عمليات تكرير البترول

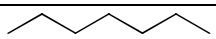
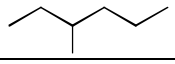
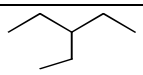
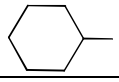
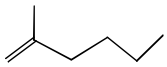
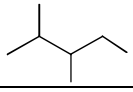
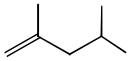
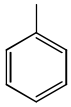
اخر موضوع في المحاضره السابقه هو تقييم النفط الخام

حيث أن البترول هو خليط معقد من المركبات الهيدروكاربونية ، ولذلك فإن الخواص الفيزيائية التي يتم تعينها للنفط الخام هي التي يتم على اساسها تقييم النفط الخام وهي :-

1. **الوزن النوعي ودرجة API – تستخدم قيم الوزن النوعي او الكثافة كدليل لمعرفة التركيب الكيميائي للخام – كذلك جودة المشتق البترولي.**
2. **اللزوجة- تتغير اللزوجة للمنتجات البترولية مع التغير في درجة الحرارة – تزداد بأنخفاضها – وتقل بأرتفاع درجة الحراره حتى تصل الى السيوله – والسيوله هي مقلوب اللزوجة**
3. **درجة الوميض – اهميتها تتعلق بالسلامة – خطورة اشتعالها- نقلها – تخزينها حسب المواسم – تقل اهميتها عند انخفاض قابلية المادة على الاشتعال.**
4. **التطايرية - يستفاد من تحديدها لمعرفة ظروف التخزين وسلامته - تخزينها حسب المواسم.**
5. **نقطة الانلين – لمعرفة نسبة المركبات الاروماتية في المشتق النفطي .**
6. **العدد الاوكتاني - هو صفة الاحتراق الجيد (خاصية مضادة للقرقعة) – ارتفاعه يدل على جودة الكازولين . ويرتفع العدد الاوكتاني تصاعديا" كا لاتي:-**

الالكينات العادية ← الالكينات الحلقية (النفثينات) ← الاوليفينات ←

الالكينات المتفرعة ← الاروماتية

Compound	Structure	Octane No.
n-heptane		zero
3-methylhexane		52
3-ethylpentane		65
1-methylcyclohexane		74.8
2-methyl-1-hexene		90.4
2,3-dimethylpentane		91.1
2,4-dimethyl-1-pentene		99.2
2,2,3-trimethylbutane		100
toluene		100

***- رقم الأوكتان يزداد بزيادة التفرعات**

***- رقم الأوكتان يزداد بزيادة المجموعات الأوليفينية**

7. **العدد السيتانى** - هو صفة جودة الاحتراق لوقود الديزل – محركات الديزل تعتمد على الالكانات ذات السلاسل الطويله (التركيب الايزوميري)- الهيدروكاربونات الاروماتية غير مقبوله في مكائن الديزل.
8. **الوزن الجزيئى** :- يعتمد الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات الداخله فيها . وغالبا" مايتراوح للخام من 250 الى 300 . يزداد الوزن الجزيئي لمشتقات البترولية بأرتفاع درجة الغليان والتركيب الهيدروكاربوني للمشتقات البترولية . تتميز المشتقات البارافينية من البترول بأكبر وزن جزيئي . ومشتقات الانواع النفثينية الاروماتية بأقل وزن جزيئي .
9. **الاشتعال الذاتى** :- هي الظاهره التي يجري عندها اشتعال المنتج المسخن عند التلامس مع الهواء (الاوكسجين) بدون تقريب اللهب منه . تعتمد درجة الاشتعال الذاتي على ثبات المنتج لتأثير الأوكسجين.
10. **معامل الانكسار** :- تتغير سرعة الأشعه الضوئية واتجاهها عند انتقالها من وسط الى آخر . وتسمى هذه الظاهره بـ(انكسار الشعاع) ويطلق اسم (معامل الانكسار) على النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية الانكسار. ويدخل في تركيب البترول والمنتجات البترولية طوائف هيدروكاربونية مختلفة ذات معاملات مختلفة للأنكسار. لذا فأن الهيدروكاربونات ذات السلسلة البارافينية يكون معامل انكسارها قليل ، يليه الهيدروكاربونات النفثينية ثم الأروماتية . يزداد معامل الانكسار بأزدياد الوزن الجزيئي للهيدروكاربونات . ويستخدم جهاز لتعيين معامل الانكسار ، يطلق عليه أسم مقياس انكسار الاشعة (Refractometer) .

