عمليات المعالجة والتنقية

تهدف عمليات المعالجة لأزالة الشوائب غير المرغوب فيها في المنتجات النفطيه أو تحويلها . فمن المعروف أن زيت النفط الخام يحتوي على بعض الشوائب تتراوح نسبتها بين 1-4% وفقا" لنوع الخام ومصدره ، وتتكون هذه الشوائب عادة من المركبات الكبريتية والنتروجينية والأوكسجينية .

وتبذل مصافي تكرير النفط جهودا" كبيره لتنقية المنتجات النفطيه من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تآكــل الأجهزه وتلوث الهواء.

1. **<u>إزالة كبريتيد الهيدروجين</u> :**

وهو غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهه ، وكذلك تحوله بسهولة إلى كبريت ، مما يسبب تآكــلا" في الالات والمعدات . وهنالك طريقتان لأزالة H_2S وحسب نسبته .

أ. إذا كانت النسبه ضئيله يستخدم محلول الصودا الكاوية.

$$2NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2H_2O$$

ب. أما إذا كانت النسبه عالية فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز كبريتيد الهيدروجين ، وبعد ذلك يستخدم السائل مرة أخرى بعد التخلص من الغاز، ويوجد لذلك طريقتان تقليديتان:

أولا- طريقة (شل فوسفات) وفيها يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

$$K_3PO_4 + H_2S \longrightarrow K_2HPO_4 + KHS$$

ثانيا- الطريقة الثانية تتم بأستخدام الآمينات العضوية مثل آحادي الايثانول آمين أو ثنائي الايثانول آمين .

$$NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \longrightarrow (HOCH_2CH_2NH_3)HS$$

$$NH(CH_2CH_2)_2 + H_2S \longrightarrow (CH_2CH_2OHNH)_2HS$$

2. **أزالة مركبات المركبتان:**

المركبتانات الموجوده في المنتجات النفطيه غير مرغوب فيها ، نظرا" لرائحتها الكريهه. تعالج هذه المنتجات للتخلص منها أو تحويلها إلى مركبات أقل ضررا" أو مقبوليه ، يمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاويه التي تكون مركبات مذابه في الصودا الكاويه .

$$RSH + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O$$

3. **التنقيه بالهيدروجين :**

تستخدم التنقيه بالهيدروجين الان تجاريا" على نطاق واسع ، نظرا" لأنها عملية متعددة الوظائف ، فهي تزيل المواد الكبريتية التي تحدث التآكل بتحويلها إلى كبريتيد الهيدروجين ، بالأضافه إلى ذلك عملية التنقيه بالهيدروجين تؤدي إلى ازالة المواد النتروجينية والأوكسجينيه والهالوجينيه ، كذلك إزالة الشوائب المعدنية الموجوده في الزيت، كما يتم تشبع الأوليفينات مما يؤدي إلى ثبات المنتجات .

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

أ- الهدرجة مع إزالة الكبريت

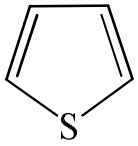
(1) للمركبتان

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

(2) للكبريتيد

$$2RH + H_2S \longrightarrow R_2S + 2H_2$$

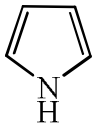
(3) للثايوفين



$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

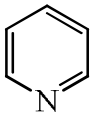
ب- الهدرجة مع إزالة النتروجين

(1) للبيرول



$$+4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + NH_3$$

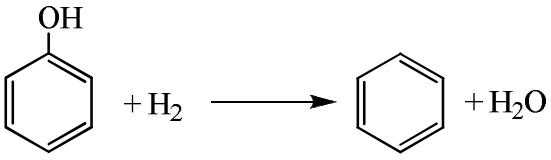
(2) للبيريدين



$$+ 5H_2 \longrightarrow C_5H_{12} + NH_3$$

ت- الهدرجة مع إزالة الأوكسجين

(1) للفينول



$$+ H_2 \longrightarrow + H_2O$$

(2) لفوق الأكاسيد

$$C_6H_{13}OOH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{14} + 2H_2O$$

