كيمياء النفط

مادة البترو

المحاضرة الخامسة

مدرس المادة :

د. سفانة صاحب جعفر

ازالة المواد الشمعية Dewaxing

عند وجود المواد الشمعية في زيوت التشحيم قد تتبلور عند درجات الحرارة المنخفظة وبذلك تؤثر على خواصها التشحيمية وعليه تعتمد ، نسبة المواد الشمعية في الزيوت على الظروف الاستخلاصية لزيوت التشحيم .

تجري معالجة ازالة المواد الشمعية الى درجة يمكن الحصول فيها على مشتقات تكون نقطة انسكابها pour point بحدود (٢٦-) (الدرجة الحرارية التي يتوقف عندها انسياب الزيت) وذلك بمعاملة المشتقات الزيتية بمذيبات مثل اثيل مثيل كيتون ($CH_3CH_2OCH_3$) الذي بدوره يذيب الزيت والمواد الشمعية ثم تبريد المحلول مما يؤدي الى تبلور المواد الشمعية وبذلك يمكن فصلها عن الزيت بواسطة الترشيح (ترشيح ميكانيكي) ، ويستعاد المذيب من الزيت لاعادة استخدامه .

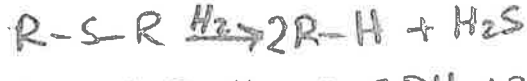
ويمكن بهذه الطريقة فصل اصناف مختلفة من المواد الشمعية تختلف في مديات انصهارها والتي تتراوح عادة بين ٣٢ ـ ٩٣ مئوية ،ويمكن الحصول على زيوت تشحيم ذات درجة انسكاب واطئة جداً بحدود (٥٧ -) مئوية باستخدام عمليات حديثة ومطورة يستخدم فيها اليوريا ، ويتم فـامرج اليوريا مع الزيت بنسبة ٣:١ ثم يسخن المزيج الى حوالي ٣٨ م وبذلك تتكون مركبات معقدة من ارتباط اليوريا مع المواد الشمعية وتكون هذه المركبات المعقدة ذائبة في الزيت والتي يمكن فصلها عن الزيت بواسطة الترشيح .ويتم تجزئة معقدات اليوريا والشمع بمعاملتها مع الماء الساخن الى ٧٧ م .

وتتم هدرجة الزيت الخالي من الشمع والشمع الصلب بمعاملة الزيت بالهيدروجين في مفاعلات بداخلها احد العوامل المساعدة مثل (Ni-Mo) او (Co- Mo) ، وتحت ظروف تشغيلية معينة من حرارة وضغط . وتحدث تفاعلات كيميائية متعددة منها ازالة المواد الكبريتية والنتروجينية والاوكسجينية وذلك لتحسين مواصفات الزيت من حيث اللون والثباتية ضد الاكسدة وخواصه اثناء الاداء ، ومن هذه التفاعلات الامثلة التالية :

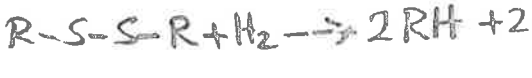
أـ ازالة المواد الكبريتية :

١ـ المركبتانات Mercaptans R-SH

٢ـ السلفايد Sulphide R-S-R

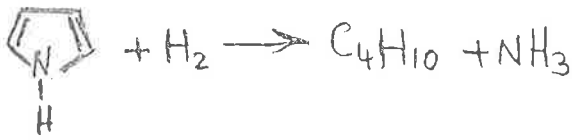


٣ـ ثنائي السلفايد Di sulphide R-S-S-R



٤ـ الثايوفين Thiophene

ب ـ ازالة المواد النتروجينية مثل :



جـ ـ ازالة المواد الاوكسجينية مثل :

