

الصناعات البتروكيمياوية petrochemical processes

وهي الصناعات الكيماوية التي تعتمد على استخدام النفط الخام او الغاز الطبيعي ومشتقاتها كمواد أولية والبتروكيمياويات هي مركبات عضوية تصنع من مركبات أساسية مثل ميثان، ايثان، استلين، بروبان، بروبين، بيوتان، بيوتين، بيوتادين ، بنزين ، تولوين، زايلين، فينول، ستايرين وغيرها . وقد تكون من البتروكيمياويات اللاعضوية مثل الكبريت ، الامونيا ، اليوريا ، حامض النتريك ، حامض الكبريتيك ، نترات الامونيوم ،كبريتات الامونيوم والكاربون الأسود وغيرها .

تقسم الصناعات البتروكيمياوية الى صنفين :

الاول يتضمن انتاج وفصل المواد الاولية الأساسية السابقة

الثاني يخص تحويل هذه المواد الاولية الوسطية الى المنتجات البتروكيمياوية ذات الاستخدامات النهائية مثل المواد الصيدلانية والاصباغ والمواد البلاستيكية والمطاط والالياف الصناعية والاصماغ واللواصق والمنظفات والمطهرات والمبيدات والمتفجرات والمشروبات وغيرها .

انتاج الغاز الصناعي ومشتقاته البتروكيمياوية :

1 انتاج الغاز الصناعي كمادة أولية للصناعات البتروكيمياوية

تعتبر عمليات معاملة المشتقات النفطية (الألكانات) بالبخار لأنتاج الغاز الصناعي او ما يعرف بغاز الماء او (synthesis gas (Syngas) (مزيج من CO و H₂) من العمليات المهمة جداً في صناعة الامونيا ومشتقاتها والكحول المثيلي ومشتقاته .

تنقية المواد الاولية الأساسية لانتاج الغاز الصناعي

تجري عمليات التحويل البخاري للمشتقات النفطية وخاصة الغاز الطبيعي بأمرار مزيج من الهيدروكربونات وبخار الماء فوق النيكل المنشط كعامل مساعد . ان المحتوى الكبريتي للتيار المغذي يجب ان يكون على اقل مايمكن لذلك يجب تحلية الغاز الطبيعي (إزالة مركبات الكبريت) وتتم مثلاً بأمرار تيار الغاز الطبيعي على طبقة من الكربون المنشط عند درجة الحرارة الاعتيادية لأزاله الكبريت من الغاز ويمكن إعادة تنشيط الكربون المستخدم قبل إعادة استخدامه باستخدام

بخار الماء المسخن الى درجات حرارية مرتفعة وتحت ضغوط واطئة ويجب ان تكون درجة حرارة التنشيط اعلى من درجة الغليان اعلى مشتقات الكبريت الممتصة والتي تكون عادةً بحدود 250-300C ولذلك يستخدم زوج من المفاعلات يكون احداها في مرحلة العمل والأخر في مرحلة التنشيط . اما عند استخدام النفط فتتم إزالة مركبات الكبريت بعملية إزالة الكبريت الهيدروجينية hydrodesulphurisation اذ يتم مزج نصف مول من الهيدروجين مع كل مول من بخار النفط وتستخدم العديد من الطرق والمواد الكيماوية لأزاله مركبات الكبريت ومن أهمها :

عوامل التحلية :

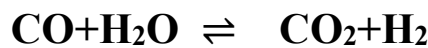
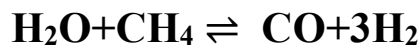
1. Girbotol جيربوتول (تستخدم مشتقات الايثانول امين والعملية تكون التجريد بالبخار)
2. الفوسفات : والعملية تكون التجريد بالبخار
3. أوكسيد الحديد والعملية تكون الاكسدة بالهواء
4. Thylox : باستخدام Na₂ As₂ S₅ O₂ والعملية تكون الاكسدة بالهواء
5. الصودا الكلوية (معادلة) ولا تستخدم أي عملية من العمليات والمواد الاولية المستخدمة لإنتاج الغاز الصناعي