عمليات تكرير البترول

المقصود بالتكرير هو تكسير الزيت الخام الى مكوناته وجزيئاته الأصلية المتكونه من الكاربون والهيدروجين . وأعادة ترتيبها لتكون مجموعات تختلف عن الموجوده في الزيت الخام ، أي تصنيعها الى منتوجات نهائية صالحة للأستخدام . ويختلف تأثير التسخين على الأجزاء المتعددة الهيدروكاربونات ، فبعضها إذا فصل من الزيت الخام تصبح غازا" . وبعضها يصبح سائلا" والبعض الأخر يصبح صلبا" . ولكل منها درجة غليان مختلفة ، تستخدم هذه الخاصية في التكرير، وهناك ثلاث عمليات رئيسية في التكرير ، هي :-

- ☒ العمليات الفيزيائية (الفصل – Separation)
- ☒ العمليات الكيميائية (التحويل – Conversion)
- ☒ المعالجة أو التنقية Treatment .

العمليات الفيزيائية (الفصل – Separation)

عمليات الفصل الأكثر شيوعا" هي التقطير – وفيها تفصل الجزيئات الخفيفه ذات درجات الغليان المنخفضة بواسطة الغليان والتكثيف. بينما الاستخلاص بالمذيبات – وفيها تفصل أنواع مختلفه من مواد الخليط عن بعضها بأستخدام مذيب يمكن فصل بعضها دون الاخرى.

1. **التقطيـــــــــــر**

يتم التقطير بواسطة أجهزة التقطير وهي أنواع :-

أ. **أجهزة التقطير التجزيئي Fractional Distillation:-**

وهنا تتم عمليتا التبخير والتكثيف في أبراج التجزئه تحت ضغط مساو للضغط الجوي أو أعلى قليلا" . الاجهزة تعطي ستة منتجات رئيسية هي : الغاز الطبيعي والنفثا و الكازولين والكيروسين وزيت الغاز واخيرا" الزيوت الثقيله (زيوت التشحيم).

ب. **التقطير التجزيئي تحت ضغط مخلخل Vacuum Distillation :-**

يتم بهذه الاجهزه خفض الضغط عن الضغط الجوي الاعتيادي ، أي ينتج عن ذلك قلة درجة الغليان. حيث تتم التصفيه قي درجة حراره واطئه لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص . أما نواتج التقطير التجزيئي المخلخل هي عبارة عن زيوت التشحيم والاسفلت والمشتقات الثقيلة التي تستخدم كمواد اولية لعمليات الحل الحراري.

ت. **التقطير الايزوتروبي:-**

يستخدم لفصل المشتقات المتقاربة جدا" في درجات الغليان ، حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفه معينه مثل ..... أن لا يتفاعل مع المزيج .. أن يكون ذو إنتقائية عالية يمتزج مع أحد المركبين ... يمكن إسترجاعه بسهولة وإعادة استعماله مرة اخرى ... مركب عضوي قطبي ...أن يكون مستقرا" حراريا". مثل فصل البنزين (درجة غليانه 80 ^{o}C) عن السايكلوهكسان (درجة غليانه 81 ^{o}C) ويستخدم الاسيتون كمذيب يمتزج مع السايكلوهكسان ويترك البنزين يتقطر.

ث. **التقطير الاستخلاصي :-**

وهو يشبه التقطير الايزوتروبي ، ولكن درجة غليان المذيب تكون أعلى من درجة غليان مكونات المزيج وتطايرية قليلة ، فمثلا لفصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي يكون درجة غليانه أعلى من المزيج وتطايرته واطئة.

