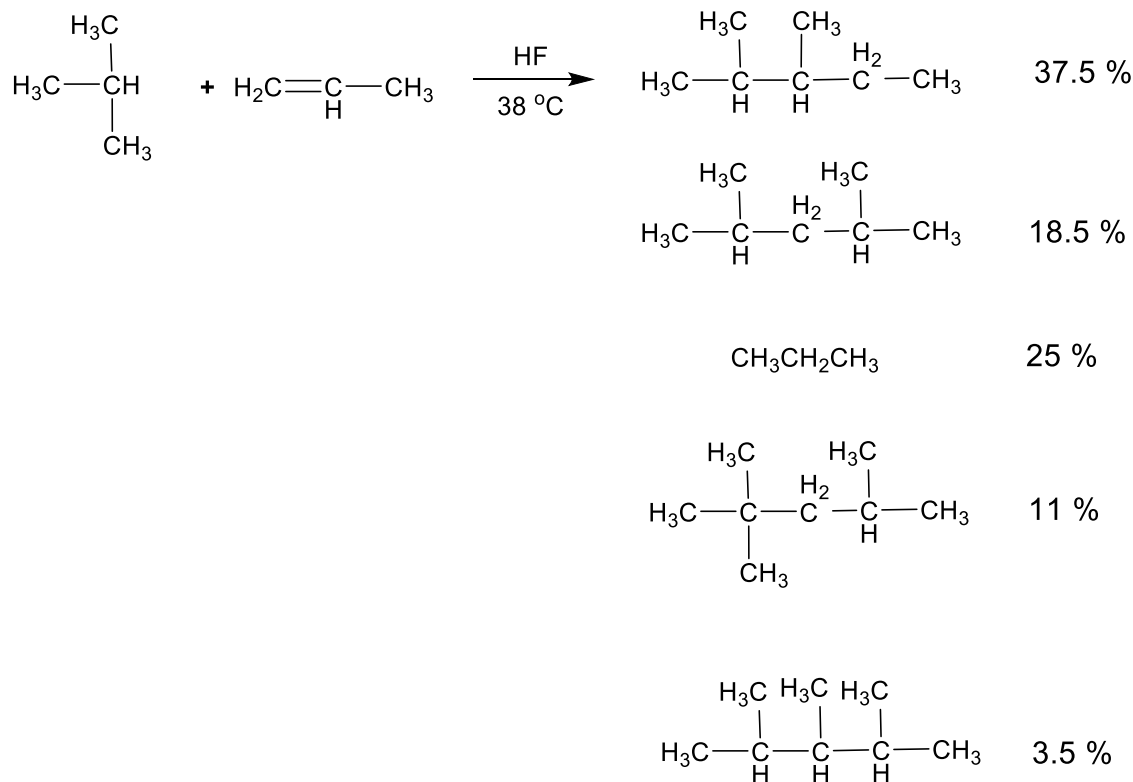


## العمليات الكيماوية في تصفية النفط

ان نسب المشتقات الوقودية المستحصل عليها من عمليات تقطير النفط الخام تعتمد بالدرجة الاولى على نوع النفط الخام المستخدم وان الكميات المنتجة من بعض هذه المشتقات لا تساير متطلبات السوق اليها وعليه لابد من اجراء المزيد من العمليات الكيماوية على بعض المشتقات المستحصل عليها من وحدات التقطير في تصفية النفط ومن اهم هذه العمليات:

### 1- الالكلة الحفازية Catalytic alkylation

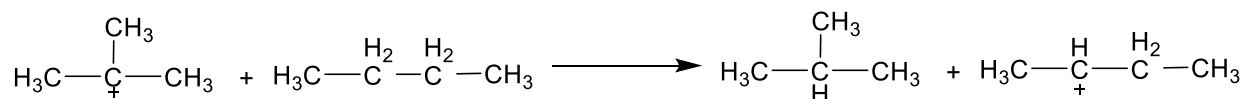
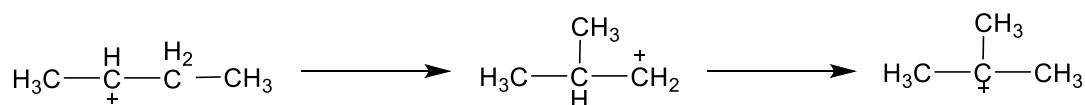
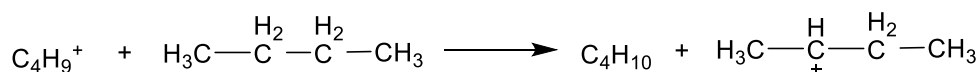
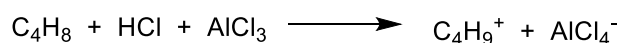
تعتبر عملية الالكلة بوجود العوامل المساعدة طريقة مهمة لانتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد اوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية . وتتضمن هذه الطريقة تفاعل الايزوبيوتان مع الالكينات مثل البيوتين بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك بتركيز 96-98 % او فلوريد الهيدروجين اللامائي .