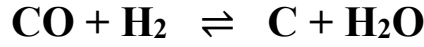
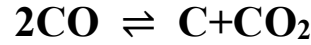
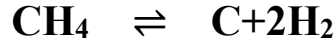
العمليات والمواد الاولية المستخدمة لإنتاج الغاز الصناعي

يستخدم صناعياً العديد من العمليات والمواد الأولية لإنتاج الغاز الصناعي اذ يعتمد اختيار العملية المناسبة على توفر المواد الأولية واسعارها .
هنالك نوعين رئيسيين من العمليات وهما :

أ- عمليات التحويل البخاري لإنتاج الغاز الطبيعي steam reforming

تعتبر عمليات انتاج الغاز الصناعي من التحويل البخاري للغاز الطبيعي مثل الميثان والبروبان والنفثا مألوفة صناعياً اذ تجري هذه العملية على مرحلتين (مرحلة التحويل الاولي primary reforming) و (مرحلة التحويل الثانوي) اللتين تتمان بوجود عوامل مساعدة اذ تجري سلسلة من التفاعلات المعقدة واهم هذه التفاعلات :

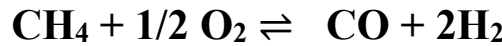




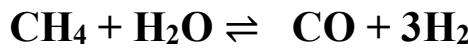
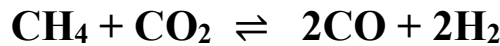
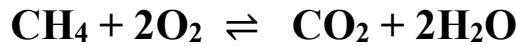
ومن العوامل المساعدة الأكثر استخداماً في عمليات التحويل البخاري هو أكسيد النيكل الذي يتم تحضيره بمزج مسحوق أكسيد النيكل مع الألومينا والاسمنت المتكون من الومينات الكالسيوم .
تجري تفاعلات التحويل البخاري داخل انابيب من الكروم والنيكل موضوعة بشكل عمودي داخل فرن التسخين اذ يمرر الغاز بها من الأعلى الى الأسفل فوق العامل المساعد ثم يزال الغاز من الأسفل وتسخن هذه الانابيب بواسطة مشاعل وتعتبر السيطرة الدقيقة على درجة الحرارة ضرورية جداً بغية انتظام توزيع درجات الحرارة على طول الانابيب ويتم ذلك بتبطين الفرن بسطوح عاكسة للحرارة .

ب- الاحتراق الجزئي والاكسدة الجزئية

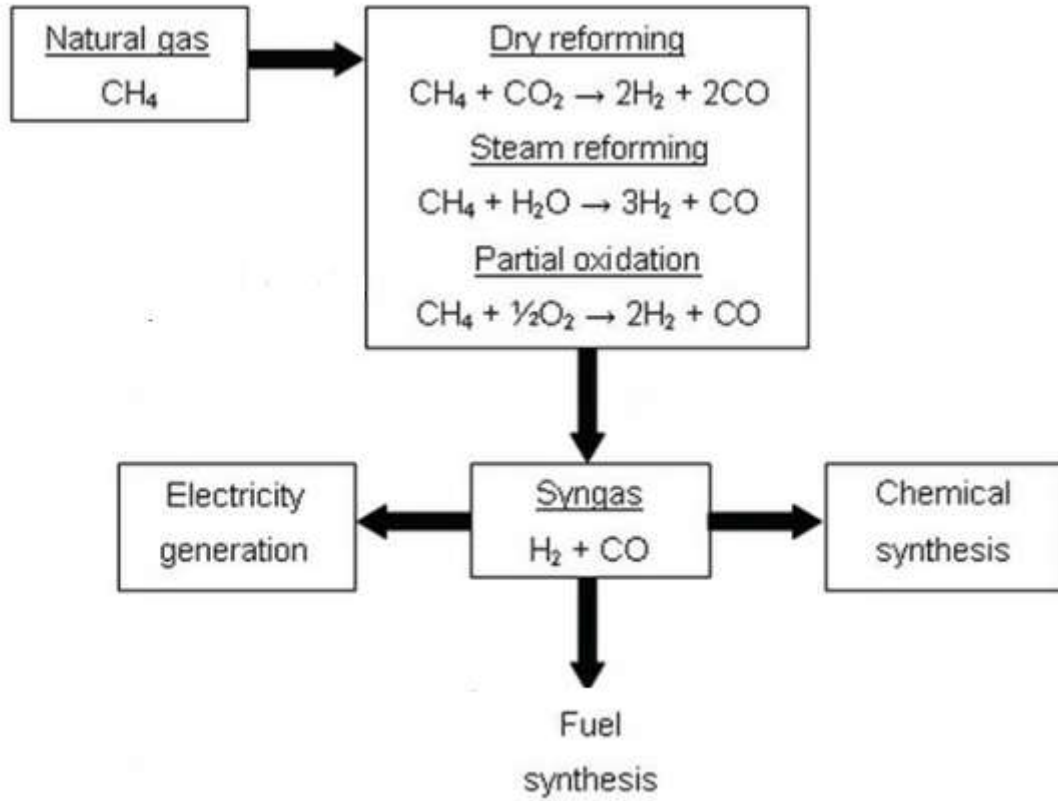
يتم حرق المشتق النفطي كالغاز الطبيعي او بخار النفط مع نسب معينة من الاوكسجين او الهواء الجوي تكفي للاحتراق الجزئي للمشتق النفطي



