الميثانول إلى ٩٨ % وزناً . قد يعود السبب الأساسي في أن القطعة البنزينية تحوي على العديد من المركبات تتراوح فيها ذرات الكربون ما بين (C₅ - C₈) وبالتالي فإن تفاعلات التفكك لمكونات البنزين تعتبر ماصة للحرارة ولا تساعد على تحول عال إلا إذا رفعت درجة حرارة العملية ، في حين يعتبر الميثانول مركب خفيف أحادي ذرة الكربون بالإضافة لإملاكه مجموعة هيدروكسيد والتي تعتبر نشطة كيميائياً مما تساعد على تفاعلات تفكك عالية وطاردة للحرارة رفعت من نسبة تحوله . وهذا ما لمسناه من خلال كمية التحول للمزيج الثنائي عند العلاقة الكمية (1 : 1) حيث إرتفعت نسبة التحول إلى ٨٦ % وزناً عند نفس الظروف التشغيلية . نستنتج من ذلك إنه يوجد توافق إيجابي بين تفاعلات تحول الميثانول الطاردة للحرارة وتفاعلات تحول قطعة البنزين الماصة للحرارة وهذا الإستنتاج يتوافق مع الأبحاث (١١، ١٠) .

نتائج الفحص الكروماتوجراف الغازي لمنتجات التحول المحفز لكل من قطعة البنزين والميثانول ومزيجهم الثنائي عند ٥٤٠ ° م مبينة في الجدول رقم ٣ .

نلاحظ من الجدول رقم ٣ . إن عملية التحول المحفز لقطعة البنزين اليماني قد أنتجت المركبات الأوليفينية (إثيلين ، بروبيلين ، بيوتيلين) والمركبات العطرية (بنزين حلقي، تولوين ، زایلينان) المطلوبة للصناعة البتروكيميائية، حيث كانت الكمية المنتجة من الأوليفينات حوالي ٢٠ % وزناً والعطريات ٢٢ % وزناً . ولكن في وجود الميثانول مع البنزين بعلاقة كمية ١:١ وبنفس الظروف التشغيلية إرتفع منتج الأوليفينات إلى حوالي ٤٠.١ % وزناً والعطريات إلى ٣٤ % وزناً . قد يعود السبب لذلك التوافق الإيجابي لتفاعلات الميثانول الطاردة للحرارة مع تفاعلات تفكك مركبات البنزين الماصة للحرارة . اصف إلى ذلك أن تلك النسب من اللقيم قد أدت إلى كبت تكون الفحم (Coke) على العامل الحفاز وخفض كمية المواد غير المطلوبة من غازية أو سائلة في أدنى مستوياتها . فنسبة البارافينات\النفتينات أصبحت ٦ % وزناً والمركبات اللاهيدروكربونية ٠.٩ % وزناً والغازات ٧.١ % وزناً .

نتائج تأثير الميثانول على درجة الحرارة التشغيلية لعملية التحول المحفز موضحة في الشكل رقم ٢ .

من الشكل رقم ٢ . نلاحظ إن إضافة الميثانول ساهمت أيضا في خفض درجة حرارة تفاعلات تفكك قطعة البنزين من ٥٤٠ °م إلى ٥٠٠ °م مع الاحتفاظ بنفس كمية المنتجات من الأوليفينات والعطريات كما لو كانت قطعة البنزين دون إضافة . قد يرجع السبب لكون تفاعلات تفكك الميثانول طاردة للحرارة مما ساهم في الوصول السريع إلى نفس الطاقة التنشيطية المطلوبة لتفكك قطعة البنزين عند درجة حرارة أقل. ولهذا أصبحت عملية إضافة الميثانول لها فائدتان وهي: مكسب لرفع نسبة الأصناف الأساسية المطلوبة للصناعة البتروكيميائية إذا كانت درجة حرارة العملية ٥٤٠ °م أو خفض كلفة الظروف التشغيلية عندما يتم العمل بدرجة حرارة ٥٠٠ °م.

