

استخراج پارافین‌های خطی از نفت سفید با استفاده از اوره

مهرداد مظفریان

مهرداد معینی‌شاد

مربی دانشکده مهندسی شیمی

واحد پژوهش سوخت و احتراق

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده:

پارافین‌های خطی به عنوان ماده اولیه در ساخت مواد پاک‌کننده با قابلیت هضم میکروبی به کار می‌روند. اینگونه پاک‌کننده‌ها محیط زیست را آلوده نکرده و روز به روز بر میزان جایگزینی آنها با پاک‌کننده‌هایی که ماده اولیه شان هیدروکربنهای شاخه‌دار است افزوده می‌گردد. در این مقاله به یکی از روشهای استخراج پارافین‌های خطی از برشهای نفتی اشاره می‌شود. پارافین‌های خطی (در محدوده C_9-C_{15}) توسط تشکیل کمپلکس با اوره از نفت سفید استخراج شدند. پارامترهای مؤثر در این عمل که شامل نسبت حجمی فازهای محلول اشباع از اوره و نفت سفید، دمای تهیه محلول اشباع، درجه حرارت واکنش، مدت زمان اختلاط و نسبت حجمی کتون (MIBK) و نفت سفید می‌باشند، پس از آزمایشات بسیار بهینه گردیدند و پارافین خطی حاصل به کمک دستگاه گاز کروماتوگراف مورد تجزیه کمی و کیفی قرار گرفت و خلوص آن در حدود ۹۵ درصد تعیین شد.

Urea Extraction of Normal Paraffins from Kerosene

Mehrdad Mozaffarian,

Mehrdad Moini Shad,

Lecturer, chemical Eng. Dept.
Amir Kabir Univ.

Researcher, Fuel and Combustion research
unit, Research Institute of Petroleum
Industries (R. I. P. I)

Abstract

Linear (normal) Paraffins are used in manufacturing biodegradable detergents. The latter do not pollute the environment and are increasingly substituted for branched hydrocarbons. In this paper a method for extracting normal paraffins from petroleum cuts will be discussed.

Normal paraffins (carbon ranges: C_9-C_{15}) were extracted from kerosene by means of complex formation with urea.

The effective parameters of this process such as: Volume ratio of solutions saturated with urea to kerosene, temperature of preparing these solutions, temperature of the reaction, mixing time and volume ratio of ketone (MIBK) to kerosene were optimized. The linear paraffin product was analyzed quantitatively and qualitatively by gas liquid chromatography. The product purity was found to be about 95%.

می‌شود. بوتان سبکترین هیدروکربنی است که تشکیل کمپلکس در مورد آن گزارش شده است. ثبات کمپلکس‌ها را با توجه به حرارت آزاد شده در حین تشکیل آنها می‌توان بررسی کرد که هر چه پایدارتر باشند، حرارت بیشتری آزاد می‌نمایند.

هر اندازه زنجیر هیدروکربن طولی‌تر باشد، مقدار بیشتری اوره برای ایجاد کمپلکس مصرف می‌شود. تشکیل اداکت گرم‌مازاست و بدین منظور کافی است که دو ماده مستقیماً به هم اضافه شوند. اهمیت این فرآیند بیشتر بدانجا مربوط می‌شود که برخی کشورهای دنیا به مقادیر زیادی پارافین خطی به عنوان ماده اولیه جهت تولید محصولات پتروشیمی نیازمندند.

لازم به توضیح است که ممکن است همراه پارافین خطی مقداری پارافین شاخه‌دار^۱ نیز استخراج گردد. این پارافین‌های شاخه‌دار از یک الی ده درصد پارافین خطی استخراج شده را شامل می‌شوند. مقدار ایزوپارافین همراه پارافین خطی، با کاهش درجه حرارت واکنش افزایش می‌یابد.

