Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Anbar

College Applied science\hit

Department Applied Chemistry

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الانبار

كلية العلوم التطبيقية / هيت

قسم الكيمياء التطبيقية

المادة

كيمياء البترول

المرحلة الرابعة

المحاضرة الخامسة

اعداد:

م.م حنان الطيف ياسين

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 للقرقعة التي تضاف الى بنزين السيارات و الطائرات مثل رابع اثيلات الرصاص وعند وجودها في زيوت الديزل فأنها تؤدي الى حدوث التآكل في المكائن.
- المركبات الاوكسجينية مثل الكيلات الفينولات , الحوامض النفثينية .
- القواعد النتروجينية .
- المشتقات المكونة للاصماغ .
- المركبات غير المستقرة التي تؤدي الى تلوين 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 جزئيا بالمعاملة مع القواعد , اما في عملية التحلية فيتم التخلص منها عن طريق اكسدتها 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 تبعا لذلك قابلية ذوبان المركبتانات العالية و بذلك يمكن استخلاصها من المشتقات النفطية . وتعامل المشتقات النفطية مسبقا بمحلول الصودا الكاوية لازالة آثار كبرتيد الهيدروجين و الكيلات 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 جاهزا 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 بالبخار 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 ايضا لتنقية بعض المشتقات النفطية وذلك لميلها الكبير نحو المركبات المستقطبة مثل الماء وثاني 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 350 – 200 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 التنكستن او النيكل او مزيج من اكاسيد الكوبلت والمولمبيديوم المستندة على الالومينا عند درجات حرارية معتدلة نسبيا تتراوح 260 – 425 م^{o} و تحت ضغط يتراوح بين 56 – 70 كغم/سم^{2} 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 H_2S المفصول بتحويله الى عنصر الكبريت النقي . و تستخدم عمليات المعاملة بالهيدروجين لإزالة الكبريت و مشتقاته من الكازولين والنفثا والكيروسين وزيوت 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.

جـ- 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

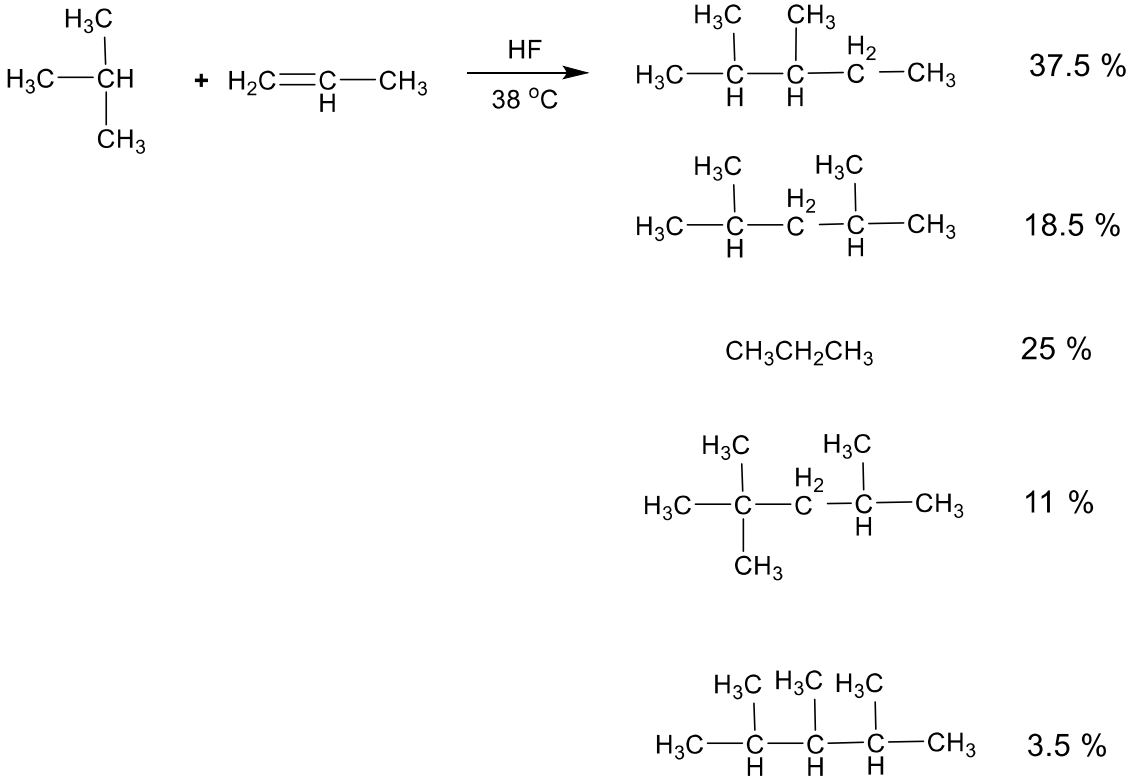
العمليات الكيمياوية في تصفية النفط

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 .

