

تصفية البترول Petroleum refining

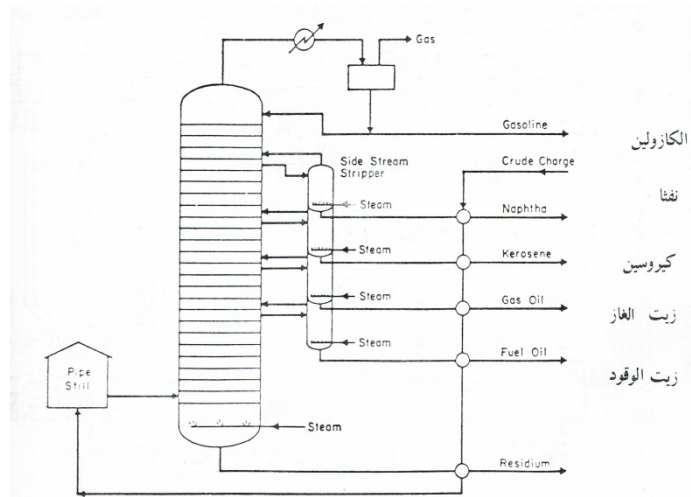
يقصد بتصفية البترول الاقتران بين العمليات الفيزيائية والكيميائية التي بواسطتها يمكن تحويل النفط الخام الى انواع مختلفة من المشتقات النفطية ذات الاستخدامات الوقودية او الاستخدامات الصناعية الاخرى ومثال على هذه المشتقات الكازولين ووقود الديزل ووقود التدفئة المنزلية ووقود محطات توليد الطاقة الكهربائية وغيرها.

التقطير Distillation

تتم تجزئة النفط الخام بواسطة عملية التقطير التجزيئي Fractional distillation حيث تعتمد عملية التجزئة على درجة غليان كل جزء وتحتاج الاجزاء المفصولة بالتقطير الى المزيد من المعالجات الاخرى مثل ازالة الشوائب المسببة للروائح واستخدام بعض المضافات المناسبة واجراء بعض العمليات الكيميائية مثل الحل الحراري واعادة التركيب

تصنف انظمة التقطير المستخدمة في تجزئة النفط الخام الى ثلاثة انواع وهي:

- 1- **الانظمة الاحادية المرحلة:** في هذا النوع من الانظمة يتم تسخين النفط الخام مسبقا بواسطة التيار الخارج ثم يمرر مباشرة الى فرن التسخين ثم الى عمود التجزئة حيث تتم تجزئته الى مكوناته نسبةً الى درجات غليانها فتتفصل الاجزاء ذات درجات الغليان الواطنة من اعلى العمود اما الاجزاء الاخرى فتتفصل من خلال مرورها عبر المسارات الجانبية للعمود والتي توجد على ارتفاعات مختلفة في عمود التجزئة. ان الاجزاء المفصولة من المسارات الجانبية تجري عليها المزيد من عمليات التجزئة من خلال مرورها في اعمدة تجزئة صغيرة تعرف بـ **المجردات Strippers** ويستخدم في هذه الاعمدة بخار الماء لازالة المكونات المتطايرة من المقطع بحيث يمكن ضبط درجة الغليان الابتدائية للناتج المطلوب بدقة عالية. الشكل ادناه يمثل مخطط لانظمة التقطير احادية المرحلة



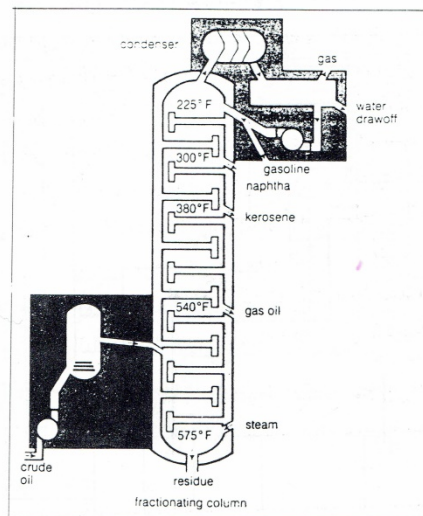
2- **انظمة التقطير الثنائية المرحلة:** تحتوي هذه الانظمة على ثلاثة ابراج، البرج الاولي الذي يعمل تحت ضغط يقدر بـ 3.5 كغم/سم² اما البرج الثانوي فيعمل تحت الضغط الجوي الاعتيادي اما البرج الثالث فيعرف بـ **برج التثبيت**. يستخدم هذا النوع من انظمة التقطير عندما يراد تجزئة النفط الخام الى 6-10 اجزاء من المقاطع الضيقة. تتم في هذه العملية سحب التيارات من المسارات الجانبية للبرج الاولي اما التيار المتدفق من اعلى البرج الاولي فيعتبر تيارا مغذيا لبرج التثبيت حيث يمكن تشغيل برج التثبيت ليعمل كمثبت اعتيادي او بمثابة برج لازالة البيوتان او البروبان. اما التيار الخارج من اسفل البرج الاولي فيعتبر تيارا مغذيا للبرج الثانوي.