مراحل آزمایشگاهی و طرح صنعتی این فرآیند در ۴ مرحله انجام می‌گیرد، این چهار مرحله عبارتند از:

- ۱ - تشکیل کمپلکس یا اداکت
- ۲ - جداسازی کمپلکس
- ۳ - تجزیه کمپلکس
- ۴ - فرآیند پایانی (بازیابی مواد مصرفی)

شرح مختصری در مورد این مراحل ارائه می‌شود.

۱ - تشکیل کمپلکس

برای تشکیل کمپلکس باید به چند نکته توجه نمود: بکار بردن اوره خشک سرعت ایجاد کمپلکس و واکنش را کم می‌کند. بنابراین برای افزایش سرعت واکنش بهتر است از یک حلال اوره استفاده شود. حلال‌های فعال کننده اوره عبارتند از آب، برخی الکل‌ها نظیر متانول و یا مخلوط آب و متانول. استفاده از حلال برای برش نفتی نیز در سرعت بخشیدن به تشکیل کمپلکس و سهولت جداسازی و حمل و نقل آن مؤثر است. انتخاب این حلال بستگی به نقطه جوش آن نسبت به برش نفتی و واکنش با محلول حاوی اوره دارد.

هیدروکربنهای پارافینی خطی^۱ حاصله از نفت سفید^۲ به عنوان ماده اولیه در ساخت مواد پاک کننده^۳ نظیر آلکیل بنزن سولفونات‌های خطی^۴ که قابلیت هضم میکروبی^۵ دارند، به کار می‌روند. این نوع پاک کننده‌ها محیط زیست را آلوده نکرده و نسبت به انواعی که ماده اولیه آنها هیدروکربنهای شاخه‌دار است، در حال جایگزینی روز افزون می‌باشند. زنجیر هیدروکربنی پارافین‌هایی که در تهیه مواد اولیه این نوع پاک کننده‌ها از آنها استفاده می‌شود، معمولاً دارای ۹ تا ۱۵ اتم کربن می‌باشد.

پارافین‌های خطی موجود در نفت سفید با اوره تشکیل کمپلکس داده و سپس این پارافین‌ها را از کمپلکس جدا می‌سازند. این نوع کمپلکس از وارد شدن ملکولهای یک جسم به فضای شبکه بلوری جسم دیگر حاصل می‌شود. بنابراین هر یک از اجزای متشکله چنین کمپلکسی می‌تواند به صورت مجزا وجود داشته باشد.

اصولاً کمپلکس حاصل از هر ماده فقط می‌تواند از ملکولهای تشکیل شود که شکل و اندازه آنها امکان ورودشان را به داخل فضای شبکه کریستالی آن ماده فراهم نماید. از طرف دیگر نه تنها ملکولها بایستی اندازه و شکل لازم را برای جای گرفتن در فضای شبکه دارا باشند، بلکه در عین حال باید به اندازه کافی بزرگ باشند تا امکان خروج از فضاهای خالی موجود در شبکه را نداشته باشند.

هیدروکربنهای پارافینی خطی به راحتی می‌توانند در فضای شبکه اوره که به صورت کانال^۶ می‌باشد جای بگیرند، ولی هیدروکربنهای شاخه‌دار چون بسیار بزرگ هستند، امکان ورود به کانالهای اوره را نمی‌یابند.

از شناخت کمپلکس‌ها تقریباً صد سال می‌گذرد. ولی سابقه شناخت کمپلکس پارافین‌های خطی و اوره بیشتر از سی سال نیست. اولین بار بنجن^۷ به چگونگی استخراج پارافین‌های خطی از برشهای نفتی توسط اوره پی برد. استخراج پارافین‌های خطی توسط اوره تولید کمپلکسی می‌کند که وی اصطلاحاً آنرا اداکت^۸ نامید. روش تشکیل و تجزیه این کمپلکس به قدری ساده است که می‌تواند به آسانی در فرآیند استخراج و تصفیه، بخصوص در صنعت نفت مورد استفاده قرار گیرد. تمایل به تشکیل کمپلکس و پایداری آن با افزایش وزن ملکولی هیدروکربنهای متشکله برش نفتی افزایش می‌یابد. دماهای پایین سبب ورود هیدروکربنهای سبک‌تر به کمپلکس