د ـ ازالة المواد الهالوجينية مثل : $RCl + H_2 \longrightarrow R-H + HCl$

هـ ـ تحويل المركبات غير المشبعة الى مشبعة مثل :

$$C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_5H_{12}$$

Pentene — Pentane

المعاملة بالطين Clay treatment

يتم التخلص من مركبات الكبريت والنتروجين المتبقية مع زيوت التشحيم بعد اجراء عمليات التصفية السابقة وذلك بامدصاصها Adsorption على نوع من الطين يعرف بطين التبلاغ Attapulgus clay أو بواسطة تراب القصار fullers earth (نوع يستخدم لقصر الانسجة الصوفية وازالة البقع الدهنية عنها) او بواسطة عوامل الامدصاص الاخرى . ويستخدم نوعان من العمليات لهذا الغرض هما :

١ـ طريقة الغليان والتقطير Percolation method

حيث يمرر الزيت خلال وسادات Beds من عوامل الامدصاص يعتمد نوعها وعددها على طبيعة المركبات والشوائب المراد ازالتها من زيوت التشحيم، مثلا يمكن تنقية اكثر من مئة برميل من الزيوت بواسطة طن من الطين الصلصالي قبل الحاجة الى اعادة تنشيطه Regeneration، وتتم عملية التنشيط بغسل عوامل الامدصاص بالنفثا ، بالبخار Steam ثم تسخينها الى ٤٠٠ م

٢ـ طريقة الترشيح التلامسي Contact Filtration

وهي من العمليات المستمرة حيث تمزج عوامل الامدصاص مع الزيت ويسخن الخليط الناتج الى حوالي ١١٠ ـ ٢٩٠ م ثم يمرر خلال برج التلامس Contact tower لمدة نصف ساعة تقريبا ويبرد التيار الخارج من البرج ويرشح لازالة عوامل الامدصاص ، وفي هذه العملية يمكن اعادة تنشيط عوامل الامدصاص او تبديلها باخرى حسب تكاليف العمل .

المرحلة الثانية

المزج والمضافات Blending and additives

يمكن الحصول على زيوت تشحيم ذات مواصفات محددة وذلك بمزج الاجزاء المختلفة من الزيوت التي يتم تصنيعها بالعمليات السابقة واضافة بعض المضافات غير البترولية اليها . وتصنف زيوت التشحيم عادة نسبة الى لزوجتها حيث تتباين هذه الخاصية من الزيوت الرقيقة المستخدمة لمكائن الخياطة الى الزيوت كثيفة القوام المستخدمة في وحدات ناقلات الحركة للسيارات Gear، وبين هذين الصنفين تقع العديد من الانواع الاخرى ، وتمثل زيوت السيارات من اكثر هذه المنتجات اهمية . فقد وضعت جمعية مهندسي السيارات الامريكية (SAE), Society for Automotive Engineersوضعت نظاما للتعبير عن لزوجة الزيوت عند درجات حرارة مختلفة ويتراوح هذا النظام SAE لمعظم الزيوت مألوفة الاستخدام بين ٥ ـ ٥٠ SAE .

ان الزيوت المعدنية الاعتيادية Mineral oils مناسبة للاستخدام عند الدرجات الحرارية الواطئة وعند ارتفاع درجة الحرارة تزداد رقتها وتقل اهميتها . لذلك تضاف الى الزيوت المتعدد الدرجات Multigrade oil بعض البوليمرات الصناعية ذات السلاسل الطويلة . و يمكن تكييف العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة حسب الطلب .

مثلا : الزيوت ذات الصنف Multigrade oils. لها لزوجة عند درجة حرارة (-١٨)م (تساوي صفر فهر نهايت) و ٤٠ عند ٩٩ م (تساوي F ٢١٠) ، مثل هذا الزيت مناسبا ويساعد على سهولة بدء تشغيل السيارات في الشتاء ، حيث يرمز الحرف W الى فصل الشتاء (winter) ويقوم بعمله بشكل جيد ايضا في فصل الصيف .