3- **انظمة التقطير الثنائية المرحلة ذات البرج المخلخل:** قد تؤدي بعض العمليات ذات الدرجات الحرارية العالية الى حدوث التحلل الحراري للمادة داخل انابيب التسخين او على ضفائح عمود التجزئة ولتفادي ذلك فمن الضروري في بعض الحالات اجراء بعض العمليات تحت ضغط مخلخل بغية خفض درجة تقطير النواتج المطلوبة. ويستخدم التقطير المخلخل في مصافي النفط للحصول على زيوت التشحيم والاسفلت والمشتقات الثقيلة المستخدمة كمواد اولية لعمليات الحل الحفازي.

طرق فصل المشتقات النفطية

1- التقطير التجزيئي Fractional distillation

تتم هذه العملية بسخن النفط الخام بسرعة ثابتة من خلال انابيب فولاذية تمر داخل فرن التسخين وتسخن اما بحرق الغاز او النفط الى درجة حرارة تتراوح بين 315-370 مئوي اعتمادا على نوع النفط الخام وعلى طبيعة النواتج المراد فصلها. ويمرر مزيج من البخار والنفط غير المتبخر الخارج من الفرن الى عمود التجزئة وهو عبارة عن برج اسطواني يصل طوله الى 45 متر ويحتوي على حوالي 30-40 طبقة تجزئة موضوعة على ابعاد متساوية من بعضها وتستخدم عادة انواع مختلفة من صفائح التجزئة فعندما ترتفع ابخرة النفط الخام عبر عمود التجزئة تتكثف عند اعلى العمود بواسطة مكثفات مبردة اما الغازات غير المتكثفة فتفصل من اعلى العمود وتسمى بغاز الوقود Fuel gas. توجد في انظمة عمود التجزئة صمامات للسيطرة على الضغط والذي يكون عادة عند الضغط الجوي الاعتيادي. تجري عملية التقطير والفصل من خلال عملية التصعيد Reflux حيث ان جزءا من السائل المتصاعد يتكثف وينصب من اعلى العمود وينساب الى الاسفل منتقلا من طبقة الى اخرى ويكون في تلامس مع الابخرة المتصاعدة عليه فعند كل طبقة او صفيحة تجزئة تحدث كلتا عمليتي التكثيف والتبخير والتي تستمر لحين الوصول الى حالة التوازن حيث تتركز الاجزاء الخفيفة عند الطبقات العليا من البرج اما الاجزاء الاثقل فتتركز عند الطبقات السفلى حيث يتم سحب المشتقات النفطية المختلفة من الفتحات الجانبية لعمود التجزئة كل حسب مدى درجة غليانه من اعلى العمود الى اسفله. المخطط ادناه يوضح الاجزاء الاساسية لوحدة التقطير التجزيئي.



2- التقطير التجزيئي المخلخل Fractional vacuum distillation

يشبه التقطير المخلخل من حيث الاساس التقطير التجزيئي الاعتيادي بأستثناء واحد وهو استخدام اعمدة تجزئة اكبر في القطر بغية الاحتفاظ بسرعه ثابتة للبخرة عند ضغط مخلخل. يتم توليد الضغط المخلخل من خلال قاذفات بخار مما يتيح بتقطير الاجزاء الاقل تطايرا دون رفع درجة الحرارة الى المدى الذي قد يؤدي الى تفاعلات الحل الحراري عند اجرائها تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

3- التقطير التجزيئي الفائق الدقة Super fractionation

يستخدم هذا النوع من التقطير التجزيئي اعمدة تجزئة ذات عدد كبير من الطبقات التجزئية قد يبلغ عددها اكثر من مئة وبنسبة تصعيد 1:5 وبواسطة هذه المعدات يمكن الحصول على اجزاء تحتوي على بضعة هيدروكربونات او حتى الحصول على مركبات نقيه حيث تستخدم هذه الطريقة لفصل الايزوبنتان بنقاوة اكثر من 90% لاستخدامه في كازولين الطائرات وتستخدم هذه الطريقة لفصل الايزوهكسان والايزو هبتان اللذين يتسمان بعددهما الاوكتاني العالي نسبيا.