ث- الهدرجة مع إزالة الهالوجين (الكلوريد)

$$RCl + H_2 \longrightarrow RH + HCl$$

ج- تشبع الأوليفينات

$$C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_5H_{12}$$

Pentene Pentane

بعض المشتقات النفطية

أ. **الغازات البترولية المساله Liquefied Petroleum Gases (L.P.G)**

هي خليط من غازي البروبان والبيوتان ، اللذان يمكن تحويلهما الى سائل تحت الضغط ، ويمكن الحصول عليهما من الغاز الطبيعي ، وهي تعتبر وقودا" منزليا" مهما" . وكذلك تستخدم مواد وسيطه في الصناعه البتروكيميائية . ويجب الأهتمام بإزالة غاز كبريتيد الهيدروجين منها، حيث أنه يسبب مشكلات التآكـل . وعند احتراقه يعطي غاز ثاني أوكسيد الكبريت. ويتم الحصول أيضا" على غازي الميثان والايثان بواسطة اجهزة التقطير. وهي غازات غير قابله للتكثيف تحت الضغط الجوي. وتستعمل في صناعة الأسمده.

ب. **الكازولين (البنزين) Gasoline**

هو المشتق البترولي الذي يصل مدى غليانه حتى 150 ^{o}C . وهو خليط من الهيدروكاربونات من C4 حتى C12 ، والكازولين غني بالبارافينات الاعتياديه والمتفرعه ، وكذلك النفثينات وحيدة الحلقه ، التي من الممكن أن تكون لها سلاسل جانبيه صغيره ، كذلك توجد الهيدروكاربونات الأروماتية مثل البنزين والتولوين والزايلين وبعض المركبات الكبريتيه ، وفصل مركب مفرد من الكازولين عمليه صعبه وغير ممكنه ، نظرا" لكثرة عدد الايزومرات.

ج. **الكيروسين Kerosine**

ويستخدم في الأضاءه وكذلك يستخدم وقودا" منزليا" للطبخ والتدفئه ، ومكونا" أساسيا" لوقود الطائرات. يتراوح مدى غليانه بين 150- 250 ^{o}C ويحتوي على البارافينات من C12 وحتى C16 ، كذلك النفثينات ثنائية الحلقه ، ويكون خالي من المركبات الأروماتيه وغير المشبعة والمركبات الكبريتيه ، لأنها تحترق بدخان وتكون مواد سامه.

د. **زيت الغاز(يسمى أحيانا" بالسولار) Gas Oil(Solar)**

هو المشتق البترولي الذي يصل مدى غليانه من 250 ^{o}C وحتى 350 ^{o}C . ويحتوي على الهيدروكاربونات البارافينيه المشبعه مستقيمة السلسلة من C17 وحتى C20 ، والنفثينات ثنائية الحلقه . ويحتوي على الانواع المختلفه من المركبات الكبريتيه ، كذلك المركبات النتروجينيه القاعديه وغير القاعدية ، يضاف له عند الحاجه محسنات لتحسين العدد السيتاني.

ه. **زيوت التزييت Lubricating Oils**

هو المشتق البترولي الذي يصل مدى غليانه من 350 ^{o}C وحتى 500 ^{o}C . ويمكن تقسيمه الى زيوت خفيفه تغلي في المدى 350-400 ^{o}C ، وزيوت متوسطة من 400 ^{o}C الى 450 ^{o}C ، وزيوت ثقيله تغلي من 450 ^{o}C الى 500 ^{o}C ، وهذه المشتقات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والأسفلت ، وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام.

و. البيتومين (الأسفلت) Bitumen (Asphalt)

هو المتبقي من عملية التقطير، وهو عباره عن مركبات هيدروكاربونية ثقيله جدا" ، تعتمد على نوع النفط الخام المستخرج .

