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

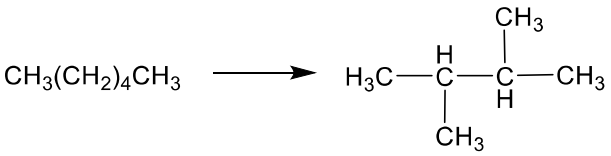
المرحلة الرابعة

المحاضرة السادسة

اعداد:

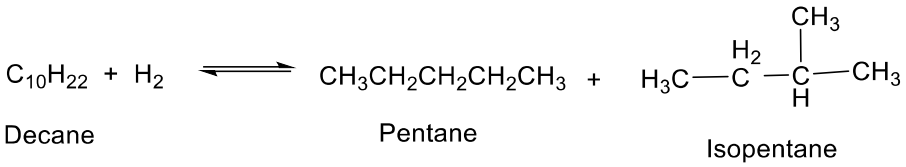
م.م حنان الطيف ياسين

مثل تحول الهكسان الاعتيادي الى داي مثيل بيوتان



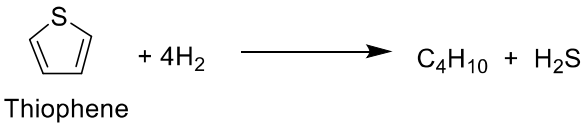
هـ- الحل الحراري الهيدروجيني للبرافينات paraffin hydrocracking

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

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 .

5- 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:

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% أضافة الى كميات قليلة من مواد أخرى.
B. 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:

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 الكيميائية في بنية النواتج الرئيسية، مثل عمليات اعادة الترتيب Rearrangement وعمليات نزع الهيدروجين Dehydrogenation، ينتج عنها تكوين مركبات اروماتية من هيدروكاربونات غير حلقية 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 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.

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 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 /سم^2.

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 الحفازي Catalytic reforming	البلاتين المستند على الألومينا
الحل الهيدروجينيHydrocracking	الأكاسيد الفلزية Ni, Mn, Co المستندة على الألومينا أو الألومينا – سليكا
الالكلةAlkylation	حامض الكبريتيك ، حامض الهيدروفلوريك
التحول الايزوميريIsomerisation	كلوريد الألمنيوم
البلمرة Polymerisation	حامض الفوسفوريك على مسند خامل

المنتجات البترولية

1- الغازات البترولية Petroleum Gas

يوجد مصدران للغازات البترولية

المصدر الاول والرئيسي هو الغاز الطبيعي المرافق للنفط الخام والذي يتكون من الهيدروجين والميثان والايثان والبروبان والبيوتان وبعض الشوائب.

المصدر الثاني يشمل الغازات الناتجة من بعض عمليات التصفية والتي تعرف بغازات المصافي كما هو الحال في عمليات الحل الحراري والحل الحراري الحفازي.

تستخدم هذه الغازات كوقود للتسخين وكمواد اولية اساسية للصناعات البتروكيمياوية. تحتوي الغازات البترولية الناتجة من عمليات التصفية بالاضافة الى المكونات السابقة على الايثلين و البروبلين و البيوتينات وعليه فعندما يراد الحصول على الايثان و البروبان بصورتهما النقية للصناعات البتروكيمياوية لابد من استخدام معدات تقطير اضافية لفصل الاثيلين من الايثان و البروبلين من البروبان .

تعتبر الغازات البترولية وقودا مناسبا للاستخدامات المنزلية وللاستخدامات الصناعية الخفيفة وتعرف الغازات البترولية المستخدمة لهذا الغرض بغاز البترول المسال الذي يتكون من مزيج من البروبان والبيوتان و التي تفصل من الغاز الطبيعي او غاز المصافي حيث يمكن تسييل هذه المشتقات الغازية تحت تاثير الضغط فقط وفي الدرجات الحرارية الاعتيادية وتحويل حجوم كبيرة منها الى حجوم صغيرة من السوائل داخل اسطوانات خاصة تعرف بقناني الغاز .

هناك بعض الشروط يجب توفرها في غاز البترول المسال وهي:

1- يجب ان يكون غاز البترول المسال خالياً من الايثان لأن غاز الايثان لا يمكن اسالته بتأثير الضغط وعند درجة الحرارة الاعتيادية.
2- يجب تجنب وجود البنتان السائل لأنه ينفصل عن الغاز المسال خلال انابيب الغاز مؤدياً الى انسداد مجرى الغاز في الاجهزة المستخدمة للغاز كوقود.
3- يجب ان يكون الغاز المسال خالياً من الهيدروكاربونات الغير مشبعة وذلك بسبب قابليتها على البلمرة وتكوين ترسبات صمغية غير مرغوب فيها تؤدي الى انسداد مجرى الغاز.
4- يجب ان يكون الغاز المسال خالياً من غاز كبريتيد الهيدروجين لكونه مادة مسببة للتآكل ولكونه يحترق مكوناً اكاسيد الكبريت الحامضية الضارة. غير انه تضاف كميات قليلة جدا من مركبتان الاثيل Ethyl mercaptan او مركبات الكبريت الاخرى ذات الرائحة الكريهة بغية الاستدلال على تسرب الغاز ومنع حوادث الحرائق لكون كل من البروبان والبيوتان عديمي الرائحة.

2- الكازولين Gasoline