قد ترافق هذه العملية بلمرة الألكينات ، وان تفاعلات البلمرة Polymerization غير مرغوبة في هذه العملية لأنها تؤدي الى أستهلاك جزء من الألكين الباهظ الثمن نسبياً ويمكن الاقلال من حدوث تفاعلات البلمرة وذلك بأستعمال أقل تراكيز ممكنة من الألكين لان هذا التفاعل يعتمد بالدرجة الاولى على تركيز الألكين وقد تعاني أيونات الكربونيوم الناتجة في الخطوات الوسطية تفاعلات جانبية متعددة مثل الترتيب والحذف Elimination والأضافة Addition وغيرها من التفاعلات الخاصة بأيونات الكربونيوم ويمكن الحصول على حصيللة انتاجية عالية لتفاعلات الألكلة وذلك بأستخدام ظروف دقيقة ومضبوطة للعملية بحيث تقتصر التفاعلات فقط على الالكانات الحاوية على ذرات هيدروجين ثالثة والتي بدورها تكون ايونات الكربونيوم الثالثة الأكثر أستقراراً، أما الألكانات الاخرى التي تكون قابليتها لفقدان ايونات الهيدريد وتكوين ايونات الكربونيوم ضعيفة فأنها تؤثر على عملية الالكلة لأنها تشبه حدوث تفاعلات البلمرة للألكينات . أما عند أستخدام الالكانات الاكبر من الايزوبيوتان فتزداد العملية تعقيداً وذلك بسبب حدوث تفاعلات الحل الحراري من ناحية وأمكانية الاستفادة من هذه الالكانات بأضافتها الى الكازولين مباشرة لكونها سائلة ولها نفس مدى غليان الكازولين .

## 2- التحول الايزومري الحفازي

ان اهم تطبيق لهذه العملية هو تحويل البيوتان الاعتيادي الى الايزوبيوتان المادة الاساسية المستخدمة في عملية الالكلة السابقة الذكر وتجري عملية التحول الايزوميري بواسطة التماس بين البيوتان الاعتيادي و كلوريد الالمنيوم اما في الحالة الغازية عندما يكون كلوريد الالمنيوم بطوره الصلب كالبوكسايت او ان يجري التفاعل في الطور السائل تحت ضغط وذلك عندما يكون كلوريد الالمنيوم المستعمل في حالة سائلة و بشكل عامل مساعد معقد وعند درجات حرارية تتراوح بين 80 - 150 م°.



يلاحظ من التفاعلات السابقة أن ايونات الكربونيوم يعاد تكوينها باستمرار عليه تحتاج هذه العملية فقط الى كميات قليلة من الالكين ، ويحتاج هذا التفاعل أيضاً الى كميات قليلة من كلوريد الهيدروجين الذي يسلك كعامل مساعد مشارك Cocatalyst وقد يضاف هذا الجزء باستمرار في مثل هذه العمليات او قد يتكون في العملية نفسها من تفاعل كلوريد الالمنيوم مع الكميات القليلة من الماء الموجودة في النظام.

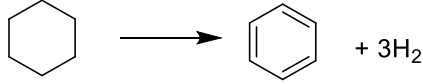
### 3- التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الطبيعي والنفثا وذلك بزيادة العدد الاوكتاني للمشتقات التي لها نفس مدى غليان الكازولين وتستخدم ايضاً في الصناعات البتروكيماوية لانتاج الهيدروكربونات الاروماتية , وتعتبر هذه العملية حالياً من العمليات الاساسية في تصفية النفط حيث يبلغ العدد الاوكتاني للنواتج المستحصل عليها بهذه الطريقة اكثر من 90 وتتم هذه العملية عند درجات حرارية مرتفعة تتراوح بين 450 – 550 مئوية وتحت ضغط 10 - 50 جو وبوجود الهيدروجين .