4- التقطير الازيوتروبي Azeotropic distillation

عند مزج بعض السوائل بنسب معينة ينتج عادة مزيج ذو درجة غليان ثابتة اما اعلى من اي من مكونات المزيج او اوطأ يدعى هذا النوع من المزيج بالمزيج الازيوتروبي وتستخدم تقنيات خاصة لفصل مثل هذا المزيج تعرف بالتقطير الازيوتروبي والذي يقصد به التقطير بوجود مذيب كمكون ثالث للنظام اي يكون مزيجا ازيوتروبيا جديدا مع احد المكونات يسهل فصله عن المزيج الاصلي. فعلى سبيل المثال يستخدم الالستون لفصل المزيج الازيوتروبي من الهكسان والبنزين.

5- التقطير الاستخلاصي Extractive distillation

يقصد بالتقطير الاستخلاصي اجراء عملية التقطير و لكن بوجود مذيب يكون من اقل مكونات النظام تطايراً و يجب ان يتسم المذيب بالموصفات التالية :

- ❖ غير مسبب للتآكل للمعدات المستخدمة .
- ❖ غير فعال تجاه جميع مكونات النظام .
- ❖ مستقر حرارياً (غير قابل للتفكك عند درجات الحرارة العالية) .
- ❖ ذو انتقائية عالية .
- ❖ ذو درجة غليان اعلى من درجة غليان جميع مكونات النظام ليسهل فصل المذيب عنها.

من الذيبات المألوفة الاستخدام لفصل التولوين و البنزين هو الفينول. هنالك تشابه كبير بين التقطير الأستخلاصي والتقطير الأيزوتروبي ولكن التقطير الاستخلاصي تعتبر طريقة مفضلة اقتصادياً عندما يحتوي المشتق النفطي على أكثر من 40% من المركبات الأروماتية حيث معظم المركبات غير الأروماتية تنفصل من الجزء العلوي وتتبقى المركبات الأروماتية في الأسفل .

6- الاستخلاص بالمذيبات Solvent extraction

تستخدم عملية الاستخلاص بالمذيبات عادةً في ازالة بعض المكونات التي لها تأثيرات سلبية على مواصفات بعض المشتقات النفطية فمثلاً يمكن تحسين نوعية الكيروسين باستخلاص المركبات الاروماتية الموجودة فيه والتي تحترق مصحوبة بدخان كثيف وروائح غير مقبولة والتي يمكن الاستفادة منها لتحسين بعض انواع الوقود الاخرى لكونها تتمتع بعدد اوكتاني مرتفع وتستخدم هذه الطريقة ايضاً في ازالة المركبات الاروماتية الثقيلة من زيوت التشحيم حيث ان ازالتهما تحسن من علاقة درجة الحرارة بلزوجة الزيت بحيث يمكن المحافظة على خصائص التشحيم للزيت لمدى حراري اوسع . و يجب ان يتسم المذيب المستخدم ببعض الخصائص اهمها:

- انتقائية عالية
- غير مسبب للتآكل
- غير فعال
- مستقر حرارياً
- ينفصل عن النظام في مدى حراري معقول

7- الامتصاص والتجريد Absorption and Stripping

تستخدم هاتان العمليتان لفصل المشتقات الخفيفة مثل البروبان والبروبلين والبيوتان من ابخرة الكازولين الخارجة من اعلى عمود التجزئة ففي عملية الامتصاص تمرر ابخرة الكازولين خلال زيت الامتصاص مثل الكيروسين والنفثا الثقيلة في معدات تشبه اعمدة التجزئة حيث تذوب وتكون عملية الامتصاص اكثر عند اجرائها تحت ضغوط 10.5 – 11.2 كغم / سم² , ويتم فصل المشتقات الخفيفة من زيت الامتصاص بعملية التجريد حيث يتم تسخين زيت الامتصاص المشبع بالمشتقات الخفيفة حتى الغليان بواسطة بخار الماء ثم يمرر الى عمود التجريد فتتصاعد المنتجات الخفيفة الى اعلى البرج و تكثف بتبريدها بالماء تحت ضغط اما الزيت غير المتبخر فينسب من اسفل البرج لاعادة استخدامه .

