Second Scientific Conference on Modern Technologies in Oil Refining In 14-16/5/2013

Preparation of Biopolymer and to Study Its Possibility to Remove Vanadium from Crued Oil

Muntaha N athewani Abedl Hussin abedoun
Ministry of Sciences and Tchnology /Baghdad
Emial: alsalman1955@yahoo.com
Muhanad Zuhair Abdulrahman
Ministry of Sciences and Tchnology /Baghdad

ABSTRACT

Syntheses of biopolymer (Alginic acid) was made by reaction of sodium alginate with hydrochloric acid (concs) in aqueous ethanol with ratio (30:70) as adsorption material to remove vanadium from crude oil directly during the purification.
Effect of come factors on adsorption steps by this acid were studied such of time, pH value and concentration.

The capability of this biopolymer for adsorption (in aqueous solution) was known form previous study , and this property become useful to help this work for removing of vanadium from crude oil as take place in refinery. The results also showed that the concentration of Vanadium was decreases with the greater weight of the polymer additive, where focus was before Added 75.0 ppm, while the 67.5 ppm , when adding 0.025g, of polymer. And became (18.75ppm) after the addition of 0.05g of the polymer, Thus results show that whenever the greater weight of the polymer, decreased the concentration of Vanadium.

Key words: Vanadium, crude oil, removing, adsorption.

تحضير بوليمر حيوي ودراسة كفاءته في أزالة الفناديوم من النفط الخام

الخلاصة

تم تحضير البوليمر الحيوي (حامض الألجينيك) من تفاعل أملاح الجينات الصوديوم التجارية مع حامض الهيدروكلوريك المركز في خليط من الأيثانول والماء بنسبة (30:70) كمادة أمدصاصية لأزالة الفناديوم من النفط الخام خلال عمليات التنقية. كما تمت دراسة تأثير بعض العوامل على عملية الأمدصاص بواسطة هذا الحامض كزمن المعالجه والرقم الهايدروجيني للمادة الممدصه وتركيزها .

كما تمت الاستفاده من هذا البوليمر الحيوي (من نوع الالجينك) على أمدصاص العناصر الثقيلة في المحاليل المائية وسيتم الأستفاده من هذه الخاصية في هذا البحث لأزالة الفناديوم من النفط الخام لتقليل الأضرار التي يسببها هذا العنصر في النفط الخام خلال عملية التصفية، إذ اظهرت النتائج أن تركيز الفناديوم يتناقص كلما زاد وزن البوليمر المضاف حيث كان تركيزه قبل الاضافه (75.0 ppm)

https://doi.org/10.30684/etj.31.18A.13
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

بينما سجل (67.5 ppm) عند اضافة 0.025g من البوليمروسجل (18.75ppm) بعد اضافة 0.05g من البوليمر وهكذا تبين النتائج أنه كلما زاد وزن البوليمر كلما أنخفض تركيز الفناديوم .

كلمات مفتاحية: الفناديوم، النفط الخام، الازالة، الامدصاص.