الإستنتاجات والتوصيات

إن الميثانول يؤثر تأثيراً إيجابياً في رفع درجة التحول المحفز للبنزين اليماني وبالتالي رفع كمية الأرومات (B. T. X.) والأوليفينات (E. P. B.) المنتجة . إضافة إلى ذلك فأن للميثانول تأثير فعال آخر، ألا وهو خفض درجة حرارة العملية مع المحافظة على نفس كمية المنتجات الأوليفينية والأروماتية المحصلة من تفكك البنزين المستقل . وعليه نوصي باستخدام هذه الإضافة من الميثانول في إنتاج الأوليفينات والعطريات وتطبيقها في الصناعة البتروكيميائية. كما نوصي الحكومة اليمنية بما لديها من المواد الأساسية البدء بالصناعات البتروكيميائية.

المراجع

- ١- الشكيل ، ع. ، ج. ، (١٩٨٠) ، "البتروكيماويات" ، هولندا، ماستريخ ، ٢٢٦ صفحة.
- 2- USA Patent , (1998) , No.: 5 827 422.
- 3- Deng , R. , Wei , F. , Jin , Y. , Zhang , Q. , (2002) , "Downer Catalytic Pyrolysis: A Novel Process for light Olefin Production" , Chemical Engineering & Technology , 25(7) , 711 – 716.
- 4- USA Patent , (2001) , No.: 6 222 087 B1.
- 5- Barthos , R. , Bánsági , T. , Zakar , T. , Solymosi , F. , (2007) , "Aromatization of methanol and methylation of benzene over Mo₂C/ZSM-5 catalysts" , Journal of Catalysis , 2(247) , 368-378.
- 6- Mier , D. , Aguayo , A. , Atutxa , A. , Gayubo , A. , Bilbao , J. , (2007) , "Kinetic Study of the Simultaneous Cracking of Paraffin and Methanol on HZSM-5 Zeolite Catalyst" , International Journal of Chemical Reactor Engineering , Vol 5 , A60.
- 7- Williams, P. , Chishti , H. , (2001). "Influence of Residence Time Catalyst Regeneration on the Pyrolysis-Zeolite Catalysis of Oil Shale" , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , 60(2) , 187-203.
- 8- Matar , S. , (2000) , "Chemistry of Petrochemical Processes" , 2ed Edition Houston-USA , Gulf Publishing Company , 405 pages.
- 9- Tom, M. , Judith, A. , Whiteside & Duncan, S., (1983). " Aromatic co-catalysis of methanol conversion over zeolite catalysts" Journal of Catalysis , 82(2) , 261-266.
- 10- Martin, A. , Nowak, S. , Lucke, B. and Gunschel, H. , (1989) "Coupled conversion of methanol and C4 hydrocarbons to lower olefins" Applied Catalysis , 50 (1) , 149-155.
- 11- Lucke , B. , Martin , A. , Gunschel , H. , (1999) , "Coupled Methanol Hydrocarbon Cracking Formation of Lower Olefins from Methanol and Hydrocarbons Over Modified Zeolite" , Microporous and Mesoporous Materials , 29(1-2) , 145-157.
- 12- Standard Methods for analysis and testing of Petroleum and products (2000) , IP , Wiley.
- 13- Кузнецов , А. , А. , Кагерманов , С. , М. , Судаков , Е. , Н. , (1974) , "Рачеты Процесов и Апааратов Нефтеперерабаты" , Вающей Промышлености , Химико-Ленеградское отделение , 344 ст.
- ١٤- بن هرهره، ح. ، ن. ، الشعلمي ، س. ، (٢٠٠٦) ، "دراسة إمكانية إنتاج قطعة كيروسين من نبط اليمن كوقود نفاث عالي الجودة" ، مجلة كلية الهندسة - جامعة بغداد ، المجلد ١١ (٢) ، ٣١-٤٠.

Table (1): Physico-Chemical properties of Yemen crude oil (Masila region).

No.	Property	Unit	Test Method		Yemen Crude Oil
			ASTM	IP	
1	Composition Sulphur Content	% wt.	D1266	336	0.52
2	Volatility Distillation: I. B. Point 10 % vol. 12.8% 15 % 20 % 22 % 25 % 30 % 35 % 40 % 50 % Density at 15 ⁰ C	⁰ C g/ml	D 86 D1298	123 160	48.9 137 15.0 161.5 189 195 216 240.5 264 287 330 0.8658
3	Fluidity Freezing Point Viscosity at 20 ⁰ C	⁰ C mm ² /s	D2386 D445	16 71	-18 1.54

Table (2): Physico-Chemical properties of gasoline fraction (48.9 – 195 ⁰C) from Yemen crude oil.