أهم الصناعات البتروكيميائية

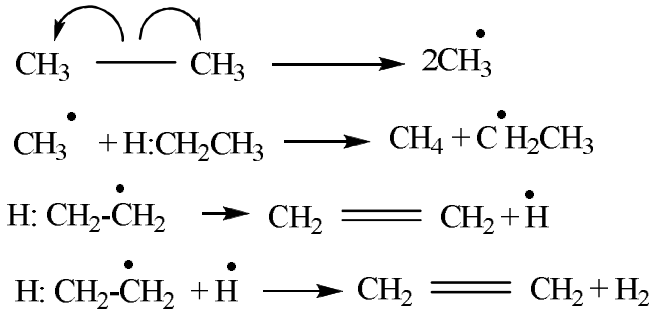
تهدف عمليات التكسير في الصناعات النفطيه الى زيادة نسبة المشتقات الخفيفه على حساب المشتقات ، وتكوين مزيج من المركبات السائله المتدرجه في وزنها ، أما في مجال الصناعات البتروكيميائية تهدف الى الحصول على مركبات كيميائية محدده وبنقاوه عاليه تجعلها صالحه للأستخدام كمواد أوليه لصناعات كيميائية ثانيه ، ويعد الاثيلين والبروبلين والبيوتانات على أنواعها والاستيلين من الأمثله الأساسيه لذلك.

1. **الأثيليـــــــــن :**

يعد الاثيلين من أهم النواتج الأوليه ، أذ يستخدم كخام أساسي للعديد من الصناعات الثانيه، وقد بلغ أنتاج الاثيلين حوالي 29 مليون طن عام 1985 . يستخدم الاثيلين كماده أوليه لتصنيع أوكسيد الاثيلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل والداي كلورواثيلين والكحول الاثيلي والبولي اثيلين ، ويتصف الاثيلين النقي بكونه غازا عديم اللون قابل للآلتهاب عند الظروف القياسيه من ضغط ودرجة حراره. يحصل على الاثيلين صناعيا" بعدة طرق أهمها:

أ. **الحل الحراري للآيثـان:**

تسخدم هذه الطريقه في البلدان التي يتوفر فيها الغاز الطبيعي، وتتم عن طريق إمرار الإيثان مع بخار الماء في أنابيب تصل درجة حرارتها الى 830 ^{o}C ، يسمح لمزيج الايثان وبخار الماء بالبقاء لفتره زمنيه قصيره بحدود الثانيه، تتكون الجذور الحره نتيجة للحراره العاليه، حيث قد تنشطر الاصره بين ذرتي الكاربون في الايثان، ويتكون جذر المثيل الحر، أو قد يفقد جذر الاثيل الحر المتكون ذرة هيدروجين ليعطي جزيئة الاثيلين وهكذا يستمر التفاعل وكما يلي :



الخطوه الاولى ونتيجة للحرارة العالية تنشطر الاصره بين ذرتي الكاربون في الايثان ، ويتكون جذر الميثل الحر ، تعرف هذه المرحله من التفاعل بمرحلة البدء . يهاجم جذر

الميثل الحر جزيئة ايثان ، فيتكون جذر الايثل الحر وجزيئة ميثان ، والخطوه الثانية يعد الميثان احد نواتج عملية الحل الحراري للايثان . يفقد جذر الايثل الحر المتكون ذرة هيدروجين ليعطي جزيئة اثيلين . وتتكون جزيئة الهيدروجين عندما يقوم الهيدروجين باقتناص ذرة هيدروجين من جذر الايثل الحر . تعد هذه المرحله من التفاعل مرحلة النمو أو التكاثر . وأن أغلبية جذور الايثل الحرة تتكون من مهاجمة جذر الهيدروجين الحر لجزيئة الايثان ، أما المرحلة الاخيرة من التفاعل فهي مرحلة الانتهاء ، حيث تتصادم الجذور الحرة فيما بينها وتتكون نواتج جديدة .