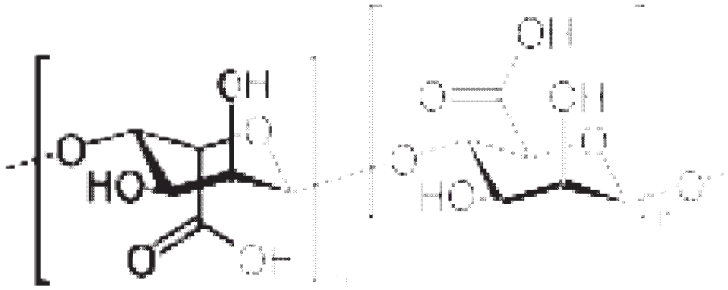
المقدمه

يعدعنصر الفناديوم يعد احد عناصر السلسلة الانتقالية الاولى ذو الرمز الكيميائي v50.4 الموجود في الطبيعة بحالات تأكسدية مختلفة حيث تأتي سمية هذا العنصر من خلال تاثيره في الانظمة الحيوية وتعد حالة الاكسدة الخماسية من اكثر الحالات سمية [1] والذي ينتج عادة من احتراق مادة النفط الاسود في كور الطابوق وافران الصمون وبعض الاسمدة حيث يؤدي ذلك الاحتراق الى تراكم الفناديوم في جسم الانسان وتكمن خطورة ذلك العنصر من خلال تراكمه في جسم الانسان الى ان تبلغ نسبته فوق الحدود المسموح بها عالميا والمصنفة من منظمة الصحة العالمية مما يؤدي الى مضاعفات خطره نظرا لتاثيره الكبيرعلى الجهازين العصبي والتنفسي و خطورته توازي خطورة عنصري الرصاص والكادميوم هذا من حيث التاثير الحيوي على البيئه اما تاثيره في مجال الصناعات النفطيه فان جميع النفوط الخام في العالم تحتوي على تراكيز مختلفه من الفنادميوم والنيكل وكلما زاد ثقل النفط (كثافته) زاد تركيز هذين العنصرين فيه والعكس صحيح. يزيد وجود المعادن بنسب كبيره في النفط الخام من كلف وزمن عمليات التنقية حيث يتم ازالة العناصر الثقيلة في المعالجة الاولية باستعمال مواد كيميائيه مختلفه منها امينو كاربوكسليت,هيدرو بيروكسايد,دايثيو كاربونيت وغيرها [2].

وتركز معظم مختبرات ومعاهد الشركات النفطيه (كمعهد النفط الفرنسي) عند تقييمها النفط الخام تركز على العناصر الرئيسيه وهي الفناديوم والنيكل حيث يشكلان مع مركب البورفارين معقدا خلال عمليات التصفيه مما يسبب التآكل لبرج التقطير في المصافي النفطيه لذلك حددت المواصفات العالميه نسب معينه لهذين العنصرين، وفي حالة تجاوز نسبتهما الحدود العليا يتسبب في تسمم العامل المساعد المستخدم في وحدة تهذيب النفتا وكما تساعد التراكيز العاليه تساعد على تكوين قشره في وحدة تقطير النفط لذلك يضاف لها مثبطات مساعدهInhibitors [3]

اعطت التحاليل الكيميائيه لعدة انواع مختلفه من الرماد المتبقي Ashi من حرق الفحم والنفط الاسود تركيزات مرتفعة من عنصرى الفاناديوم والنيكل بجانب بعض العناصر الأخرى ذات الأهمية الاستراتيجية وأجريت محاولات مختلفة لمعالجة هذا الرماد بهدف استخلاص الفاناديوم والنيكل، لقيمتهما الاقتصادية المرتفعة وحاجة السوق العالمى لهما،مما يتيح عائدا ماليا كبيرا يسهم فى تكلفة القضاء على المشكلة البيئية [2].

اما بالنسبه للبوليمر المحضر والمستخدم في هذا العمل هو حامض الالجنيك فهو يعد من البوليمرات الحيويه وله استخدامات عديده في مجالات الطب والصناعه وفي السنوات الاخيره بدأت بعض الدراسات استخدامه في مكافحة التلوث بمختلف المجالات وتم اختيار حامض الالجنيك حامض الالجينك هو نتيجة قابليته على الارتباط بالايونات الموجبه اولا وسهولة التخلص منه بعد الارتباط بالايون الموجب. [4]



شكل**(1) يبين تركيب حامض الالجنيك كبوليمر.**

اما في مجال معالجة التلوث بالبوليمرات الحيويه فالدراسات محدوده ومنها بعض الدراسات عن طريق استخدام الالياف الجافة لنبات القصب وكرب النخيل واستخدام عزلات من البكتريا في إزالة الكروم من المياه الصناعية للباحثين [1]. لذلك جاءت هذه الدراسة كمحاولة لأستخدام بوليمر حيوي هو حامض الالجنيك لغرض تقدير مدى كفائته في سحب وإزالة عنصر الفناديوم من عدة نماذج من النفط الخام العراقي.

المواد وطريقة العمل

النماذج المدروسة

تم جلب نماذج النفط الخام من مصفى الدوره وكانت من اربع حقول مع بعض البيانات الخاصه بالنماذج حسب الجدول المرفق معها :

جدول رقم (1) يبين بعض البيانات لنماذج النفط الخام المستخدمه.