مناسب‌ترین حلال‌های نفتی عبارتند از: آلکیل هالوژنها، کتون‌ها و الکلها. به کار بردن بیش از حد حلال سبب می‌شود که کمپلکس حاصل دوباره حل شده و تجزیه شود. از این رو انتخاب حلال باید با دقت انجام گیرد. عوامل دیگری نیز در سرعت پیشرفت واکنش مؤثر می‌باشند که عبارتند از: درجه حرارت، سرعت همزدن مخلوط، مقدار جامد موجود در مخلوط و تأثیر متقابل تشکیل دهنده‌های کمپلکس.

۲- جداسازی کمپلکس

در مخلوط حاصل از واکنش، مسأله جداسازی دو فاز مایع (روغن + محلول دارای اوره) از اهمیت خاصی برخوردار است. به کار بردن مقدار کافی حلال اوره در واکنش، بعد از تشکیل کمپلکس باعث تولید یک فاز مایع و در نتیجه سهولت جداسازی می‌گردد.

۳- تجزیه کمپلکس

این تجزیه در دمائی بالاتر از دمای واکنش صورت می‌گیرد و اگر حلال اوره به کار نرود، حرارت زیادی برای تجزیه کمپلکس لازم است. تمایل به تجزیه کمپلکس با ازدیاد درجه حرارت افزایش می‌یابد.

۴- فرآیند پایانی

از نظر اقتصادی ضروری است که حلالها و محلول اوره با نازلترین هزینه بازیابی شوند که این عمل را با شستشو و تقطیر می‌توان انجام داد.

روش آزمایش

در روش استخراج پارافین‌های خطی از نفت سفید توسط اوره که در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر به انجام رسید، با توجه به مطالعات لازم، آب به عنوان حلال اوره، و متیل ایزوبوتیل کتون^۱ به عنوان حلال نفت سفید انتخاب شدند. در این روش ابتدا محلول اشباع اوره در آب تهیه شده و نفت سفید رقیق شده توسط MIBK به آن اضافه می‌شود و مخلوط حاصله در حمام آبی که دمای آن پایین‌تر از دمای تهیه محلول اشباع اوره است، به شدت به هم می‌خورد، بعد از مدتی مخلوط حالتی خمیری شکل پیدا می‌کند که بعد از سرد شدن تا دمای ۲۰ الی ۲۵ درجه سلسیوس، صاف می‌شود. توده^{۱۱} تشکیل شده روی صافی با مقداری MIBK شستشو داده می‌شود تا هیدروکربنهای غیر

پارافینی آن جدا شود. بعد از صاف کردن مجدد توده و قرار دادن در مجاورت هوا، کتون (MIBK) موجود در آن تبخیر می‌شود، عمل تجزیه جسم باقیمانده که همان اداکت است، با اضافه نمودن آب در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و پس از نیم ساعت صورت می‌گیرد. در نتیجه دو فاز مایع حاصل می‌شود که پارافین خطی موجود در لایه بالائی بعد از عمل سرریز^{۱۲} و چرخش^{۱۳} جدا می‌شود.

بازیابی اوره و MIBK

محلول باقیمانده بعد از عمل صاف کردن دارای دو لایه است: لایه بالائی که غنی از ایزوپارافین هاست، با آب شسته می‌شود تا اوره موجود در آن در آب حل شده و جدا شود. لایه پایینی که غنی از محلول اوره است با MIBK شستشو داده می‌شود تا ایزوپارافین‌های آن جدا شود. آنگاه توسط عمل سرریز و تقطیر، محلول اوره و MIBK بازیابی شده و در نهایت با تبخیر محلول اوره، کریستالهای اوره حاصل می‌گردد.