يحدث في هذه العملية العديد من التفاعلات الكيماوية المعقدة ومن هذه التفاعلات هي:

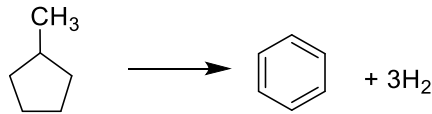
#### أ- الازالة الهيدروجينية للنفثينات Naphthene dehydrogenation

مثل تحول الهكسان الحلقي الى البنزين



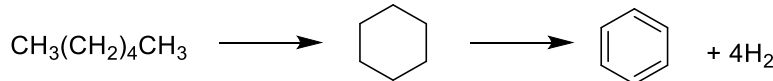
#### ب- الازالة الهيدروجينية المصحوبة بالتحول الايزومري للنفثينات

ومثال على ذلك التفاعل التالي:



#### ج- الازالة الهيدروجينية وتكوين الحلقات من المشتقات البرافينية:

مثل تحول الهكسان الى البنزين





لقد طورت في الآونة الأخيرة العديد من عمليات الحل الحراري ولعل من أكثر هذه العمليات شهرة هي العملية المعروفة بأسم "Tube and Tank process" وعلى الرغم من استخدام عمليات الحل الحراري في العديد من المصافي الصغيرة غير أنه في الآونة الأخيرة قد حلت عمليات الحل الحراري الحفازي محل عمليات الحل الحراري التقليدية.

تبدأ تفاعلات الحل الحراري للنفط الخام عند درجات حرارية أوطأ بقليل من 370 درجة مئوية غير ان سرعة تفاعلات الحل الحراري عند هذه الدرجة واطئة نسبياً ولا يمكن أستغلالها صناعياً وعليه تجري عمليات الحل الحراري على النطاق الصناعي عند درجات حرارية تتراوح بين 450-565 درجة مئوية عندما يُراد إنتاج الكازولين بالدرجة الأولى.

تتضمن تفاعلات الحل الحراري على تفاعلات كسر أصرة كربون-كربون وعلى تفاعلات الإزالة الهيدروجينية Dehydrogenation والبلمرة Polymerization وتكوين الحلقات Cyclization. وتُعد تفاعلات الأنشطار Cleavage والبلمرة من أهم هذه التفاعلات أما بقية التفاعلات فتحدث بنسبة محدودة.

إن الألكانات المتفرعة Branched chain alkane تكون أكثر عرضة وسهولة للحل الحراري بسبب وجود ذرة هيدروجين ثالثة والتي يسهل اقتناصها من قبل جذور حرة أخرى موجودة في النظام مثل الجذور المثيلية والاثيلية ثم تعاني الجذور الحرة الثالثة الناتجة إنشطار بيتا لتكوين الكينات وجذور حرة جديدة كما في الالكانات الأعتيادية.

أما الألكانات الحلقية فأنها تعاني من تفاعلات الحل الحراري أسوءً بالالكانات الأعتيادية غير ان نواتج الانشطار قد تختلف قليلاً. في حين أن الهيدروكربونات الاروماتية فأنها تبدي مقاومة عالية تجاه تفاعلات الحل الحراري وأن تفاعلات الحل الحراري في مثل هذه المركبات تقتصر فقط على السلسلة أو المجموعة الهيدروكربونية المرتبطة بالحلقة الاروماتية كمجموعة معوضة .

## 5- عمليات الحل الحراري الحفازي Catalytic Thermal Cracking Processes

الغرض منها هو إنتاج كازولين محسن ذو مواصفات مضادة للقرقعة وعدد أوكتاني عالي وهذا هو الفرق بينها وبين عمليات الحل الحراري الأعتيادية.

يوجد حالياً نوعان من عمليات الحل الحراري الحفازي مستخدمة على النطاق الصناعي وهي:

(a) العمليات ذات الطبقة المسالة Fluid-bed

(b) العمليات ذات الطبقة المتحركة Moving-bed

وتغطي هاتان العمليتان حوالي 85% من مجموع عمليات الحل الحراري الحفازي.

يستخدم في عمليات الحل الحراري الحفازي نوعان من العوامل المساعدة وهي:

A. الطبيعية: وهي عبارة عن أنواع من الطين الطبيعي Natural Clay والتي تتكون عادة من

السليكا 87.5% والألومينا 12% إضافة الى كميات قليلة من مواد أخرى.

B. الصناعية: يتم صنعها من مواد نقية وبمواصفات دقيقة ومن أهم هذه العوامل المستخدمة لهذا

الغرض تلك المصنوعة من المناخل الجزيئية Molecular sieves وهذه عبارة عن زيوليتات

متبلورة صناعية لها تراكيب قريبة من سليكات الالومينا التي أُستبدلت فيها أيونات الصوديوم

بأيونات من المجموعة الثامنة أو الفلزات الترابية النادرة Rare earth elements ، تُمزج هذه

المناخل الجزيئية مع مواد رابط Binders.