Property	Unit	Quantity
Sulphur Content	% wt.	0.013
Density at 15 ⁰ C	g/cm ³	0.7393
Paraffin	% wt	69.8
Naphthene	% wt	22.4
Aromatic	% wt.	7.8
Average Molecular weight	kg/kmol	113

Table 3: Gas Chromaography results of catalytic Conversion products at 540⁰ C for gasoline fraction, methanol & their mixture.

Compound %wt.	Gasoline	Methanol	Methanol:Gasoline		
			0.25:1	0.5:1	1:1
gases					
H ₂	0.7	1.75	1.39	1.61	1.0

CO	-	12.38	0.9	1.69	2.1
CO ₂	-	5.73	3.15	3.70	4.0
CH ₂ O	-	5.00	-	-	-
Σ	0.7	24.86	5.44	7.00	7.1
Paraffin Gases					
C_1H_4	8.14	28.96	5.88	6.46	8.93
C_2H_6	2.55	18.34	1.98	0.7	1.15
C_3H_8	1.00	2.36	0.08	0.12	0.23
C_4	0.31	2.16	0.93	0.74	0.64
C_5	0.10	0.40	1.13	0.98	0.95
Σ Parafin gases	12.1	52.22	10.00	9.00	11.9
Olefin Gases					
C_2H_4	11.11	7.75	9.1	11.92	12.99
C_3H_6	5.79	5.86	10.42	13.70	16.69
C_2H_2	1.00	-	0.48	0.67	1.79
C_4H_8	1.90	1.19	4.61	5.1	7.70
Butadiene C_4H_6	0.2	0.20	0.39	0.61	0.93
Σ olefines $C_2 - C_4$	20	15.0	25.00	32	40.1
Σ all gases	32.8	92.08	40.44	48.00	59.10
Liquid					
Aromatic	22	5	25	29.89	34.00
CH ₃ OH / (CH ₃) ₂ O / CH ₃ CH ₂ CHO	0.0	1.92	2.2	1.7	0.90
Paraffins/naphthenes	45.2	1	32.36	20.41	6.00
Σ Liquid	67.2	7.92	59.56	52.00	40.90
Σ	100	100	100	100	100