ب. <u>الحل الحراري للنفثـا</u>:

تسخدم هذه لانتاج الاثيلين في البلدان التي لايتوفر فيها الغاز الطبيعي، وتتم عن طريق أمرار بخار الماء والنفثـا داخل أنابيب مسخنة الى درجة حراره تتراوح مابيـــــــــــن 750-830 ^{o}C ، نتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحره وتحدث تفاعلات يتكون نتيجتها الاثيلين:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2C^{\bullet}H_2 + C^{\bullet}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

يحصل أنشطار لاصرة الكاربون – كاربون في جزيئة الديكان فيتكون جذرين حرين هما جذر البيوتل وجذر الهكسيل . من جذر الهكسيل نحصل على جزيئة اثيلين وجذر بيوتل .

$$C^{\bullet}H_2CH_2:CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + C^{\bullet}H_2CH_2CH_2CH_3$$

ومن جذر البيوتـل نحصل على جزيئة اثيلين وجذر الايثـل :

$$C^{\bullet}H_2CH_2:CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + C^{\bullet}H_2CH_3$$

يمكن لجذر الايثـل ان يكون جزيئة اثيلين عن طريق فقدان جذر هيدروجين :

$$C^{\bullet}H_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2$$

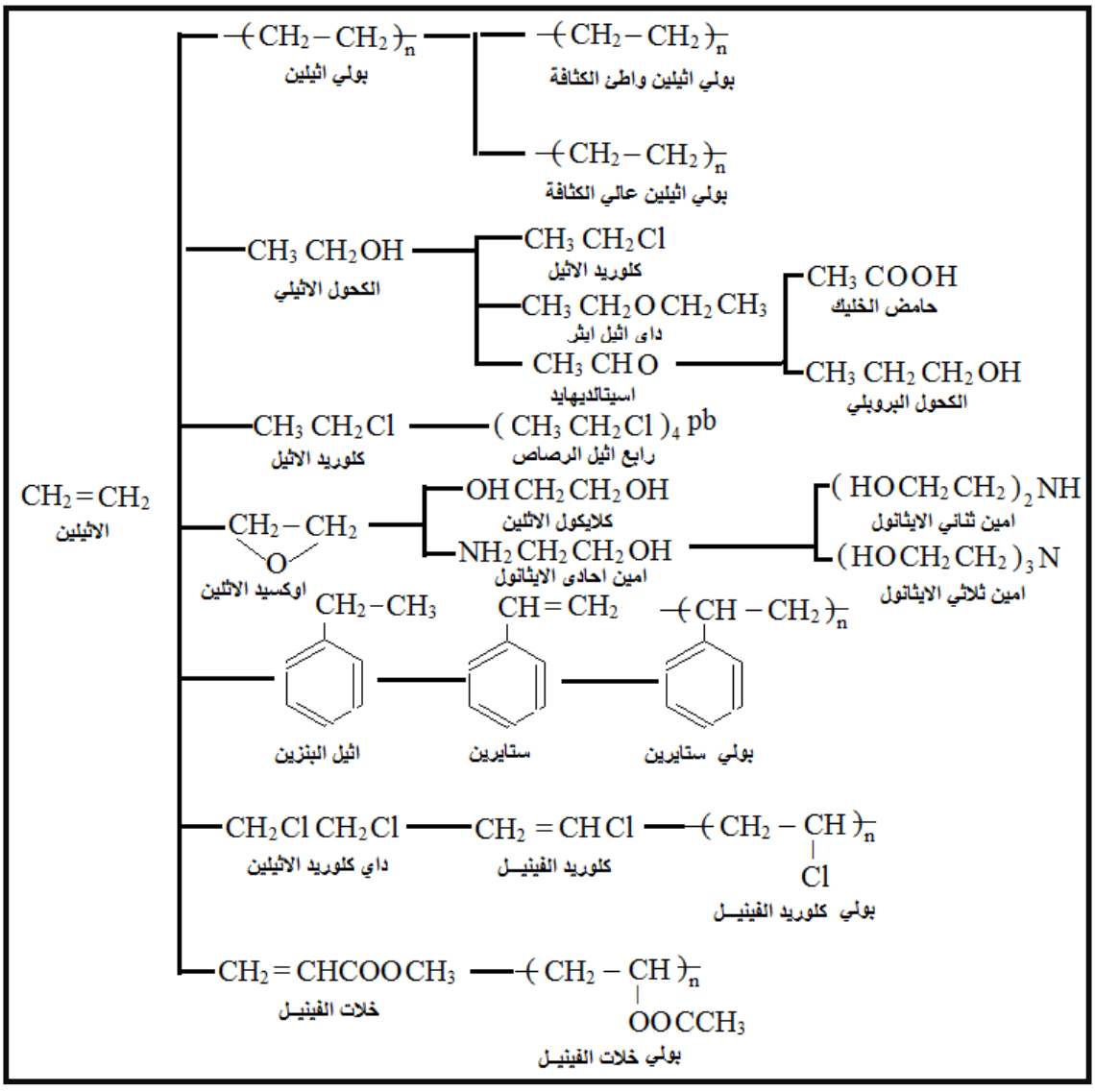
يقوم جذر الهيدروجين باقتناص ذرة هيدروجين من جذر الايثـل ، فنحصل على جزيئة أثيلين وهيدروجين :