تحتوي مادة التغذية على خليط معقد للغاية من المكوّنات الكيماوية، يمكن حصر وصف ميكانيكية التكسير

المحفز، بوصف التفاعلات الرئيسية والتي ينتج عنها نقصان في الوزن الجزيئي لمكوّن من مكوّنات مادة

التغذية. تنقسم ميكانيكية التكسير المحفز الى شقين:

(a) التفاعلات الأولية: والتي تتضمن كيفية تكوين أيونات الكربونيوم، التي تشكل الحالة الإنتقالية في

تكوين النواتج الرئيسية للتكسير المحفز.

(b) التفاعلات الثانوية: والتي تتضمن حدوث بعض التحولات الكيماوية في بنية النواتج الرئيسية، مثل

عمليات اعادة الترتيب Rearrangement وعمليات نزع الهيدروجين Dehydrogenation،

ينتج عنها تكوين مركبات اروماتية من هيدروكربونات غير حلقيه وغيرها.

## 6- عمليات الحل الهيدروجيني Hydrocracking processes

يقصد بالحل الهيدروجيني بالحل الحراري بوجود الهيدروجين وتتضمن العملية معاملة المواد الاولية مع

الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية اي عوامل مساعدة تتمتع بصفات الهدرجة

Hydrogenation والحل الحراري في آن واحد. وتجري العملية في درجات حرارية تتراوح بين 340-420 درجة مئوية وتحت ضغط 65-135 جو.

تفاعلاتها تكون مشابهة الى تفاعلات الحل الحراري الحفازي غير ان الالكينات الناتجة هنا تتهدرج بسرعة الى الالكانات المقابلة ويعتبر هذا التفاعل ذا أهمية تقنية كبيرة إذ يمنع ترسب الكربون على سطح العامل المساعد.

من السمات المميزة لعملية الحل الهيدروجيني هو إمكانية استخدام مواد أولية ذات مدى غليان مرتفع وذات مرونة في السيطرة الى حد ما على نسب النواتج المتكونة في المزيج إضافة الى عدم وجود الحاجة الى إعادة تنشيط العامل المساعد المستخدم في العملية بسبب عدم ترسب الكربون على سطح العامل المساعد ، غير ان هذه العمليات تكون باهظة التكاليف بسبب الضغوط العالية المستخدمة ولاستهلاكها لكميات كبيرة من الهيدروجين.

ان عمليات الحل الهيدروجيني من العمليات الباعثة للحرارة عليه فأن المفاعلات المستخدمة فيها تحتاج الى تبريد بدلاً من التسخين.

## 7- عمليات البلمرة الحفازية Catalytic Polymerization Processes

يمكن تحويل الغازات الناتجة من عمليات التصفية مثل عمليات الحل الحراري والحل الحراري الحفازي والغنية بالاوليفينات الى وقود الكازولين ذات عدد اوكتاني مرتفع وذلك باستخدام عمليات البلمرة الحفازية. يستخدم في هذه العمليات حامض الفوسفوريك كعامل مساعد فوق فوسفات النحاس او الكادميوم.

وتجري هذه العملية بتسخين التيار المغذي مسبقاً ثم أمراره فوق العامل المساعد الموجود في المفاعل عند درجة حرارة 175-230 درجة مئوية وضغط 28-84 كغم /سم<sup>2</sup>.

يتسم الكازولين المنتج بهذه الطريقة والمشتق من أجزاء النفط الحاوية على البروبلين والبيوتلين بعدده الأوكتاني المرتفع والذي يزيد على التسعين فعند إضافة رابع اثيرات الرصاص اليه يصبح عدده الأوكتاني أكثر من المئة.

يلاحظ من مناقشة العمليات الكيماوية المختلفة المستخدمة في تصفية البترول ان هذه العمليات تتضمن استخدام عوامل مساعدة وان نوع وطبيعة هذه العوامل المساعدة تحدد كلفة هذه العمليات من حيث نوع المفاعلات المناسبة وبقاوة المواد الاولية المستخدمة ومدى الحاجة الى إعادة تنشيط العوامل المساعدة وغير

ذلك من الامور الاخرى ويوضح الجدول التالي ملخصاً لأهم العوامل المساعدة المستخدمة في عمليات التصفية.

العوامل المساعدة	العملية
الومينا - سليكا ، الطين الصناعي ، مناخل جزيئية ، البلاتين المستند على الألومينا	Catalytic cracking الحل الحراري الحفازي
الأكاسيد الفلزية Ni, Mn, Co المستندة على الألومينا أو الألومينا - سليكا	Catalytic reforming التحول التركيبي الحفازي
حامض الكبريتيك ، حامض الهيدروفلوريك كلوريد الألمنيوم	Hydrocracking الحل الهيدروجيني
حامض الفوسفوريك على مسند خامل	Alkylation الالكلة
	Isomerisation التحول الايزوميري
	Polymerisation البلمرة