بحث در باره نتایج بهینه سازی متغیرهای مؤثر در واکنش

پارامترهای مؤثر بر بازده استخراج پارافین‌های خطی عبارتند از:

- ۱- مقدار محلول اشباع اوره
- ۲- دمای تهیه محلول اشباع اوره
- ۳- دمای واکنش تشکیل کمپلکس
- ۴- مدت زمان به هم خوردن مخلوط واکنش
- ۵- مقدار متیل ایزوبوتیل کتون مصرفی

با انجام آزمایشات بسیار، بهترین مقادیر عوامل فوق که به ازای آنها بالاترین بازده استخراج پارافین‌های خطی به دست می‌آید، تعیین شدند. لازم به توضیح است که در تمامی آزمایشات انجام شده اولاً مقدار ۱۰۰ سانتی متر مکعب نفت سفید با حدود ۳۰٪ پارافین خطی (معادل ۳۰ سانتی متر مکعب) به کار رفت که این رقم مبنای محاسبات بازده استخراج قرار گرفت، ثانیاً برای به هم زدن مخلوط از یک بهمزن با سرعت چرخشی ۷۰۰ دور در دقیقه استفاده شد.

حال نتایج آزمایشهای بهینه سازی متغیرهای مذکور ارائه می‌شود:

۱ - مقدار محلول اشباع اوره

با تهیه حجمهای مختلف از محلول اشباع اوره در دمای محیط و مقایسه بازده استخراج در هر حالت، بهترین نتیجه زمانی حاصل می شود که نسبت حجم محلول اوره به حجم نفت سفید $\frac{1}{7}$ باشد (شکل ۱).

۲ - دمای محلول اشباع اوره

با ملاحظه نتایج خلاصه شده در شکل ۲، مناسب ترین دما برای تهیه محلول اشباع اوره در حدود ۷۰ درجه سلسیوس تعیین می شود. افزایش یا کاهش این دما سبب کاهش بازده استخراج پارافین های خطی می گردد.

۳ - دمای واکنش تشکیل کمپلکس

مناسب ترین دمای واکنش نیز با آزمایش در چند دمای مختلف و مقایسه نتایج حاصله که در شکل ۳ ارائه گردیده است، در حدود ۴۰-۳۵ درجه سلسیوس (مقدار متوسط ۳۸ درجه سلسیوس) تخمین زده می شود. افزایش درجه حرارت واکنش، افت شدید بازده استخراج محصول را به دنبال دارد.

۴ - مدت زمان همزدن مخلوط واکنش

انجام آزمایشهای مختلف در مورد همزدن مخلوط با دور ثابت (۷۰۰ دور در دقیقه) و به مدت زمانهای متفاوت نشان داد که عمل همزدن مخلوط واکنش باید تا زمانی ادامه یابد که مخلوط اخیر به شکل خمیری در آید و در این حالت واکنش خاتمه یافته است. با توجه به شکل ۴، این زمان در حدود ۵۰ دقیقه می باشد. قطع عمل همزدن قبل از رسیدن به این مرحله، سبب کاهش بازده استخراج محصول می گردد. نکته قابل ذکر (باتوجه به شکل ۴) این است که ادامه عمل

همزدن حتی به مدت ۱ الی ۲ ساعت بعد از تشکیل کمپلکس محصول خمیری شکل، بر بازده استخراج محصول تأثیری ندارد.

۵ - مقدار متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK)

بر مبنای آزمایشهای انجام شده که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است مناسب ترین مقدار متیل ایزوبوتیل کتون حدود ۴۰ سانتی متر مکعب می باشد (نسبت حجمی کتون به نفت سفید = ۰/۴)، افزایش یا کاهش این مقدار، کاهش بازده استخراج محصول را به دنبال دارد.

تجزیه کمی و کیفی محصول

تجزیه کمی و کیفی پارافین های خطی استخراج شده توسط دستگاه گاز کروماتوگراف مدل GC ۲۱۶۰ تحت شرایط مناسب صورت گرفت. در اثر تزریق نمونه پارافین به دست آمده به این دستگاه حدود ۸ پیک 14 اصلی متمایز به دست می آید که در کنار برخی از آنها پیک های کوچکتری مربوط به ایزوپارافین ها مشاهده می شود. جهت شناسائی این پیک ها که هر کدام معرف یک هیدروکربن هستند، با دانستن محدوده تعداد کربن نفت سفید که بین $C_{9}-C_{15}$ می باشد، با تزریق نمونه های خالص هیدروکربن های $C_{9}H_{20}$ تا $C_{15}H_{32}$ و محاسبه زمان ماندگاری 15 مربوط به هر یک و مقایسه آن با زمان ماندگاری مربوط به پارافین های خطی استخراج شده، نوع هر هیدروکربن مشخص می شود.