	نفط خام ستراتيجي	نفط خام كركوك	نفط خام نفطخانه	نفط خام الاحدب
API@ 60 F^0	29.6	34.1	34.6	27.2
Density @ 15^0	0.8779	0.8540	0.8077	0.8911
Salt content wt%	0.0018	0.0012	0.0009	0.0012
Water and sediment vol%	0.5	0.5	0.5	0.5
Kinviscosity CST@ 37.8^0	11.01	5.52	2.31	17.4
Con. V ppm	76.08	48.64	10.17	110.38
Con. Ni ppm	20.38	21.07	18.47	26.44

تحضير البوليمر الحيوي

يحضر حامض الالجنيك من الجينات الصوديوم حيث يظاف 10 غم الى بيكر حجم 400 مل يحتوي على 100 مل من خليط مكون (30 % ايثانول +70 %ماء) مع 5 مل من حامض HCl المركز (35%) يستمر الخلط لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفه وعند نهاية التفاعل يتم الترشيح للماده الناتجه وهوحامض الالجنيك وغسله بواسطة الخليط المذكور سابقا ومن ثم تجفيفه في فرن بدرجة 60 C^0 لمدة ثلاث ساعات كما جاء في[5]، للحصول على بوليمر بستخدم كماده ادمصاص لازالة الفناديوم من النفط الخام. ولكون الفناديوم موجود في النفط الخام قبل التكرير وايضا في بقايا النفط بعد التكرير لذلك أسستخدمنا المحلول المائي لحمض الالجنيك كمعالج مع النفط الخام مباشرة حيث عملنا على اذابة البوليمرفي حجم معلوم من الماء الايوني واضافته الى حجم مساوي من النفط الخام في قمع الفصل حيث تكونت طبقتين العضويه والمائيه وترك نموذج ليوم كامل ثم ناخذ الطبقه المائيه لقياس تركيز الفناديوم.

أما في حالة عينات الرماد المتبقي Ashing من النفط بعد الحرق نم تطبيق الخطوات التالية:

1- يؤخذ حجم 25 مل من النفط الخام ويوضع في جفنه خزفيه ويسخن على مصبح غازي للتخلص من المركبات الهيروكاربونيه لحين الانتهاء من الغازات والابخره.
2- تبرد الجفنه ويضاف لها حامض النتريك المركز وتترك لمدة ساعه واحده وبعدها تسخن على نار هادئه مع التحريك المستمر بحدود ساعه واحده.
3- تبرد ويضاف عليها ماء لايوني ويرشح ويخفف الى 50 مل .

درست العوامل التي تؤثر على عملية الادمصاص للفناديوم بواسطة هذا الحامض متمثلة بزمن المعالجه حيث تم قياس التركيزبعد ساعتين من الاضافه وايضا بعد اربع ساعات ثم ترك الى اليوم الثاني لقراءته بعد 24ساعه (وكانت افصل معالجه 24 ساعه). اما الرقم الهيدروجيني (pH) للماده الممدصه قيست النماذج عند (pH=2) فكانت القراءات ثابته ولا يوجد انخفاض اما عند 4 افضل قليلا وعند (pH=5) كان افضل سحب اما بالنسبه لتراكيز الماده الممدصه حسب ما جاء في طريقة العمل.

و تم قياس تركيز الفناديوم بوحدة (PPb) جزء من المليون بواسطة جهاز الامتصاص الذري الغير لهبي (Atomic Absorption Spectrophotometer AA- 6800 Shimadxu) وتعتبر هذه التقنيه من التقنيات المهمه جدا في تقديرالعناصر الفلزيه الموجبه ذات التراكيز الواطئه جدا والتي تقدر ب (ppb) الجزء من البليون والتي لايمكن قياسها بجهاز الامتصاص الذري اللهبي والتي تقيس النراكيز ب (ppm) جزء من المليون، ويستخدم بدل من اللهب الفرن الكرافيتي والتي تصل درجة حرارته الى 3000م0عن طريق هيتر كهربائيوفقاً لما ذكر [6].