الخلاصة : يتم فصل مشتقات البترول الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل مشتق ، وحسب حجم الجزيئات وليس نوعها.

2. **الأستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction**

يتم الفصل في عملية الاستخلاص بالمذيب ، ويتم الفصل حسب النوع الكيميائي للجزيئات ، مثل البارافينات أو الاروماتيه أو النفثينات . فمثلا يتم تنقية الكيروسين من المركبات الهيدروكاربونية الاروماتية . لان وجودها يجعل الكيروسين يحترق بدخان وروائح غير مرغوب بها ، في حين يفضل وجود المركبات الاروماتية الهيدروكاربونية في الكازولين لانها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفه الاحتراقيه للكازولين .

العمليات الكيميائية (التحويل- Conversion)

العمليات التحويلية هي عملية كيميائية ، تجري تحت تأثير الحرارة والضغط أو بالعوامل المساعده ، والهدف منها زيادة كمية وقود السيارات والطائرات وجودته ، حيث يتم فيها تغيير جزيئات الهيدروكاربونات الموجوده في البترول ، وتشمل هذه العمليات التحويلية :

1. **التكسير الحراري Thermal Cracking**

أستخدمت طريقة التكسير على نطاق تجاري للمره الأولى في عام 1913 . حيث يتم تعريض الزيت الخام إلى درجات حراره عالية ، وتحت ضغوط عالية وبدون وجود عامل مساعد ، تحدث عملية تكسير الجزيئات الهيدروكاربونية الكبيرة الى جزيئات أصغر . وبهذه الطريقة يمكن تحويل المنتجات البترولية الثقيلة الى منتجات خفيفه مثل الكازولين .

وبتعرض جزيئات البارافينات الى الحراره العالية والضغط يتم تكسير الجزئ الى بارافين واولفين وميكانيكية التفاعل هي الجذور الحره وزمن التفاعل بالثواني ، لان طول الزمن يؤدي الى تفاعلات البلمرة :

$$C_{24}H_{50} \longrightarrow C_{12}H_{26} + C_{12}H_{24}$$

بارفين أوليفين

$$\downarrow$$

$$C_6H_{14} + C_6H_{12}$$

$$\downarrow$$

$$C_3H_8 + C_3H_6$$

$$\downarrow$$

غازات

2. **عملية التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازى) Catalytic Cracking**

استخدمت طريقة التكسير بالعوامل المساعده للمره الأولى على أساس تجاري في ام 1936 وهذه الطريقة تمتاز بمميزات كثيره عن طريقة التكسير بالحراره. فهي تنتج بنزينا من نوع أجود مما ينتج في التكسير الحراري ، وبدون الحاجة الى ضغط عال. وهذا يتم بأستخدام عامل

حفاز (عامل مساعد) وهو مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي دون أن تتداخل او تتعرض لأي تغير كيميائي.

هنالك نوعان من التكسير بالعامل المساعد . النوع الاول يستخدم فيه العامل المساعد فقط ويدعى بالتكسير الحراري الغازي ، والنوع الثاني يستخدم فيه العامل المساعد بوجود غاز الهيدروجين ويسمى التكسير الهيدروجيني Hydro Cracking .

يستخدم النوع الثاني لكي يتم هدرجة المركبات الغير مشبعه الناتجة . وكذلك يتم أيضا تحويل المركبات المحتويه على الكبريت والنيتروجين في ظروف الحل الهيدروجيني الى H_2S و آمونيا.