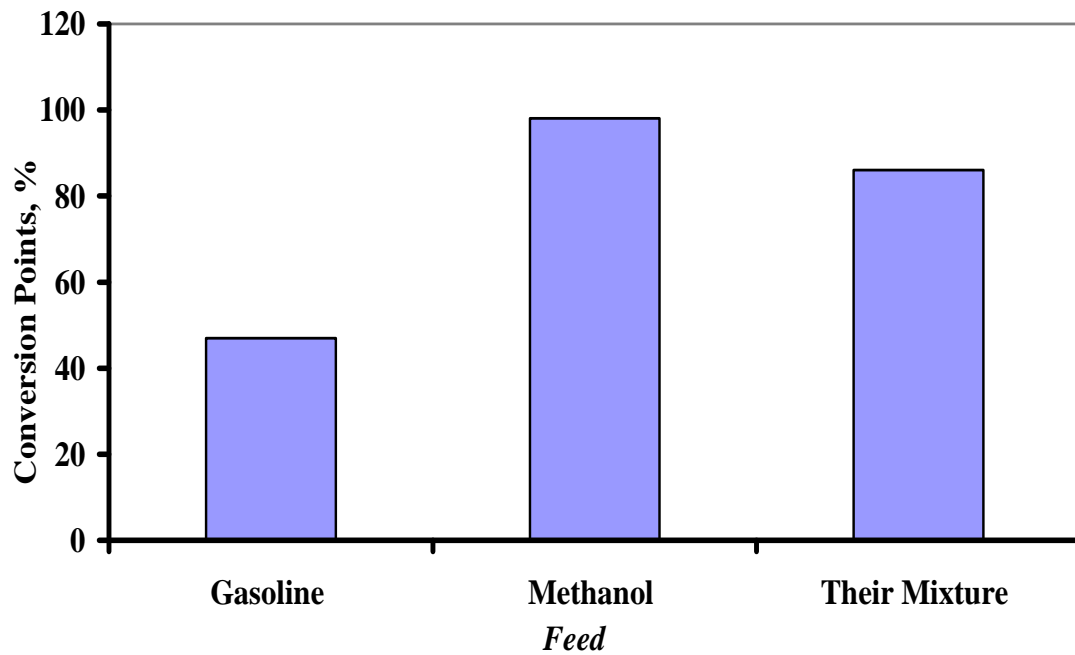
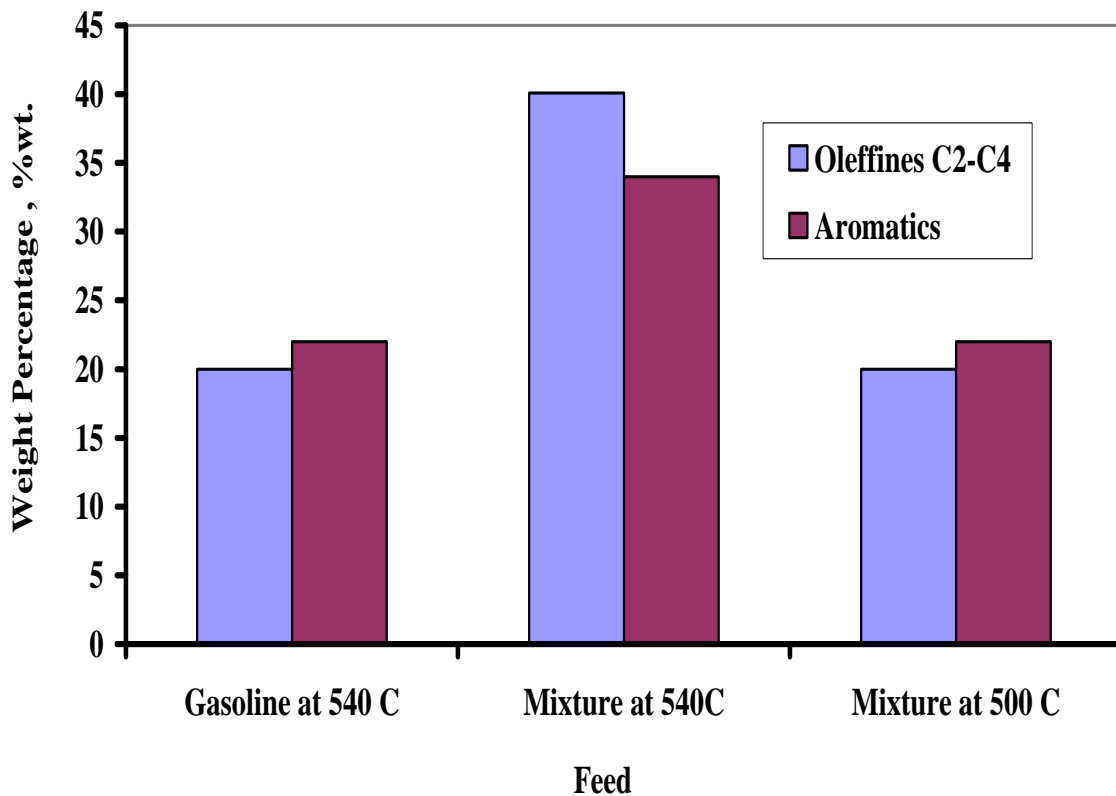


Fig (1): Conversion Points for Gasoline ,Methanol & Their Mixture By Catalytic Conversion.



Fig(2): Comparative Among Catalytic Conversion Processes at 500 & 540C

STUDY OF METHANOL EFFECT ON YEMENI GASOLINE DISTILLATE CONVERSION

Hamed N. Bin Harharah, Salmin. S. Elshamali , Saed A. Barhayan & Saad A. Jafar.

Chemical Eng. Department, Faculty of Engineering & Petroleum, Hadramout University of Science & Technology, Mukall, Yemen.

ABSTRACT - This paper studies the effect of methanol on catalytic conversion for Yemeni gasoline distillate. In this investigation, a modified zeolite catalyst carried by aluminum-silicate is used for increasing of reaction area and decreasing of operation temperature. Operation conditions are **500 & 540⁰C** and atmospheric pressure. In presence of methanol, it is noted that the conversion percentage increases up to higher level (from 47 % to 86 %). This positive effect leads to increase the yield of aromatic (from 22 % to 34 % wt.) and olefins (from 20 % to 40.1 % wt.). Beside that, it is found that the addition of methanol allows decreasing the temperature of process from **540⁰C** to **500⁰C** with the conservative of the same conversion point and required productions at catalytic conversion for individual gasoline.