هذا التفاعل باعث للحرارة لذلك يتم في فرن مبطن بغلاف عاكس ومن التفاعلات الأخرى المتوقعة الحدوث بهذه العملية:



التفاعل الاول شديد الانبعاث للحرارة اذ تبلغ درجة الحرارة في مفاعل الاحتراق الجزئي في 1300-1500 °C ودرجات الحرارة المرتفعة تعجل بتكوين الغاز الصناعي.
ويمكن اجمال جميع التفاعلات بالفقرتين أ و ب بالمخطط التالي:



انتاج الغاز الصناعي لاستخدامه في صناعة الامونيا

في وحدات انتاج الامونيا الحديثة الأحادية المرحلة يتم التحويل البخاري للغاز الطبيعي في مرحلتين . الخطوة الاولى بداخل انابيب معلقة في فرن التسخين اذ يتم تسخينه بحرق الغاز الطبيعي في الفرن وتكون الحرارة عالية جداً وتبلغ نسبة التحويل لهذه العملية %60-65 من الميثان الداخل الى المفاعل . في صناعة الامونيا يحتاج الى ادخال النيتروجين الى النظام ويتم ذلك بمزج الهواء مع المزيج الغازي الخارج من مفاعل التحويل الاول في وعاء مبطن بطبقة عاكسة ويحتوي على المزيد من العوامل المساعدة الخاصة بتفاعل التحويل اذ تبلغ درجة الحرارة عند المزج حوالي 1250°C بسبب التفاعلات السريعة مع الاوكسجين الموجود في الهواء. غير ان حدوث تفاعل الانتقال الماص للحرارة يبرد المزيج الغازي الى حوالي 980°C .

ان العامل المساعد المستخدم في مرحلة التحويل الثانوي لا يحتاج الى فعالية عالية كما في مفاعل التحويل الاول اذ يحتوي العامل المساعد على نسبة اقل من النيكل بحدود %5 مقارنة ب %35 بمفاعل التحويل الاول . ان العوامل المساعدة المستخدمة في مفاعلات التحويل بالبخار شديدة التسمم بالكبريت لذلك فأن اول خطوة في العملية تشمل تنقية المواد الاولية المستخدمة من مركبات الكبريت اذ تتم ازلتها اما بامتصاصها بواسطة الفحم الحيواني المنشط او بمرارها خلال أوكسيد الخارصين عند درجة حرارة

تحويل اول أكسيد الكربون

يعتبر تفاعل تحويل اول أكسيد الكربون الى ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين من التفاعلات المهمة من الناحية الاقتصادية . تجرى تفاعلات التحويل على مرحلتين : الاولى عند درجات حرارية مرتفعة تتراوح بين 350-450°C والأخرى عند درجات حرارية اوطى 200-300°C . تجري مرحلة التحويل الاولى فوق عامل مساعد متكون من الحديد والكروم الذي يعتبر غير حساس للكبريت وتكون نسبة اول أكسيد الكربون في التيار الغازي الخارج حوالي 3% ثم يجري له عملية خفض درجة حرارة المزيج الغازي قبل دخوله الى وحدة التحويل الثانية التي تحتوي على عامل مساعد يتكون من النحاس والخاصين والذي يكون حساس جداً تجاه مركبات الكبريت والهالوجينات لذلك يجب وقاية العامل المساعد من هذه الشوائب .