8- الامتصاص (الامتزاز) Adsorption

تتصف بعض المواد الصلبة الشديدة المسامية بقابليتها الانتقائية العالية لامدصاص مركبات معينة و بذلك يمكن فصل بعض المركبات بهذه الطريقة فيستخدم مثلا السيلكا جل لفصل المركبات الاروماتية من الهيدروكربونات الاخرى و يستخدم الفحم الحيواني المنشط لازالة المكونات السائلة من المشتقات الغازية. تشبه عملية الامدصاص عملية الامتصاص بالزيت الى حد ما من حيث الهدف الا انها تختلف عنها من حيث الاساس .

9- الانتشار الحراري Thermal diffusion

عند امرار مزيج من الهيدروكربونات عبر فتحة ضيقة بحدود 0.025 سم بين سطحين احدهما ساخن و الاخر بارد فان بعض المكونات تتركز بالقرب من السطح الساخن والاخرى تتركز بالقرب من السطح البارد وتعرف هذه الظاهرة في الفصل بالانتشار الحراري .

عمليات تنقية المشتقات النفطية Purification processes of petroleum products

قبل تسويق المشتقات البترولية المختلفة لابد من ازالة بعض الشوائب او التقليل من تركيزها الى حد كبير , ومن الشوائب المألوفة مع المشتقات النفطية :

- مركبات الكبريت: لها رائحة كريهة ويوجد توجه عام في العالم للتقليل منها في المشتقات النفطية. ان وجود مركبات الكبريت لها تأثير في تقليل فعالية المضافات المضادة للقرقرة التي تضاف الى بنزين السيارات و الطائرات مثل رابع اثيرات الرصاص وعند وجودها في زيوت الديزل فأنها تؤدي الى حدوث التآكل في المكائن.
- المركبات الاوكسجينية مثل الكيالات الفيولات , الحوامض النفثينية .
- القواعد النتروجينية .
- المشتقات المكونة للاصماغ .
- المركبات غير المستقرة التي تؤدي الى تلويين المشتقات النفطية .

وفيا يلي سنوضح بعض العمليات المستخدمة في تنقية المنتجات النفطية:

1- المعاملة مع حامض الكبريتيك Sulfuric acid treatment

يعتبر حامض الكبريتيك المركز من عوامل التصفية المهمة , حيث يمكن بواسطته ازالة مركبات الكبريت و يؤدي الى بلمرة الهيدروكربونات الفعالة ويعادل القواعد النتروجينية ويمكن بواسطته ازالة المكونات الاسفلتية السهلة الاكسدة , من ناحية اخرى فان المعاملة بحامض الكبريتيك يحسن لون الكازولين الناتج من عمليات الحل الحراري ويمنع تكوين المواد الصمغية اثناء فترة الخزن , وهو مهم جدا في تنقية المذيبات ذات درجات الغليان المحددة والنفط الابيض اللذين يتطلبان وجود تراكيز قليلة جدا من مركبات الكبريت .

2- التحلية Sweetening

يقصد بعملية التحلية في الصناعات النفطية تحويل مركبات الكبريت المركبتانية ذات الرائحة الكريهة و المسببة للتآكل الى مشتقات داي سلفايد Disulphide الاقل ضرراً . تتم ازالة المركبتانات الخفيفة جزئياً بالمعاملة مع القواعد , اما في عملية التحلية فيتم التخلص منها عن طريق اكسديتها بوجود بعض العوامل

المساعدة و تعرف هذه العملية Doctor process oxidation والعوامل المساعدة المستخدمة عادة هي محلول رصاصيات الصوديوم الذي يحضر بإذابة اوكسيد الرصاص في الصودا الكاوية .

3- استخلاص المركبتان Mercaptan extraction

ان عملية التحلية السابقة الذكر قد تفي بالغرض لمعظم الاستخدامات غير ان الازالة التامة لمركبات الكبريت تحتاج استخدام طرق اخرى مثل استخلاص المركبتان بإضافة مواد كيميائية خاصة تدعى solutisers مثل ايزوبيوتيرات البوتاسيوم و كريسيلات الصويوم الى محلول الصودا الكاوية فتزداد تبعاً لذلك قابلية ذوبان المركبتانات العالية و بذلك يمكن استخلاصها من المشتقات النفطية . وتعامل المشتقات النفطية مسبقاً بمحلول الصودا الكاوية لازالة آثار كبريتيد الهيدروجين و الكيالات الفينول ثم يعامل المشتق النفطي مع محلول الاستخلاص solutisers اما داخل اعمدة او بواسطة معدات مزج اخرى ثم يترك المزيج ليركد حيث ينفصل المشتق النفطي و يغسل بالماء و يجفف ليكون جاهزاً للخزن .