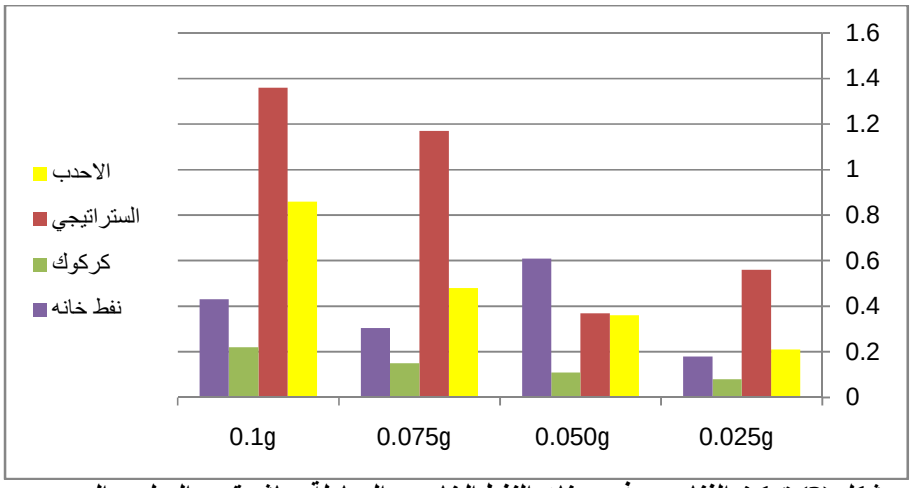
النتائج والمناقشة

تزداد تراكيز الفناديوم عند قياسها في الطبقه المائيه بعد فصلها من الطبقه العضويه لعينات النفط الخام الاربعة حيث وجد كلما زاد وزن الالجنيك المضاف للطبقه المائيه كلما زاد تركيز الفناديوم كما يظهر من نتائج الجدول (2) وهذا يعني ازدياد السحب للفناديوم من الطبقه العضويه (النفط الخام) الى الطبقه المائيه حيث يوجد المعالج ولوحظ ان تركيز الفناديوم في النفط الخام في كل النسب هو الاقل وهذا مايتفق مع الواقع المعروف لنفط كركوك فكانت النتائج بوزن 0.025 غم إذ سجل أعلى مستوى إزالة في عينة الستراتيجي وكانت 0.58 بينما أوطا أزالة كانت في عينة نفط كركوك 0.08 ووقعت عينات الاحدب ونفط خانة بين القيمتين وكانت على التوالي 0.21 و 0.18.جزء بالمليون .

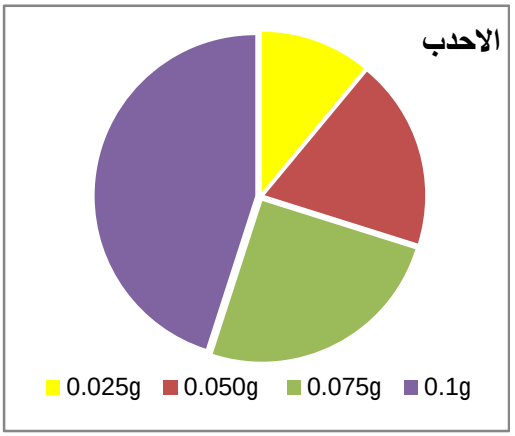
وعند زيادة وزن الكمية المستخدمة من البوليمر الى 0.05 غم نجد أن مستوى الازالة كان أكبر في عينات نفط خانه 0 .61 يليه نفط الستراتيجي 0.37 ثم الاحدب وكركوك بالنسب 0.36 و 0.11 جزء بالمليون على الترتيب. اما عند المعاملة مع الوزن 0.075 غم من البوليمر نجد أن عينات معظم مستويات الازالة قد أرتفعت وكان أعلى النتائج في عينات الستراتيجي إذ سجلت 1.17 تليه عينات نفط خانه 0.305 ثم عينات حقل الاحدب 0.48 و عينات نفط كركوك 0.15 جزء بالمليون جزء، بينما تذبذبت القيم عند المعاملة مع البوليمر بوزن 0.1 إذ حافظت عينات الستراتيجي على أعلى مستوى أزالة 1.36 يليه عينات حقل الاحدب 0.86 و نفط خانه 0.43 ثم عينات كركوك 0.22 جزء بالمليون وكما يظهر في الشكل (2).والاشكال (6,5,4,3).وتتماشى النتائج المتحصل عليها من الدراسه مع ماتوصل اليه الباحثون [9,8,7].