$$C^{\bullet}H_2CH_3 + H^{\bullet} \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2$$

أهم أستخدامات الأثيلين

1. <u>الكحـول الأثيلي</u>:

يجري أنتاجــه بطريقتين تجرى الأولى عن طريق استخدام حامض الكبريتيك وتسمى طريقة عملية التميؤ. حيث يتم مفاعلة الاثيلين مع حامض الكبريتيك ومن ثم مع الماء عند درجة 60-90 ºC وضغط 17-35 جو ، يتفاعل حامض الكبريتيك مع الاثيلين ليعطي كبريتات الاثيل الهيدروجينية وكبريتات الداي اثيل وكما يلي:



مخطط يوضح مشتقات الاثيلين

$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2SO_4H$

$CH_3CH_2SO_4 + CH_2=CH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2SO_4$

وبعد ذلك يجري تخفيف كبريتات الاثيل الهيدروجينية وكبريتات الداي اثيل بالماء فنحصل على الكحول الاثيلي.

$CH_3CH_2SO_4 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$

$(CH_3CH_2)_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3CH_2OH + H_2SO_4$

من مساوئ هذه الطريقة تكون نواتج عرضيه من كبريتات الاثيل الهيدروجينية وكبريتات الداي اثيل مع الكحول الاثيلي، وتكون كميات كبيره أيضا" من حامض الكبريتيك المخفف ، ولابد من السيطره عليها من أجل تجنب مشاكل التآكـل الكيميائي.

تعرف الطريقة الثانية بطريقة العامل المساعد ، حيث يستخدم حامض الفسفوريك كعامل مساعد، يجري التفاعل عند درجة حراره 300 ^oC وعند ضغط 70 جو وبوجود كميات كبيره من الماء ، حيث يتكون الكحول الاثيلي وكما يلي :

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2^+ \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2\dot{O}H_2 \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2OH$$

يستفاد من الكحول الاثيلي في تحضير العديد من المركبات العضوية مثل كلوريد الاثيل ، الاسيتالديهايد ، بالاضافه الى أستخدامه كمذيب وفي صناعة المنظفات ومواد التجميل ومواد النكهه والمبيدات والمطهرات.

2. <u>البولي اثيلين واطئ الكثافة وعالي الكثافة:</u>

يستهلك الجزء الاساسي من الاثيلين المنتج عالميا" في أنتاج هاتين المادتين :

$$CH_2=CH_2 \longrightarrow \left[CH_2CH_2 \right]_n$$

حيث أن البولي اثيلين واطئ الكثافة يكون :