4- المعاملة بالطين Clay treatment

تستخدم انواع من الاطيان الطبيعية و المنشطة Activated في الصناعة النفطية لازالة الآثار القليلة من الشوائب و تشبه هذه العملية الى حد بعيد عملية الفصل بواسطة الامدصاص , وتحتوي الاطيان الطبيعية على جزيئات كبيرة ذات سلاسل طويلة و تراكيب مسامية عالية ويتم تنشيط هذه الاطيان اما بتسخينها او بمعاملتها بالبخر او بالحوامض . و تستخدم المعاملة بالطين احيانا لازالة بعض الاصباغ او المواد المكونة للاصماغ كما هو الحال مع الكازولين الناتج من عمليات الحل الحراري او عمليات اعادة التركيب في الطور البخاري .

5- المعاملة بالمناخل الجزيئية Molecular sieves treatment

تستخدم المناخل الجزيئية ايضاً لتنقية بعض المشتقات النفطية وذلك لميلها الكبير نحو المركبات المستقطبة مثل الماء وثنائي اوكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين والمركبتانات ويستخدم لهذا الغرض المناخل الجزيئية ذات مساحات يبلغ حجمها 13 انكستروم وتتم عملية التنقية بإمرار المشتق النفطي على عدة طبقات من عامل الامدصاص لفترة زمنية محددة اعتماداً على كمية الشوائب الموجودة فيه. ويمكن تخليص المناخل الجزيئية من المركبات الممدصة فيها بتسخينها بواسطة تيار من غاز مسخن الى 200 – 350 م° حيث يعاد استخدام المناخل الجزيئية ثانية .

6- المعاملة بالهيدروجين Hydrogen treatment

اهم استخدام للمعاملة بالهيدروجين هو ازالة مركبات الكبريت بانواعها المختلفة حيث يمكن اتباع هذه الطريقة مع العديد من المشتقات النفطية و تعرف هذه العملية عادة بالتصفية بالهيدروجين او ازالة الكبريت بالهيدروجين , ويتم مزج المشتق النفطي المراد تنقيته بالهيدروجين ويحول المزيج الى بخار ثم يمرر فوق العامل المساعد (العامل المحفز) مثل التنتكستن او النيكل او مزيج من اكاسيد الكوبلت والمولمبيديوم المستندة على الالومينا عند درجات حرارية معتدلة نسبيا تتراوح 260 – 425 م° و تحت ضغط يتراوح بين 56 – 70 كغم/سم² حيث يتم تحويل الكبريت الى كبريتيد الهيدروجين الذي يتم فصله عن تيار الهيدروجين المتداور عن طريق الامتصاص بواسطة محلول داي ايثانول امين الذي يمكن بعدئذ تسخينه لازالة كبريتيد الهيدروجين الممتص واعادة استخدام المذيب. يستغل H₂S المفصول بتحويله الى عنصر الكبريت النقي . و تستخدم عمليات المعاملة بالهيدروجين لإزالة الكبريت و مشتقاته من الكازولين والنفثا والكيروسين وزيت الغاز ولا تحصل في هذه العملية اية تجزئة للمشتق النفطي وبذلك لا تتغير مواصفات المشتق النفطي فيما عدا تنقيته .

و تتضمن معظم عمليات المعاملة بالهيدروجين على الخطوات التالية:

- أ- تسخين التيار المغذي والهيدروجين الى درجة حرارة المفاعل.
- ب- تلامس التيار المغذي مع العامل المساعد الموجود في المفاعل والذي يكون عادة بهيئة مفاعل احادي او ثنائي المرحلة ذات الطبقة الثابتة.
- ج- وحدة فصل السوائل و الغازات الاحادية او الثنائية المرحلة.
- د- تقطير و تجزئة النواتج السائلة حسب المواصفات المطلوبة للاستخدامات المختلفة.
- هـ- تنقية تيار الهيدروجين لاعادة استخدامه