استخدام نسب عالية من بخار الماء الى الغاز تعجل من تفاعل تحويل CO الى الهيدروجين . عند خروج المزيج الغازي من هذه الوحدة تكون نسبة CO بحدود (0.3-0.5%) بدرجة حرارة 240 °C . العامل المساعد يكون في حالة اختزال اذ يتم اختزال أكسيد النحاس الى فلز النحاس .

إزالة ثاني أكسيد الكربون :

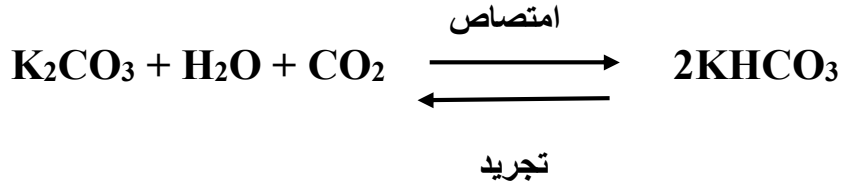
بعد إتمام تفاعل تحويل CO مع بخار الماء لتكوين H₂ و CO₂ ويجب إزالة CO₂ من مزيج N₂ و H₂ وتستخدم عدة طرق لذلك أهمها :

1. إزالة CO₂ بواسطة الغسل بالماء وتحت ضغط

يحرر المزيج الغازي من اسفل برج الغسل ويقابله اثناء مروره في البرج تيار من الماء . يكون البرج محشو بحلقات من السيراميك ويخرج الغاز المنقى من CO₂ من اعلى البرج اما الماء الحاوي على CO₂ فيخرج من اسفل البرج اذ يدخل الى برج اخر يعرف ببرج التجريد لإزالة CO₂ وإعادة الماء الى برج الغسل مرة أخرى . يتم الاستفادة من CO₂ المفصول بعدة مجالات أهمها في صناعة اليوريا . مساوي هذه الطريقة انها تحتاج الى كميات كبيرة من الماء لإذابة CO₂ وتحتاج العملية الى تصاميم خاصة لتجنب اذابة المزيد من N₂ و H₂ في ماء الغسل .

2. الغسل بمحلول كاربونات البوتاسيوم الساخن

يتم تدوير محلول مائي يحتوي 40% كاربونات البوتاسيوم في برج الامتصاص Absorber عند درجة حرارة 180 °C وتحت ضغط 20 جو . عند ذوبان CO₂ يتحول محلول الكاربونات الى بيكاربونات



هذا التفاعل باعث للحرارة لذلك يجب السيطرة على درجة حرارة التفاعل لان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى تفكك البيكربونات .

يتم فصل CO₂ الممتص بوحدة التجريد Stripper عند الضغط الجوي ودرجة حرارة 230 °C .

3. الغسل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم

تجري بأمرار التيار الغازي في برج الامتصاص اذ يقابل التيار الغازي بسيل من محلول NaOH الذي يدخل البرج من الجزء العلوي اذ يخرج الغاز النقي من اعلى البرج الذي تكون نسبة CO₂ فيه اقل من 0.5% .

4. طريقة الكحول المثيلي Rectisol process

تجري العملية عند درجات حرارية واطئة وتحت ضغوط عالية . تتم العملية بغسل التيار الغازي بواسطة الميثانول المبرد الى -75°C وتحت ضغط 20 جو ولان العملية باعثة للحرارة فترتفع درجة حرارة الميثانول في نهاية العملية الى حوالي 20 °C . كفاءة هذه العملية تزداد بانخفاض درجة حرارة الكحول اذ تزداد قابلية ذوبان CO₂ في الكحول المثيلي عند درجة 70 °C - أربعة اضعاف قابلية ذوبانه عند 20 °C . تتم استعادة CO₂ من الكحول بواسطة التسخين في أبراج خاصة تعرف بأبراج التجريد.