- **كثير التفرع ، وغير بلوري .**
- **كثافته واطئة ($0.91-0.925\ gm/cm^3$).**
- **يصنع تحت ضغوط عاليه تتراوح بين 1500-3000 جو ، وتحت درجة حراره بين 150-300 ^oC ، وبوجود عامل مساعد مثل الأوكسجين أو البيروكسيدات.**
- **يمتاز بالمرونه العاليه، وقابلية الشد العاليه.**
- **يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالكيميائيات ، ماعدا العوامل المؤكسده.**
- **ينصهر بدرجة حرارة 93 ^oC .**
- **لكون التفاعل باعث للحراره ، يجرى السيطره على درجة الحراره بالتبريد ،لأن أرتفاع درجة الحراره يؤدي الى تكسر المنتج وأنخفاض وزنه الجزيئي.**

- يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقه المستخدمه في التغليف والتعبئة . وفي أغراض البناء والزراعه ، كما يستخدم في صناعة مختلف أنواع الادوات المنزلية ، وفي التغليف وعزل الاسلاك الكهربائية وفي أنتاج الانابيب البلاستيكية ولعب الاطفال وبعض أجزاء السيارات.

أمـــا البولي اثيلين عالي الكثافة يكون :

- يمتاز بطبيعه خطيه ، حيث تقل التفرعات الجانبيه فيه، وبلوريته عاليه.
- كثافته عاليه ($0.94\text{-}0.96\ gm/cm^3$).
- يصنع تحت ضغوط واطئة، تتراوح بين 3.4-13.4 جو ، وتحت درجة حراره بين 180 ^oC ، وبوجود عوامل مساعد ه تتكون من مزيج لبعض الالكيلات المعدنية مع بعض الهاليدات المعدنية.
- يمتاز بالمرونه وقابلية الشد القليله.
- يمتاز بالمقاومه العاليه وعمر الخدمه الاطول.
- ينصهر بدرجة حرارة 135 ^oC .
- يستخدم في صناعة العبوات المختلفة التي تتطلب مقاومة كبيره وفي عمليات التعبئة.

3. **أوكسيد الاثيلين :**

ينتج اوكسيد الاثيلين من الاثيلين بطريقتين :

طريقة الكلوروهيدرين، حيث يتم مفاعلة الاثيلين مع الكلور ، بوجود الماء عند 50 oC ، ليعطي في البدايه الكلوروهيدرين:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$$

$$CH_2 = CH_2 + HOCl \longrightarrow \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2 \quad CH_2}{}^{+}Cl + OH^- \rightarrow CH_2\,CH_2\,OH \quad (Cl)$$

ثم يعامل مع الجير الحي أو الصودا الكاوية فيتكون اوكسيد الاثيلين :

$$Cl\,CH_2\,CH_2\,OH + Ca(OH)_3 \longrightarrow \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2 \quad CH_2}{}_{O} + CaCl_2 + 2H_2O$$

الطريقة الثانية هي طريقة الاكسده عن طريق امرار الاثيلين مع الهواء أو الأوكسجين عند درجة حراره 250-300 ^oC بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحموله فوق أوكسيد الالمنيوم .

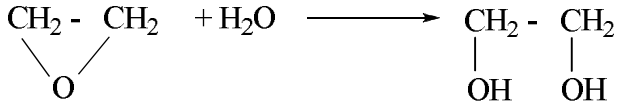
$$CH_2 = CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2 - \ CH_2}{}_{O}$$

تعد الطريقة قليلة العوارض الجانبية وأقل تكلفه صناعية، يستخدم أوكسيد الاثيلين في أنتاج كلايكول الاثيلين ، داي الاثيلين كلايكول ، تراي الاثيلين كلايكول واامينات الايثانول.

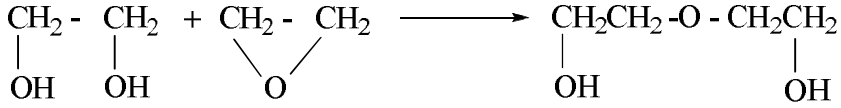
4. **الاثيلين كلايكول :**

تعتبر من أهم المواد المصنعة من أوكسيد الاثيلين . ويستخدم الاثيلين كلايكول كمادة مضاده لتجمد الماء في الراديترات للسيارات، ويستخدم في أنتاج مادة البولي اثيلين تيرفثالات المستخدمة في أنتاج الياف البوليستر الصناعية.