اما بالنسبة للزيوت المستخدمة في ناقلات الحركة GEAR OILS الكثيفة القوام ، فان مثل هذه الزيوت تفصل بين السطوح المعدنية وتقلل من الاحتكاك بينها . وبسبب الضغط العالي الذي ينشأ في بعض ناقلات الحركة وخاصة عند الاكسيل الخلفي في السيارات . وتضاف بعض المضافات الخاصة لمنع التحام السطوح المعدنية مع بعضها وتعرف هذه المضافات بالسيزنك (seizing) ، حيث تؤدي الزيوت الحاوية على بعض مركبات الكبريت الى تكوين طبقة رقيقة مقاومة بين السطوح المعدنية لتمنع الاحتكاك بينها ، وتعرف مثل المضافات بالمضافات الخاصة بالضغوط العالية .

وتقسم زيوت تشحيم السيارات نسبة الى استخدامها الى ثلاث اصناف رئيسية وهي :

زيوت Crank case oils

زيوت الاكسيل وناقلات الحركة

زيوت هيدروليكية Hydrolic oils

ويصنف كل من هذه الاصناف الثلاثة الى اصناف ثانوية تبعاً للزوجتها ، حيث تعتبر اللزوجة من الخواص الاساسية في تصنيف زيوت التشحيم . والتصنيف المعتمد من قبل SAE يعتمد على المدى الحراري المناسب لهذه الزيوت ، فهناك مثلاً سبعة اصناف من زيوت Crank caseوهي ٥٠ ، ٤٠ ، ٣٠ ، ٢٠ ، ٢٠w ، 10w ، 5w وخمسة اصناف من الزيوت تستخدم في السيارات اليدوية الانتقال (Gear)

Manual transmition وهي الزيوت التي تبلغ SAE : ٧٥ ، ٨٠ ، ٩٠ ، ١٤٠، ٢٥٠ .واربعة اصناف من الزيوت الهيدروليكية .

اضافة المحسنات : Additives

يوجد بعض انواع الزيوت الجاهزه لايحتاج الى مواد محسنة وهذه لاتتعدى كونها مزيجاً من زيوت الاساس (بدون محسنات) للحصول على درجة معينة من اللزوجة وتضاف المواد المحسنة بنسب مختلفة وحسب درجة لزوجة الزيت المراد تصنيعه وحسب متطلبات استعمال الزيت الجاهز وظروف التشغيل وقد تحتاج الزيوت الجاهزة الى مادة واحدة او اكثر من المواد المحسنة .

المحسنات :

ان اهم المحسنات المستعملة (وهي مواد كيمياوية) في صناعة الزيوت الجاهزة وهي :

١ـ الاضافات المنظفة والمشتتة additives Dispersants and Detergent

تتكون نتيجة عمل الألة نواتج تلوث الزيت وتبقى في الأله ،ولجعل النواتج عالقة في الزيت يضاف اليه المنظفات والمشتتات ، وهي مواد كيمياوية تعمل على تنظيف اجزاء الماكنه من الملوثات وتجعلها عالقة في الزيت لحين تبديله ، وبغياب هذه المواد لساهمت هذه النواتج الضاره في تكوين ترسبات على اجزاء الأله مسببه عوقاً في حركتها . وهي مواد كيمياوية قلوية التفاعل ، قطبية ، واهمها مركبات السلفونايت وغيرها(كمنظفات) . والاسترات والاميدات ذات الوزن الجزئي العالي (كمشتتات) وتضاف هذه المواد الى زيوت محركات البنزين والديزل بصورة رئيسية .

المنظفات :

1-Ca ,Ba , Mg, Sulphonate

2- phosphate compounds

3- Thiophosphate

4- silicate compoundes

المشتقات

1-copolymer contain carboxyle esters

2- Hydrocarbon Polymers

3- succinamides

٤ -High M.wt. of esters and polyesters

5-High M.wt . of amides and POlyamides

6-High M.wt. of amine salts

additives

ـ الاضافات المانعة للاكسدة / Anti oxidants

بسبب تأكسد المركبات الهيدروكاربونية تحدث ترسبات على اجزاء الألة وخاصة التي تعمل بسرعة وبشكل مستمر وذلك لارتفاع حرارة الألة مما يسبب تأكسد الزيت ، لذلك تضاف مواد مانعة للاكسدة لتقليل ميل الزيت للتأكسد وبالتالي تمنع تكون الاصماغ والحوامض الناتجة من التأكسد والتي بدورها تمنع التزييت .ومن اهم المواد المانعة للاكسدة هي الفينولات والامينات العطرية