5. طريقة احادي ايثانول امين mono ethanol amine

يستخدم احادي ايثانول امين بتركيز 15-20% لامتصاص CO₂ وتجري العملية عند درجات حرارية معتدلة وتحت ضغوط اعتيادية .

لهذه العملية مزايا أخرى منها إمكانية إزالة الشوائب الحامضية الأخرى الموجودة في الغاز إضافة الى CO₂ مثل H₂S و HCN وتمتاز العملية بكفائتها الامتصاصية العالية نتيجة حدوث العديد من التفاعلات الباعثة للحرارة منها





وغيرها. وبسبب كون هذه التفاعلات باعثة للحرارة فتؤدي الى ارتفاع درجة حرارة المكونات .
وبسبب ان التفاعلات في هذه العملية عكسية فيجب تجنب التسخين الشديد لمكونات النظام لزيادة نسبة الامتصاص ولتجنب تفكك احادي ايثانول امين . الذي يتفكك عند درجة 150 °C . يتم استعادة CO₂ بتسخين محلول الأمين الحاوي على CO₂ في برج التجريد الى 130 °C وتحت ضغط 3kg/cm³ .

6. طريقة السلفينول لإزالة CO₂ sulphinol

طريقة مطورة تستخدم محلول يحتوي على Sulpholane (C₄H₈SO₂) ومركب اروماتي وداي ايزو بروبانول امين . تحتاج العملية الى وحدة تجريد لإزالة النواتج العرضية ، ويجب تجنب تلامس العامل المساعد من النيكل مع مشتقات الكبريت لكونها معطلة للعامل المساعد.

7. طريقة كاربونات البروبيلين لإزالة CO₂

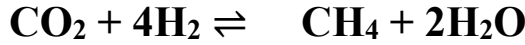
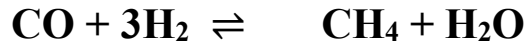
تستخدم لإزالة CO₂ من الغاز الطبيعي . ويتكون محلول الامتصاص من كاربونات البروبيلين الحاوية على نسب واطئة من الماء . يتميز النظام بمتطلباته القليلة من بخار الماء اللازمة لاستعادة CO₂ وبهذه الطريقة يمكن تقليل نسبة CO₂ في التيار الغازي الى (1-2%) .

التنقية النهائية للغاز الصناعي المستخدم في صناعة الامونيا :

قبل ان يدخل التيار الغازي المتكون من 3H₂ + N₂ الى مرحلة انتاج الامونيا، يجب إزالة بقايا CO و CO₂ لانها تسمم العامل المساعد المستخدم في مرحلة انتاج الامونيا ومن ناحية أخرى فأن وجود CO₂ في المزيج الغازي يؤدي الى تكوين كاربامات و كاربونات الامونيوم وهي مواد صلبة تتلف الضاغطات والصمامات .

أ. مرحلة تكوين الميثان :

يتم تحويل CO و CO₂ الى ميثان وتعتمد على العملية على تركيز الهيدروجين ودرجة الحرارة الواطئة لان كلا التفاعلين باعثن للحرارة :



تجري العملية بمرحلتين . الاولى عند $400\text{ }^\circ\text{C}$ بوجود أوكسيد الخارصين كعامل مساعد وهو حساس لدرجات الحرارة العالية لذلك تجرى هذه المرحلة عند $300\text{-}440\text{ }^\circ\text{C}$. اما المرحلة الثانية فتجري عند درجات حرارة اوطى بحدود $350\text{ }^\circ\text{C}$ بوجود أوكسيد النيكل فوق أوكسيد الالمنيوم كعامل مساعد.

ب. الغسل بواسطة النيتروجين السائل

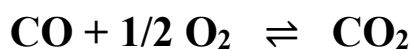
تزال بقايا CO بأمرار التيار الغازي في النيتروجين السائل. ويجب اولاً تبريد الغاز ويتم ذلك بعدة مراحل اذ يتم تبريده أولاً الى $30\text{ }^\circ\text{C}$ - بأمراره خلال مبادلات حرارية ثم يمرر الغاز خلال مبادلات حرارية من الامونيا لتبريده الى حوالي $40\text{ }^\circ\text{C}$ - ثم يمرر الغاز المبرد خلال مجففات ومن ثم تبريده الى $65\text{ }^\circ\text{C}$ - واخيراً الى $190\text{ }^\circ\text{C}$ - ثم يدخل برج الغسل من الجزء الأسفل ونحو الأعلى اذ يقابله تيار من النيتروجين المسال الذي يدخل البرج من الأعلى وهو تحت ضغط عالي .