جدول رقم (2) نتائج تركيز الفناديوم (ppm) في نماذج النفط الخام المعاملة مباشرة مع البوليمر الحيوي.

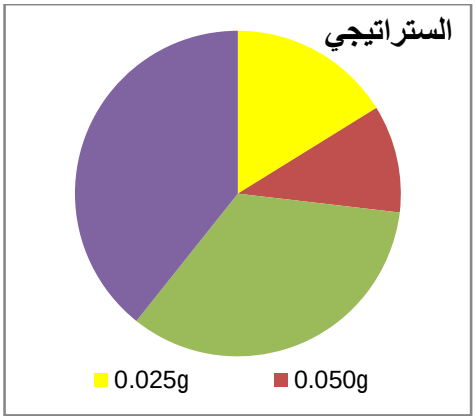
حقل النفط / التركيز	الاحدب	الستراتيجي	كركوك	نفط خانه
0.025	0.21	0.56	0.08	0.18
0.05	0.36	0.37	0.11	o.61
0.075	0.48	1.17	o.15	o. 305
0.100	0.86	1.36	o.22	0.43



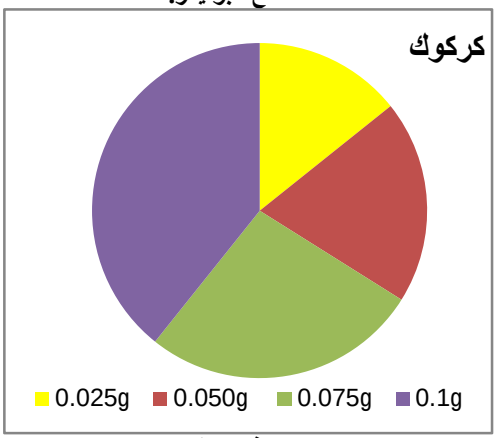
شكل (2) تركيز الفناديوم في عينات النفط الخام بعد المعاملة مباشرة مع البوليمر الحيوي.



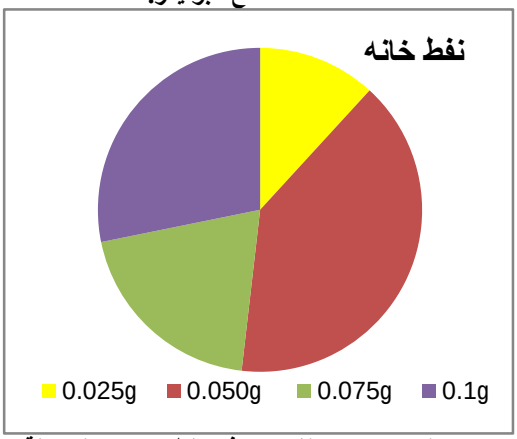
شكل (3) تركيز الفناديوم في نفط الاحدب بعد المعامله مع البوليمر.



شكل (4) تركيز الفناديوم في النفط الستراتيجي بعد المعاملة مع البوليمر.



شكل (5) تركيز الفناديوم في نفط كركوك بعد المعامله مع البوليمر.

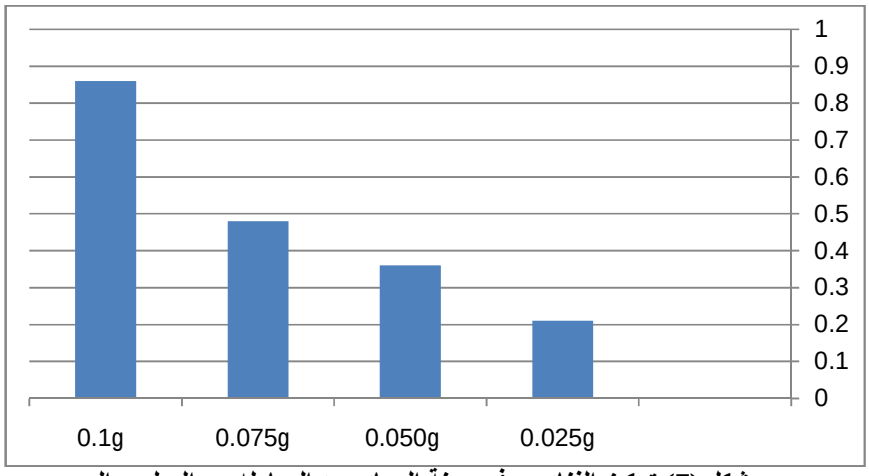


شكل (6) تركيز الفناديوم في نفط خانه بعدالمعاملة مع البوليمر.