أهم عامل مساعد يستخدم في هذا النوع هو (الزيوليت) $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$ ألومينا سيليكات المحضره وهو مكون من 12% ألومينا و 88% سيليكا . والعامل المساعد المستخدم يكون على ثلاثة أنواع :-

- العامل المساعد الثابت الذي يوضع على شكل رفوف في عمود التجزئه الى أن ينتهي فعاليته، حيث بمرور الزمن يغطى العامل المساعد بطبقه من الكاربون (السخام) وللتخلص منه يمرر تيار من الهواء ويتحول الى غاز ثاني اوكسيد الكاربون مع التسخين ويتم بذلك تنشيط العامل المساعد.
- العامل المساعد المتحرك الذي يكون على شكل كرات تسقط في داخل المفاعل وللتخلص منها ، تسحب من الأسفل ويتم أسقاط عامل مساعد Fresh آخر.
- النوع الاخير ومن أكثر طرق التكسير بالعامل المساعد استخداما" طريقة التكسير بالعامل المساعد في طبقه مميعه (عامل مساعد مسال) ، وفيها يكون العامل المساعد المستخدم مسحوقا" دقيقا" يصبح شبيها" بالسائل عند تعرضه لتيار الهواء ، حيث عند ترسب الكاربون على سطح العامل المساعد ، سوف تقل كفاءته ويفقد تأثيره (تسمم أو تلوث العامل المساعد) ، فيتم سحب العامل المستهلك وينفخ فيه تيار هواء ساخن ، لاعادة العامل المساعد الى مكان تجديده ، وفيها يحرق الكاربون ويعود العامل المساعد صالحا" للاستخدام مرة أخرى(لكن فعاليته ليست نفس العامل المساعد الـ Fresh) .

أستخدام العامل المساعد في عمليات التكسير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل، ولكنه يؤدي إلى تحسين خواص المنتج كذلك. ويقلل من تكوين الهيدروكاربونات عديمة الفائدة . جودة الكازولين الناتج تأتي من تكوين البارافينات المتفرعة ، كذلك الهيدروكاربونات الاروماتية ذات الرقم الاوكتاني العالي .

مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير بالعامل المساعد

التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
– يتم التكسير باستخدام الحراره العالية بدون وجود العامل المساعد.	– يتم التكسير بأستخدام حراره منخفضه بوجود عامل مساعد.
– تتم في الطور السائل والطور الغازي.	– تتم في الطور السائل فقط.
– لا تستخدم على نطاق الانتاج الكبير،	– تستخدم على نطاق الانتاج الكبير.

لانها تحتاج الى معدات مكلفة.	
– البنزين (الكازولين) الناتج يحتوي على الأوليفينات والسخام.	– البنزين(الكازولين) الناتج يحتوي على كميه أقل من الأوليفينات والسخام.
– تستخدم تحت ضغوط عالية.	– تستخدم تحت ضغوط منخفضه.

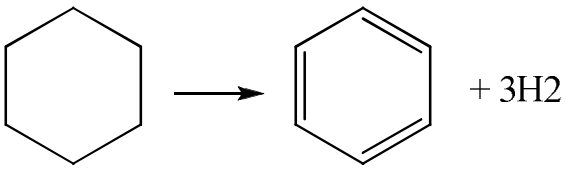
3. **عمليات التحول التركيبي الحفازي :**

بالامكان تحويل البنزين (الكازولين) ذي العدد الأوكتاني المنخفض الناتج من التقطير أو الناتج من التكسير الحراري أو الناتج من التكسير بالعامل المساعد الى بنزين (كازولين) ذي عدد أوكتاني مرتفع والى جانب ذلك ، يمكن الحصول على الهيدروكاربونات الأروماتية (البنزول والتولوين والزيلينات والاثيل بنزول) التي تعد خامات مهمة في الصناعات البتروكيميائية . ولذلك أصبحت هذه العملية إحدى العمليات المهمه في صناعة معالجة البترول.