تجزیه کمی پارافین های خطی نیز بر مبنای مقایسه و اندازه گیری سطح زیر منحنی با سطح مربوط به منحنی نمونه استاندارد با درصد وزنی مشخص می باشد که با استفاده از این روش حداکثر خلوص پارافین های خطی استخراج شده توسط اوره، ۹۵٪ تعیین گردید (شکل ۶).

نتیجه گیری:

تهیه محلول اشباع اوره (۷۰ درجه سلسیوس) و درجه حرارت واکنش (۳۸ درجه سلسیوس) می باشد. برای رفع این مشکل پیشنهاد می گردد که محلول اشباع اوره در دمای واکنش یعنی ۳۸ درجه سلسیوس تهیه شود، این امر دارای دو فایده است: اول، کمپلکس تشکیل شده حالت سیال تری نسبت به آزمایشات قبلی دارد. دوم، اگر بر مبنای دمای ۳۸ درجه سلسیوس آزمایشات مربوط به مقدار بهینه محلول اشباع

با توجه به نتایج آزمایشات انجام شده، یکی از نکات مهم در استخراج نرمال پارافین ها دمای واکنش تشکیل کمپلکس است. مشخصه مهمی که در حین انجام آزمایشات وجود داشت، حالت خمیری و بسیار فشرده کمپلکس تشکیل شده بود که در طرح صنعتی باعث بروز مشکلاتی از نظر نقل و انتقال می شود.

مهمترین علت این امر نیز اختلاف زیاد بین درجه حرارت

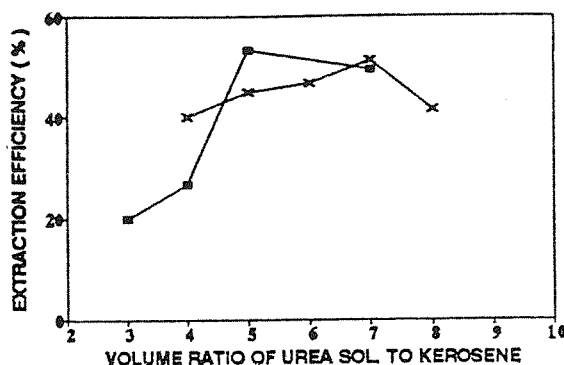
اوره تکرار گردد، مقدار محلول اوره مورد نیاز کمتر خواهد شد (شکل ۱).

نتایج آزمایشات مربوط به دمای واکنش تشکیل کمپلکس بیانگر آن است که افزایش دمای واکنش به میزان بیش از ۳۸ درجه سلسیوس، کاهش فاحش بازده استخراج محصول را به دنبال دارد که این امر حساسیت شدید کمپلکس یا اداکت را نسبت به دمای زیاد نشان می دهد.

نکته مهم دیگر زمان کامل شدن واکنش است. عمل همزدن مخلوط باید تا زمانی ادامه یابد که کمپلکس اوره و پارافین های نرمال به فرم خمیری شکل در آید و قطع عمل همزدن قبل از رسیدن مخلوط به حالت خمیری شکل، کاهش شدید بازده استخراج را به دنبال خواهد داشت. ادامه دادن عمل همزدن بعد از تشکیل حالت خمیری شکل در مخلوط حتی به مدت چند ساعت، تأثیری بر افزایش بازده استخراج نخواهد داشت. از طرف دیگر نتایج آزمایشات مربوط به تعیین مقدار بهینه متیل ایزوبوتیل کتون نشان می دهد که اگر کتون مصرفی به میزانی کمتر یا بیشتر از مقدار بهینه باشد،

