**العمليات الكيمياوية 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 الكيمياوية 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 بعص النواتج الغازية لعمليات التصفية . وتتضمن هذه الطريقة تفاعل الايزوبيوتان مع الالكينات مثل البيوتين بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك بتركيز 98-96 % 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 الكاربونيوم الناتجة في الخطوات الوسطية تفاعلات جانبية متعددة مثل الترتيب والحذف Elimination والأضافة Addition وغيرها من التفاعلات الخاصة بأيونات الكاربونيوم ويمكن الحصول على حصيلة انتاجية عالية لتفاعلات الألكلة وذلك بأستخدام ظروف دقيقة ومضبوطة للعملية بحيث تقتصر التفاعلات فقط على الالكانات الحاوية على ذرات هيدروجين ثالثية والتي بدورها تكون ايونات الكاربونيوم الثالثية الأكثر أستقراراً، أما الألكانات الاخرى التي تكون قابليتها لفقدان ايونات الهيدريد وتكوين ايونات الكاربونيوم ضعيفة فأنها تؤثر على عملية الالكلة لأنها تشبة 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 .

1. **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 الالمينوم المستعمل في حالة سائلة و بشكل عامل مساعد معقد وعند درجات حرارية تتراوح بين 80 - 150 مo.



يلاحظ من التفاعلات السابقة أن ايونات الكاربونيوم 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.

1. **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 البتروكيمياوية لانتاج الهيدروكربونات الاروماتية , وتعتبر هذه العملية حاليا 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 الكيمياوية المعقدة ومن هذه التفاعلات هي:

1. ***الازالة الهيدروجينية للنفثينات Naphthene dehydrogenation***

مثل تحول الهكسان الحلقي الى البنزين



1. ***الازالة الهيدروجينية المصحوبة بالتحول الايزومري للنفثينات***

ومثال على ذلك التفاعل التالي:



1. ***الازالة الهيدروجينية وتكوين الحلقات من المشتقات البرافينية:***

مثل تحول الهكسان الى البنزين



1. ***التحول الايزومري للبرافينات paraffin isomerization***

مثل تحول الهكسان الاعتيادي الى داي مثيل بيوتان



1. ***الحل الحراري الهيدروجيني للبرافينات paraffin hydrocracking***

كما في التفاعل التالي



1. ***الازالة الكبريتية المهدرجة Hydrodesulphurisation***

كما في المثال التالي



تعتبر التفاعلات أ، ب، د هي المتغلبة أما بقية التفاعلات فيزداد أحتمال حدوثها عند الدرجات الحرارية المرتفعة. وفي هذه العملية يجب تجنب حدوث تفاعلات الحل الحراري الهيدروجيني لانها تؤدي الى تكوين المزيد من الكوك المترسب لأن هذه التفاعلات تقلل من نسب النواتج السائلة المرغوب فيها .

1. **عمليات الحل الحراري Thermal cracking processes**

وهي العمليات التي بواسطتها يتم تحويل اجزاء من النفط الخام الى الكازولين، حيث يحتوي النفط الخام على مايقارب 18% من الكازولين وللطلب المتزايد على الكازولين تم أتباع عمليات متنوعة ولعل أهم هذه العمليات هي الحل الحراري حيث اصبحت في الوقت الحاضر نسبة الكازولين في النفط الخام أكثر من 50%.

لقد طورت في الأونه الاخيرة العديد من عمليات الحل الحراري ولعل من أكثر هذه العمليات شهرة هي العملية المعروفة بأسم “Tube and Tank process” وعلى الرغم من إستخدام عمليات الحل الحراري في العديد من المصافي الصغيرة غير أنه في الآونه الاخيرة 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 ولايمكن أستغلالها صناعياً وعليه تجري عمليات الحل الحراري على النطاق الصناعي عند درجات حرارية تتراوح بين 450-565 درجة مئوية عندما يُراد أنتاج الكازولين بالدرجة الأولى .

تتضمن تفاعلات الحل الحراري على تفاعلات كسر آصرة كاربون-كاربون وعلى تفاعلات الإزالة الهيدروجينيه 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 ثالثية والتي يسهل اقتناصها من قبل جذور حرة أخرى موجودة في النظام مثل الجذور المثيلية والاثيلية ثم تعاني الجذور الحرة الثالثية الناتجة إنشطار بيتا لتكوين الكينات وجذور حرة جديدة كما في الالكانات الأعتيادية.

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

1. **عمليات الحل الحراري الحفازي Catalytic Thermal Cracking Processes**

الغرض منها هو أنتاج 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 :

1. العمليات ذات الطبقة المسالة Fluid-bed
2. 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 :

1. الطبيعية: وهي عبارة عن أنواع من الطين الطبيعي Natural Clay والتي تتكون عادة من السليكا 87.5% والألومينا 12% أضافة الى كميات قليلة من مواد أخرى.
2. الصناعية: يتم صناعتها 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 الكيميائية، 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:

1. **التفاعلات الأولية**: والتي تتضمن كيفية تكوين أيونات الكربونيوم، التي تشكل الحالة الإنتقالية في تكوين النواتج الرئيسية للتكسير المحفز.
2. **التفاعلات الثانوية**: والتي تتضمن حدوث بعض التحولات الكيميائية في بنية النواتج الرئيسية، مثل عمليات اعادة الترتيب Rearrangement وعمليات نزع الهيدروجين Dehydrogenation، ينتج عنها تكوين مركبات اروماتية من هيدروكاربونات غير حلقية وغيرها.
3. **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 مشابهه 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 الكاربون على سطح العامل المساعد.

من السمات المميزة لعملية الحل الهيدروجيني هو إمكانية استخدام مواد أوليه ذات مدى غليان مرتفع وذات مرونة في السيطرة الى حد ما على نسب النواتج المتكونه في المزيج أضافة الى عدم وجود الحاجة الى اعادة تنشيط العامل المساعد المستخدم في العملية بسبب عدم ترسب الكاربون 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 الباعثه للحرارة عليه فأن المفاعلات المستخدمة فيها تحتاج الى تبريد بدلاً من التسخين.

1. 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 بأستخدام 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 /سم2 .

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

يلاحظ من مناقشة العمليات الكيمياوية 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 ونقاوة المواد الاولية المستخدمة ومدى الحاجة الى أعادة تنشيط العوامل المساعدة وغير ذلك من الامور الاخرى ويوضح الجدول التالي ملخصاً لأهم العوامل المساعدة المستخدمة في عمليات التصفية.

|  |  |
| --- | --- |
| **العملية** | **العوامل المساعدة** |
| الحل الحراري الحفازيCatalytic cracking | الومينا – سليكا ، الطين الصناعي ، مناخل جزيئية ، |
| التحول التركيبي الحفازيCatalytic reforming | البلاتين المستند على الألومينا |
| الحل الهيدروجينيHydrocracking | الأكاسيد الفلزية Ni, Mn, Co المستندة على الألومينا أو الألومينا – سليكا |
| الالكلةAlkylation | حامض الكبريتيك ، حامض الهيدروفلوريك |
| التحول الايزوميري Isomerisation | كلوريد الألمنيوم |
| البلمرة Polymerisation | حامض الفوسفوريك على مسند خامل |