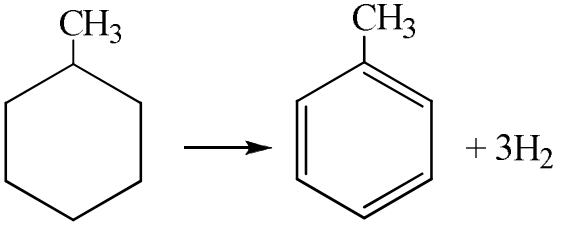
البنزين (الكازولين) الناتج من عملية الأصلاح الحفزي هو (البنزين المحسن) الذي يكون غنيا" بالهيدروكاربونات المتفرعة، وكذلك الأروماتية ، وهذا هو السبب في أرتفاع رقمه الأوكتاني بدون أستخدام آثيل الرصاص ، وغالبا" لا يحتوي على الكبريت. وبذلك تكون له خواص جيده مانعه للقرقعه ، وأهم العوامل المساعده المستخدمة هي النيكل والبلاتين .

أما أهم التفاعلات الكيميائية التي تحدث في عمليات التحول التركيبي الحفازي هي:-

أ. نزع الهيدروجين من النفثينيات (الهيدروكاربونات الحلقيه المشبعة).



Benzene



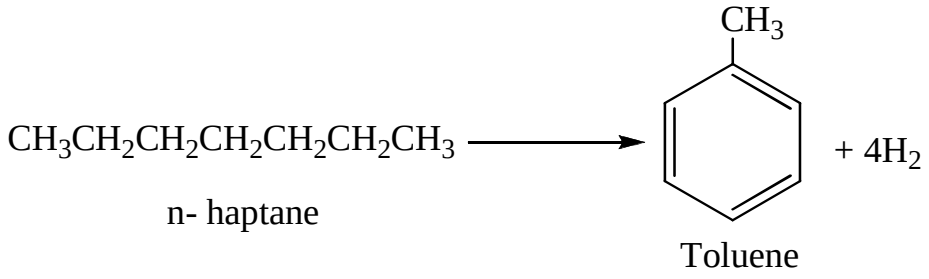
Toluene

ب. التكسير بالهيدروجين :

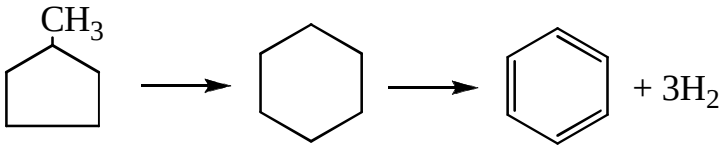
$$C_6H_{20} + H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + C_5H_{12}$$

Butane Pentane

ج. تكوين المركبات الحلقيه من الهيدروكاربونات البارافينية مع نزع الهيدروجين:



د. الأزاله الهيدروجينية المصحوبة بالتحول الايزوميري للنفثينيات مثل:



ه. الأزاله الكبريتيه المهدرجه والأزاله النتروجينية المهدرجة:

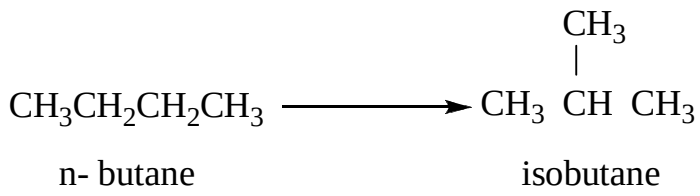
$$R\text{-}S\text{-}R + 2H_2 \longrightarrow 2RH + H_2S \uparrow$$

$$R_2NH + 2H_2 \longrightarrow 2RH + NH_3 \uparrow$$

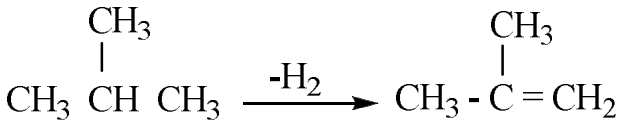
وهذه المركبات الكبريتية والنتروجينية تسبب تسمما" (أنخفاض كفاءة العامل المساعد) لذلك تجرى هذه العملية (المعالجه بالهيدروجين) لأزالة المركبات الكبريتيه والنتروجينيه منفصله قبل عملية الأصلاح.

و. عمليات التحول الايزوميري الحفازي :

تستخدم عملية الأزمره لتحويل الهيدروكاربونات ذات التركيب المستقيم الى هيدروكاربونات ذات بناء متفرع ومن الأمثله عن ذلك أزمرة البيوتان المستقيم (قليل النشاط) الى الايزوبيوتان .