بازده استخراج کاهش خواهد یافت. اگر کتون به میزانی کمتر از مقدار بهینه به کار رود، سرعت تشکیل کمپلکس و قدرت استخراج پارافین های نرمال از نفت سفید کاهش یافته و بالطبع بازده استخراج کاهش می یابد. در صورت استفاده از کتون به میزانی بیش از مقدار بهینه، کمپلکس تشکیل شده مجدداً در کتون اضافی حل شده و تجزیه می شود که این امر نیز کاهش شدید بازده محصول را به همراه دارد.

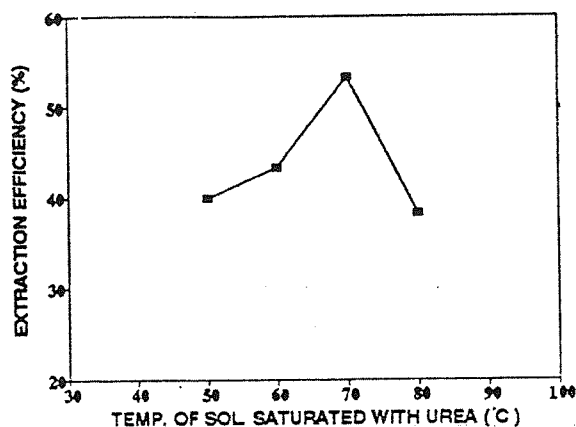
نکته قابل توجه دیگر آن است که چون در طرح صنعتی استفاده از اوره تجارتي مقرون به صرفه است، برای کامل شدن واکنش (تشکیل کمپلکس) بایستی از مواد فعال کننده استفاده کرد تا سرعت تشکیل کمپلکس افزایش یابد. مهمترین ماده ای که بدین منظور مورد استفاده قرار می گیرد، متانل است. البته الکل هائی نظیر اتانول، ایزوپروپانل، نرمال بوتانل، یا موادی نظیر اترها، استرها، استون، اسید استیک و آنیلین را نیز می توان به کار برد.