ج. الغسل بواسطة كاربونات النحاس الامونياكية :

يتم بهذه العملية تقليل نسبة CO في المزيج الغازي الى اقل من $10\text{-}30\text{ppm}$ وتتم باستخدام بعض مركبات النحاس مثل كاربونات النحاس .

د. الأكسدة الانتقائية لأول أوكسيد الكربون :

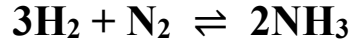
وجد ان CO يمكن اكسدته الى CO_2 فوق عامل مساعد متكون من البلاتين بدرجة $120\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ وبالرغم من سهولة هذه العملية الا انها تحتاج مرحلة تنقية إضافية لإزالة CO_2 والماء الناتجة من هذه الاكسدة



وهناك طرق أخرى لإزالة CO .

انتاج الامونيا من الغاز الطبيعي

يجري تحضير الامونيا من المزيج الغازي للهيدروجين والنيتروجين تحت تأثير ضغط بين 100-1000 atm فالضغط تأثير طردي على كل من تفاعل التوازن وسرعة التفاعل وتكثيف الامونيا



وهناك بعض العوامل تؤثر على ضغط العملية أهمها حجم العامل المساعد وعملية التدوير وعملية التجميد. ان درجات الحرارة الاوطأ تزيد من تركيز الامونيا عند حالة التوازن ولكن سرعة تفاعل تكوين الامونيا تكون واطئة مما يجعل العملية غير اقتصادية عند درجات الحرارة الأقل من 400 °C . تتراوح نسبة التحويل بين (15-30%) والتفاعل باعث للحرارة .

مفاعلات التحويل الى الامونيا :

هنالك نوعين من مفاعلات التحويل المهمة وهما chemico والأخر topso radial flow يتكون النوع الاول من مبادل حراري داخلي ومسخن كهربائي داخلي ومجرى جانبي يستخدم للسيطرة على درجة الحرارة داخل المفاعل . يمر التيار الغازي البارد بين طيات العامل المساعد ورفوف العامل المساعد لتجنب حدوث ظاهرة فوق التسخين لرفوف العامل المساعد . اما النوع الثاني فيكون ذو انسياب قطري يتميز بامكانية تعريض مقطع عريض اكبر للتيار الغازي المار به مقللاً بذلك من ظاهرة هبوط الضغط وهذا يساعد على استخدام دقائق اصغر من العامل المساعد مؤدياً بالنتيجة الى زيادة فعاليته لوحدة الحجم .

يستخدم أكسيد الحديد Fe_3O_4 في مفاعل التحويل الى الامونيا ويحضر بصهر الحديد النقي بواسطة قوس كهربائي لتكوين اكاسيد الحديد اذ يتم مزجها مع بعض العوامل المنشطة مثل البوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم او الالمنيوم ثم يسحق المزيج ويطحن الى الحجم المطلوب . في مفاعل التحويل الى الامونيا تختزل حبيبات الاكاسيد بواسطة الهيدروجين الى مكوناتها المعدنية قبل حدوث تفاعلات انتاج الامونيا .

تشغيل عمليات انتاج الامونيا operation process for NH3 production

يدخل الغاز الطبيعي الى المفاعل من طرفه العلوي وخلال الانابيب التي تتخللها مسخنات كهربائية ثم يمرر خلال العامل المساعد المتكون من الحديد النشط اذ يتكون غاز الامونيا الذي يمر بدوره بالمراحل التقليدية من تبريد وتخزين نقل .

تعتبر الامونيا من المواد الاولية الأساسية للعديد من الصناعات الكيماوية وخاصة المركبات النتروجينية مثل حامض النتريك واليوريا واملاح الامونيوم وغيرها .