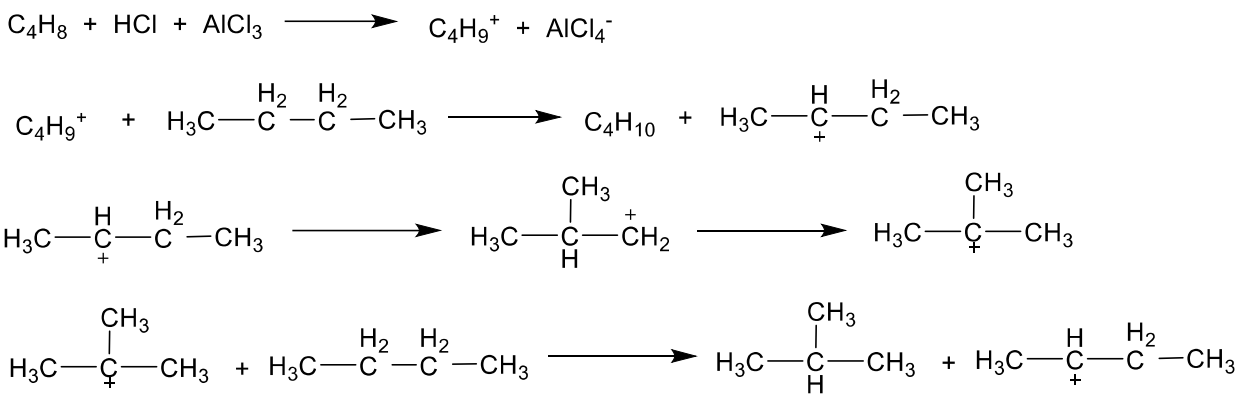


قد ترافق هذه العملية بلمرة الألكينات ، وان تفاعلات البلمرة Polymerization غير مرغوبة في هذه العملية لأنها تؤدي الى أستهلاك جزء من الألكين الباهظ الثمن نسبياً ويمكن الاقلال من حدوث تفاعلات

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 .

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 الالمينوم المستعمل في حالة سائلة و بشكل عامل مساعد معقد وعند درجات حرارية تتراوح بين 80 - 150 م°.



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.

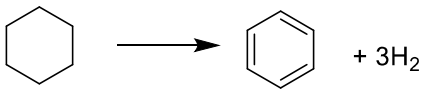
3- التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming

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 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:

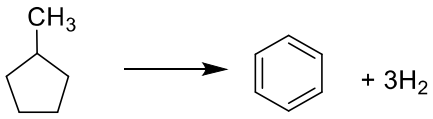
أ- الازالة الهيدروجينية للنفثينات Naphthene dehydrogenation

مثل تحول الهكسان الحلقي الى البنزين



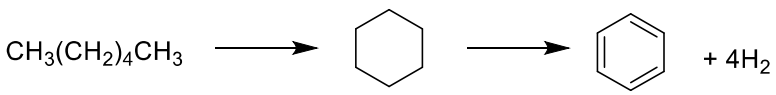
ب- الازالة الهيدروجينية المصحوبة بالتحول الايزومري للنفثينات

ومثال على ذلك التفاعل التالي:



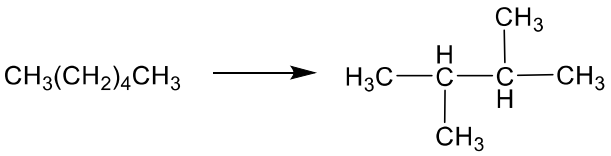
ج- الازالة الهيدروجينية وتكوين الحلقات من المشتقات البرافينية:

مثل تحول الهكسان الى البنزين



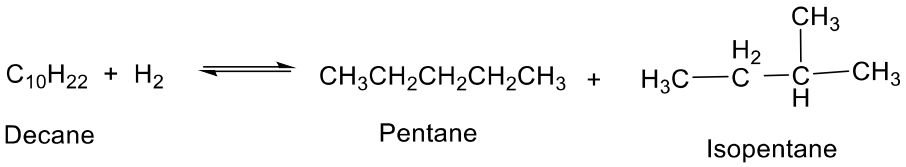
د- التحول الايزومري للبرافينات paraffin isomerization

مثل تحول الهكسان الاعتيادي الى داي مثيل بيوتان



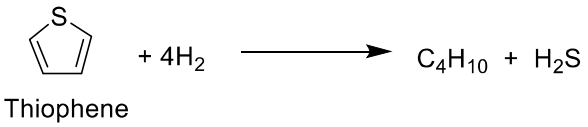
هـ- الحل الحراري الهيدروجيني للبرافينات paraffin hydrocracking

كما في التفاعل التالي



و- 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 .

4- 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