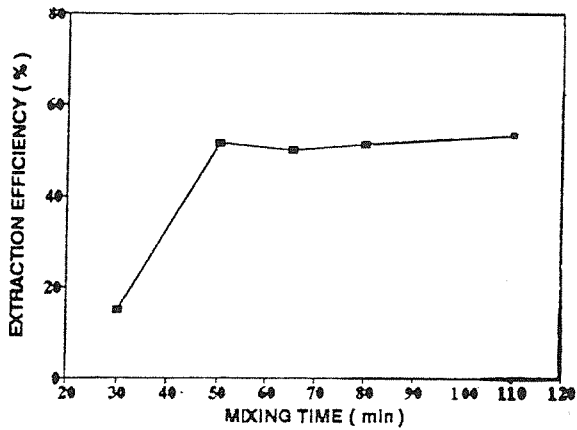


شکل (۱) بهینه سازی مقدار محلول اشباع اوره

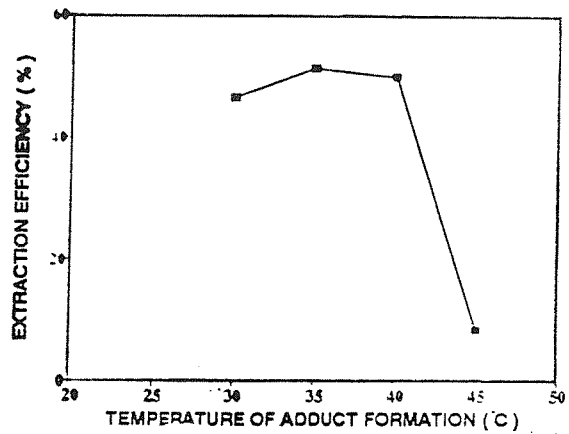
—x— T=25°C —□— T=38°C

شکل (۲) بهینه سازی دمای محلول اشباع اوره

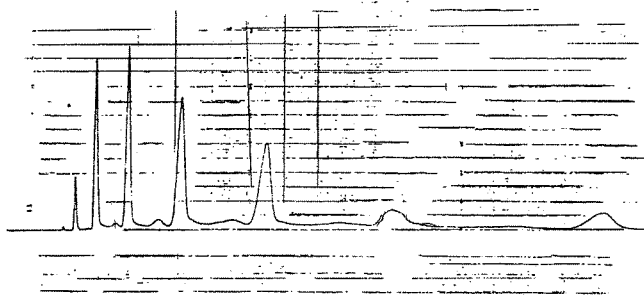




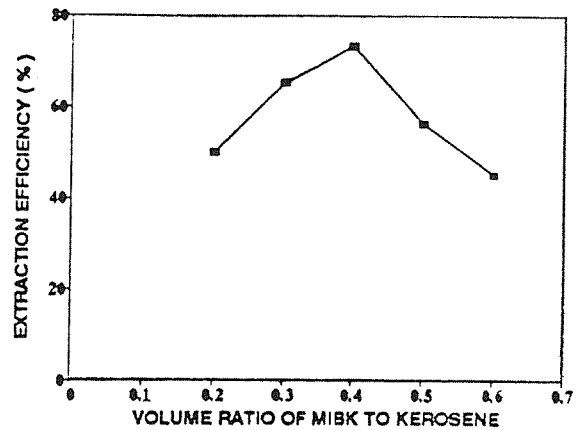
شکل (۱) بهینه سازی مدت زمان به همزدن مخلوط واکنش



شکل (۲) بهینه سازی دمای واکنش تشکیل کمپلکس



شکل (۳) تجزیه گاز کروماتوگرافی پارافین نرمال استخراج شده از نفت سفید (C9-C15)



شکل (۴) بهینه سازی مقدار عامل ایزوبوتیل کتون

پانویس:

- | | |
|--|-------------------------------------|
| (۱) n-Paraffins | (۹) Iso-Paraffin |
| (۲) Kerosene | (۱۰) Methyl-Iso-Butyl-Ketone (MIBK) |
| (۳) Detergents | (۱۱) Filter Cake |
| (۴) Linear Alkyl Benzene Sulfonates (LABS) | (۱۲) Decantation |
| (۵) Biodegradable | (۱۳) Centrifuge |
| (۶) Channel | (۱۴) Peak |
| (۷) Benjen | (۱۵) Retention Time |
| (۸) Adduct | |

1. A. Hoppe, Advances in petroleum chemistry and refining, Edited by K. A. Kobe and J. J. Mcketta, Interscience publishers. New York, Vol. VIII, P. P. 193-234, 1964.
2. Šterba, M. J., Hydrocarbon processing and petroleum refiner, Vol. 44, P. 151, 1965.
3. Herman Franz, Hydrocarbon processing and petroleum refiner, Vol. 44, P. P. 183, 184, 1965.
4. F. Asinger, Paraffins, Chemistry and Technology, First Edition, Pergamon press Ltd, England, 1968.
5. Harold C. Ries, n-paraffins, report No. 55 of SRI (Stanford Research Institute), P. P. 171. 186. 1969.
6. John J. Mcketta and William A. Cunningham. Encyclopedia of Chemical processing and Technology (15), Marcel Dekker Inc., U.S.A., P. P. 371-380, 1982.
7. Freund Mihaly, etal, Paraffin products, properties, technologies, applications, Elsevier scientific publishing Company, Hungary, P. P. 175, 176, 184, 1982.
8. George T. Austin, Shreve's chemical process industries, 5th Edition, McGraw-Hill Book company, singapor, P. P. 533, 534, 1984.
9. G. D. Hobson, Modern petroleum Technology, part 2, 5th Edition, John Wiley & Sons Inc., Page 670, 1984.
10. Edgar Woollatt, The Manufacture of soaps, other detergents and Glycerine, Ellis Horwood publishers Ltd., U. K., P. P. 56, 57, 1985.