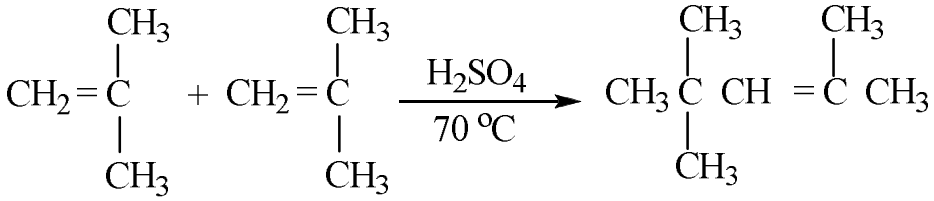
والأيزوبيوتان الناتج يستخدم بعد ذلك في عملية الألكله والبلمره . ومن أهم العوامل الحفازه المستخدمه في عمليات الأزمره هو كلوريد الألمنيوم ، مع منشط مثل غاز كلوريد الهيدروجين . بعد ذلك يتم نزع الهيدروجين بالعوامل المساعده ، مثل أكاسيد بعض الفلزات ، حيث من الأيزوبيوتان يتم أنتاج الأيزوبيوتيلين.



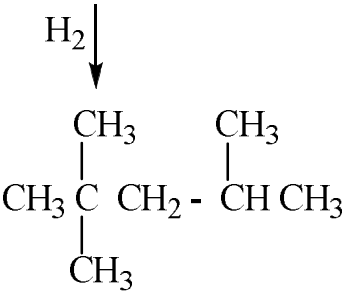
isobutylene

ز. عمليات البلمرة الحفازيـــــــــة :

المادة الأولية هي أوليفينات غير مشبعه خاليه من الكبريت والنتروجين والأوكسجين تدخل في تفاعلات بلمرة لينتج وقود ذو عدد أوكتاني عالي أي وقود ذو وزن جزيئي كبير، العامل المساعد المستخدم هو إما حامض الفسفوريك أو حامض الكبريتيك ، حيث أن الكازولين البوليمري ينتج من بلمرة البيوتيلين.



Diisobutylene



2,2,4-trimethylpentane

Iso Octane - Polymeric Gasoline

ح. عمليات الألكله الحفازيـة :

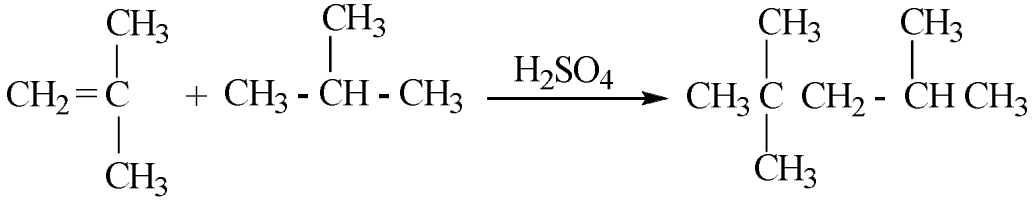
تعد عملية الألكله إحدى العمليات ذات الفعالية العالية والمستخدمه للحصول على مركبات البنزين (الكازولين) ذات العدد الأوكتاني المرتفع ، ويمكن التعبير عن تفاعل الألكلة بالأوليفينات بالمعادلة العامة الآتية:

$$C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

Olefin Paraffin

حيث هي الكلة الأيزوبيوتان بواسطة الأوليفينات (أي أدخال مجموعة الكيل) فنحصل على مركب متفرع السلسلة ذو عدد أوكتاني عالي وتجرى الألكله عند

درجات حراره وتحت ضغوط معتدلة في وجود العوامل المساعدة ، ويعد حامض الكبريتيك وحامض الهيدروفلوريك أو كلوريد الألمنيوم أكثر العوامل المساعده فعالية في عمليات الألكلة.



Isobutylene Iso Octane