اضافات مانع التأكل Anti- corrosion

مانع الصدأ Anti- rust

يحدث التأكل نتيجة الرطوبة والحوامض التي تتكون عند احتراق الوقود والمحافظة على اجزاء الآلة من التأكل ، يضاف الى الزيت مواد مانعة للتأكل وهي مواد تكون مع الماء مستحلباً يمنعهُ من ملامسة سطح المعدن وبذلك تمنع الصدأ والتأكل في ان واحد واهمها:

مانعات التأكل

المعادلة للحوامض 1-Zinc diorgano dithiophosphate

منظف ومانع للتأكل 2- Amines

3- sulphonate

مانعات الصدأ

1-Organic acid esters

2- Metal soap and amine soaps اضافات

مانع الرغوة

قد تحدث الرغوة في الزيت اثناء اشتغال الآلة بسرعة عالية عند وجود الهواء مما يقلل من فعالية الزيت . لذلك تضاف مانعات الرغوة والتي تعمل على تقليل عمر الفقاعات الهوائية من خلال تقليل الشد السطحي للفقاعات وبالتالي تخفظ الرغوة عند مستوى مقبول . ومن امثلة هذه المواد بوليمرات السيليكون ذات الاوزان الجزيئية المتوسطة .

اضافات خافض درجة الانسكاب pour point depresent

من الخواص المهمة للزيت محافظته على سيولته في درجات الحرارة الواطئة . فالزيت يحتوي على كميات من الشمع يتجمد عند انخفاض درجة الحرارة الى حد معين مانعاً الزيت من السيلان أو الحركة بسهولة ، لذلك يضاف محسن خافض درجة الانسكاب يعمل على تغليف بلورات الشمع ويمنع التصاق بعضها ببعض ومن ثم يمنع تكون تركيب شبكي يحوي الزيت ويعوق سيولته ، ومن الامثلة على هذه المواد هو Polymethyl acrylate

تأثير اللزوجة وتغيرها بتغير درجات الحرارة ، هو معامل اللزوجة ، والزيوت ذات معامل اللزوجة العالي تأثرها بالتغيرات الحرارية ظئيل والعكس صحيح . ولرفع معامل اللزوجة تضاف محسنات ترفع قيمة هذا المعامل لتمكن الزيت من مقاومة الليونة والتصلب في لزوجته نتيجة التغيرات في درجات الحرارة . وهذه المواد عبارة عن بوليمرات ذات اوزان جزيئية عالية جداً ومن الامثلة عليها .

1-styrene – acrylate copolymer

2 – poly isobutylene

اضافت مواد الخدمة الشاقة (لتحمل الضغط الشديد)

Extreme Pressure additives (E.P.)

يضاف الى بعض الزيوت مثل زيوت المسننات الصناعية المقاومة للضغط العالي محسنات لمقاومة الضغط اعالي لتقليل الاحتكاك بين المسننات ومن ثم تقليل السوفان والبري ، من خلال عمل طبقة رقيقة على سطح اسنان المسننات وبالتالي تقليل الاحتكاك . ومن الامثلة على هذه المواد مركبات الكلور ، الفسفور والكبريت

مثل : Zinc diakyl dithiophospate

تركيز المحسنات في صناعة الزيوت فهي بالحدود التالية

١ـ مانعات الاكسدة ٠.٤ ـ ٢ %

٢ـ مانعات التأكل ٠.٤ ـ ٢ %

٣ـ مانعات االبري ٥ـ ١٠ %

٤ـ المنظفات ٢ـ ١٠ %

٥ ـ خافضات درجات الانسكاب

٦ـ رافعات معامل اللزوجة } تضاف بكميات قليلة جداً جزء من المليون PPM

٧ـ مانعة الرغوة