ينتج الاثيلين كلايكول صناعيا" من مفاعلة أوكسيد الاثيلين مع الماء وكما يلي:-



ويصاحب هذا التفاعل ، تفاعلات جانبية تؤدي الى تكوين مادتي الداي اثيلين كلايكول والتراي اثيلين كلايكول كنواتج عرضيه:-



Diethyleneglycol

Diethyleneglycol Triethyleneglycol

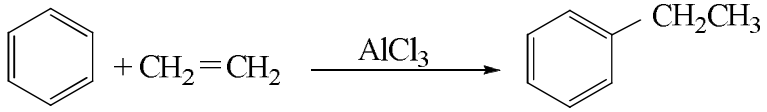
ويمكن تقليل درجة حدوث هذه التفاعلات الجانبية بأضافة زياده كبيره من الماء لتقليل آحتمالية تفاعل الاثيلين كلايكول المتكون مع أوكسيد الاثيلين ، ويتم تنقية الناتج الرئيسي بعملية التقطير.

5. **الستايرين :**

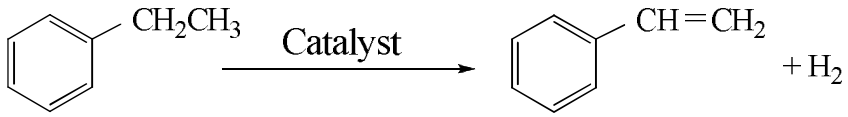
يعد الستايرين من المواد المهمه في مجال صناعة المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي ، حيث يتم ذلك أما ببلمرة هذه الماده لانتاج البولي ستايرين الذي يمتاز بكونه من البوليمرات عديمة اللون ذات العازل الحراري العالي، أو يتبلمر مع البيوتادايين لأنتاج مطاط الستايرين- بيوتادايين ، الذي يستخدم في صناعة أجزاء من أنواع اطارات السيارات.

تعد مادة اثيل البنزين الماده الرئيسيه المستخدمة في أنتاج الستايرين ، ويتم أنتاج الاثيل بنزين من تفاعل الكلة البنزين ، يتم مزج البنزين بالاثيلين الحاوي على كميات قليله من كلوريد الاثيل الذي يعمل كمصدر لكلوريد الهيدروجين ، ويسخن المزيج الى حدود 100

^{o}C بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مساعد ، وتستخدم عادة زياده من البنزين نسبة الى الاثيلين ، وذلك لغرض التقليل من كمية البنزين متعدد الالكيل الذي يتكون كناتج عرضي للتفاعل:

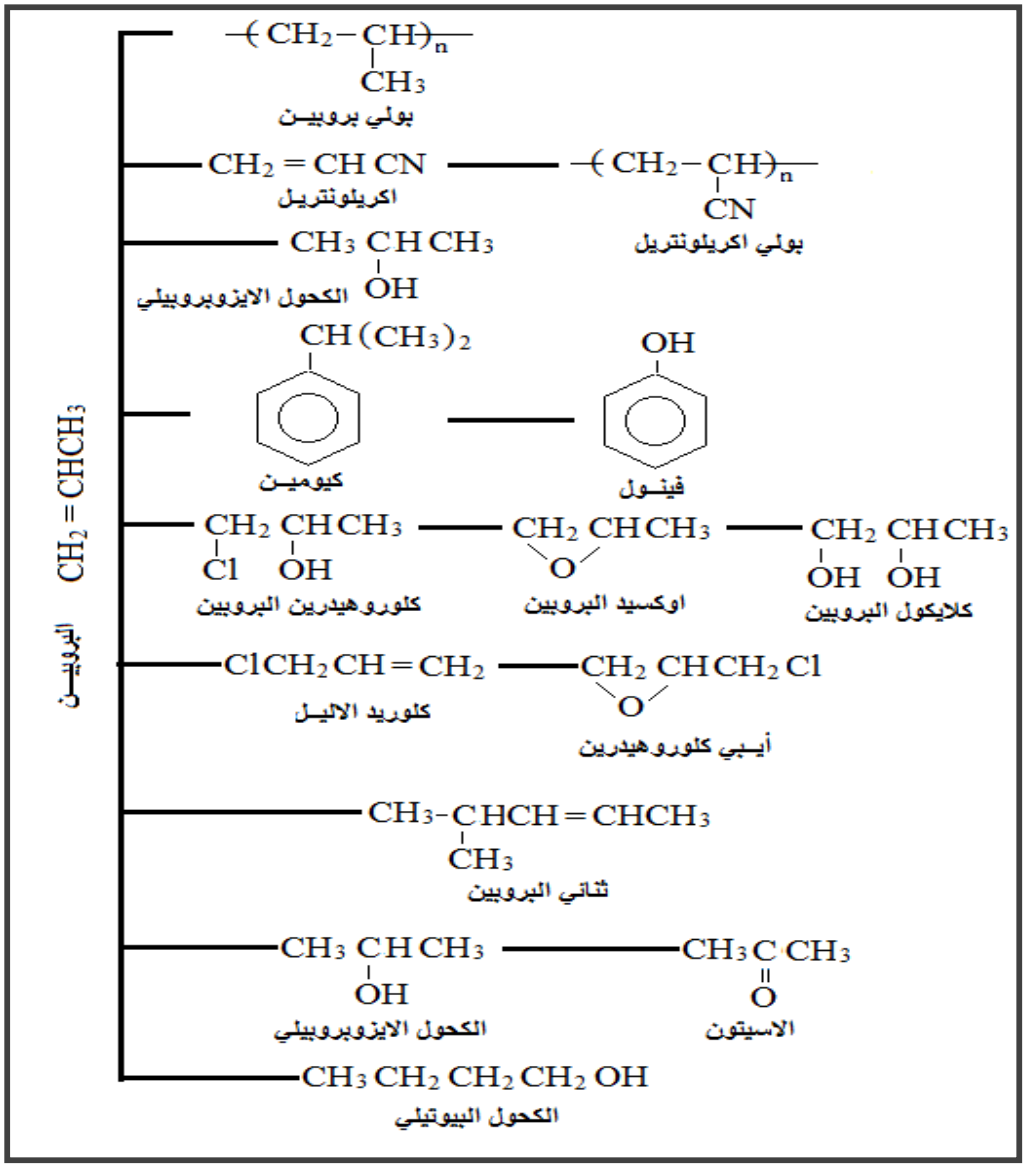


بعد أكتمال التفاعل ، يتم فصل العامل المساعد ثم ينقى اثيل البنزين بالتقطير.
تتوفر عدة طرق لتحويل مادة الاثيل بنزين الى الستايرين وأهم هذه الطرق هي تلك التي تعتمد على أزالة الهيدروجين المحفزه من مادة الاثيل بنزين ، حيث يتم في الحاله البخارية ، ويجرى في درجة حراره $630\ ^{o}C$ وبوجود الزنك كعامل مساعد وينقى الناتج بالتقطير وكما يلي:



2. **<u>البروبليـــــــــــن :</u>**

ينتج البروبلين على نطاق صناعي عن طريق التكسير الحراري للهيدروكاربونات النفطيه حيث يتكون البروبلين كمنتوج ثانوي مع الاثيلين ، وتختلف كمية البروبلين الناتج حسب نوع النفط الخام ، حيث تزداد الكمية مع زيادة الوزن لجزيئي للخام المستخدم ، وتقل نسبة البروبلين عند استخدام تكسير حراري عند درجات حراريه عالية وتعطي الهيدروكاربونات البارافينية عادة نسبا" أكبر من البروبلين مما تعطيه المركبات النفثينية والاروماتية.



مخطط يوضح بعض مشتقات البروبين