وعند استخدام الاوزان ذاتها من البوليمر الحيوي المستخدم في التجربة في سحب الفناديوم من عينات الرماد المتبقي من حرق عينات النفط الخام جدول (3) نجد أن تركيز الفناديوم أخذ بالانخفاض مع زيادة تركيز البوليمر المستخدم في التجربة مقارنة مع عينة الرماد غير المعاملة وهنا تاثير البوليمر كان مباشر على سحب الفناديوم من المحلول المائي للرماد وكان تركيزه 75.00 جزء بالمليون قبل استخدام البوليمر المعالج واصبح 67.50. مع البوليمر بوزن 0.025 و 18.75 مع 0.05 و 5.62 مع الوزن 0.075 و مع الوزن 0.1 غم من البوليمر. كما نجد أن أكبر نسبة أزالة كانت مع التركيز 0.100 وكما يظهر في الشكل (7). تتفق هذه النتائج مع ماتوصل اليه الباحثون [11,10].

جدول رقم (3) نتائج تركيز الفناديوم (ppm) بطريقة الرماد لخليط النفط الخام .

حامض الالجنيك (gm)	تركيز الفناديوم (ppm)
0	75.00
0.025	67.50
0.050	18.75
0.075	5.62
0.100	1.87



شكل (7) تركيز الفناديوم في عينة الرماد بعد المعامله مع البوليمر الحيوي.

يتضح من جميع النتائج التي ظهرت من خلال الجداول والاشكال ان حامض الالجنيك المحضر والمضاف الى نماذج النفط له القابلية على ازالة الفناديوم من النفط الخام مباشرة اوبعد تحوله الى رماد ويزداد السحب كلما زاد تركيز الحامض بثبوت درجة حرارة الغرفه ودرجة الحامضيه (pH) عندما تكون بما يقارب 5 .

المصادر: **REFERENCES**

[1] . محمد، صباح محمود، تلوث **البيئة**، ط1، مؤسسة الوراق ، عمان – الاردن، ص 110.(2001) .
[2] . عبد الخالق، علاء الدين بيومي. **الملوثات البيئية والتسمم الخلوي**، ط 1، دار هبة النيل للنشر والتوزيع، القاهرة – مصر العربية . (2000).

[3]. Premović, P.I, Đorđević D.M and Pavlović, M.S. "Vanadium of petroleum asphaltenes and source kerogens (La Luna Formation, Venezuela)" Isotopic study and origin Fuel Volume 81, Issue 15, 1 October (2002)
[4]. National Bureau of standards Monograph, 54, October 1962 Analytical 1.
[5]. Trent, D and Slavln, W, "Direct it Ies of Nickel in CatalyticFeedstocks by Absorption Spectrotoetry" At, Absorpt. Newsl, 3, 131. (1964).
[6]. Kerbr, D "Direct Determination of Nicket in catalytic-cra cking feedstock by Atomic Absorption spectrophotometry" Appl, Spectrosc .20, 212 (1966).
[7]. Amorim FA, Welz B, Costa AC, Lepri FG, Vale MG, and Ferreira SL "Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques" Talanta. 2007 Apr 30;72(2):349-59. (2007).
[8]. Reynold, J.G "Removd of Nickel and Vandium from Heavy crude oils by exchange reactions" .Chem-Soc-Div-Fuelchem 2004, 49,(1)80. (2004).
[9]. Gutinck .D.L and Bach.H and Nakar, D "Production and application of amphipathic biopolemers for application in oil industry" The 5th, Inter, Symp.Biol Process Fossil Fuels. (1999).
[10]. Cozzi, D, Desideri, P.G and Lepri, L "The mechanism of ion exchange with Alginic acid". J Chromatogr. 40:130:137. (1969).
[11]. Hussen, H.A, Senousi, M.A, Saad, E.E and Khoda, M "Removal of Pb (11) Ions from Aqueous Solutions onto Carbohydrate Biopolymer" J. of Sebha Univ,for pure and Applied sciences, vol,6, n,.2 : 19-30. (2007).