١ـ **التفاعلات الأولية**: والتي تتضمن كيفية تكوين أيونات الكاربونيوم، التي تشكل الحالة الإنتقالية في تكوين النواتج الرئيسية للتكسير المحفز.

٢ـ **التفاعلات الثانوية**: والتي تتضمن حدوث بعض التحولات الكيميائية في بنية النواتج الرئيسية، مثل عمليات اعادة الترتيب Rearrangementوعمليات نزع الهيدروجين ، Dehydrogenationينتج عنها تكوين مركبات اروماتية من هيدروكاربونات غير حلقية وغيرها

٦- عمليات الحل الهيدروجيني Hydrocracking processes

يقصد بالحل الهيدروجيني هو الحل 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 ٤٢٠-٤٠٠درجة مئوية وتحت ضغط ١٣٥ ٦٥جو

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 المتكونة 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 الباعثة للحرارة عليه فأن المفاعلات المستخدمة فيها تحتاج الى تبريد بدلاً من التسخين

٧- 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 الكاديوم. وتجري هذه العملية بتسخين التيار المغذي مسبقاً ثم أمراره فوق العامل المساعد الموجود في المفاعل عند درجة حرارة ٢٣٠ ـ ١٧٥درجة مئوية وضغط ٨٤ ـ ٢٨كغم /سم.

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
الالكلة Alkylation	حامض الكبريتيك ، حامض الهيدروفلوريك
التحول الايزوميري Isomerization	كلوريد الألمنيوم
التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming	البلاتين المستند على الألومينا
الحل الحراري الحفازي Catalytic cracking	الومينا – سليكا ، الطين الصناعي ، مناخل جزيئية
الحل الهيدروجيني Hydrocracking	الأكاسيد الفلزية Ni, Mn, Co المستندة على الألومينا أو الألومينا – سليكا
البلمرة Polymerization	حامض الفوسفوريك على مسند خامل

عمليات المعالجة والتنقية

تهدف عمليات المعالجة لإزالة الشوائب غير المرغوب فيها في المنتجات البترولية أو تحويلها. فمن المعروف أن البترول الخام يحتوي على بعض الشوائب تراوح نسبتها بين ١-٤% وفقًا لنوع الخام ومصدره، وتتكون هذه الشوائب، عادة، من المركبات الكبريتية والأوكسجينية. وتبذل معامل تكرير البترول جهودًا كبيرة لتنقية المنتجات البترولية من الشوائب، قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تآكل الأجهزة وتلوث الهواء، والوفاء باحتياجات الاستهلاك المحلي، وللتغلب على المنافسة في مجال التصدير. عموما فان المنتجات البترولية الناتجة من عمليات التقطير والتكسير تحتوي على الأولفينات ومركبات كبريتية وأكسجينية، وهي تسبب عدم ثبات المنتجات، وكذلك تكوين رواسب كربونية داخل محركات الاحتراق، وتعطي للمنتجات ألوانًا وروائح غير مرغوب فيها.

اذن عمليات التنقية هي العمليات النهائية للمنتجات البترولية، وهي إما كيميائية أو فيزيائية، والكيماويات المستخدمة في عمليات التنقية كثيرة، منها محلول الصودا الكاوية الذي يستخدم في تنقية البنزين من كبريتيد الهيدروجين ومركبات المركبتان، وحامض الكبريتيك المركّز الذي يستخدم في تنقية الكيروسين من المواد الكبريتية والاروماتية التي تسبب تصاعد الدخان الأسود، كذلك يستخدم غاز الهيدروجين في إزالة عديد من الشوائب.

اولا . إزالة كبريتيد الهيدروجين

الغازات والمقطرات الخفيفة "الغازات البترولية والمسالة والبنزين والكيروسين" غالبًا ما تحتوي على كبريتيد الهيدروجين، وهو موجود أساسًا في البترول الخام أو تكتون من تحلل المركبات الكبريتية خلال العمليات المختلفة. وهو غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهة، وكذلك تحوله بسهولة إلى كبريت؛ مما يسبب تآكلاً في الآلات والمعدات. وهناك طريقتان لإزالة H_2S حسب نسبته.

١ـ إذا كانت النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا الكاوية.

$$2Na\,OH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O$$

٢ـ أما إذا كانت النسبة عالية فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز كبريتيد الهيدروجين، وبعد ذلك يستخدم السائل مرة أخرى بعد التخلص من الغاز، ويوجد لذلك طريقتان تقليديتان.

أـ طريقة "شل فوسفات"، وفيها يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

$$K_3PO_4 + H_2S \rightarrow K_2HPO_4 + KHS$$

فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

ب- الطريقة الثانية فتتم باستخدام الأمينات العضوية مثل أحادي الإثيانول أمين أو ثنائي الإيثانول أمين

$$NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \rightarrow CH2CH_2OHNH_3HS.$$

$$NH(CH_2CH_2OH)_2 + H_2S \rightarrow (CH_2CH_2OH)_2NH_2HS.$$

ثانيا: إزالة مركبات المركبتان

المركبتانات الموجودة في المنتجات البترولية غير مرغوب فيها؛ نظرًا لرائحتها الكريهة، فتعالج هذه المنتجات للتخلص منها أو تحويلها إلى مركبات أقل ضررًا أو مقبولة. والمركبتانات الموجودة في المنتجات التي تغلي حتى أقل من ١٠٠ م، يمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية التي تكون مركبات مذابة في الصودا الكاوية.

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

أما المركبتانات الثقيلة الموجودة في المقطرات العالية التي تغلي أعلى من ١٠٠ م، فهي لا تذوب في الصودا الكاوية.

عملية التحلية: Sweetening "طريقة Doctor treatment

تحول فيها المركبتانات الضارة إلى ثنائي الكبريتيد الأقل ضررًا أو المقبولة والمسموح بوجودها في المنتجات. فبالرغم من أن الكبريت لم تتم إزالته، إلا أن المنتج خضع لعملية تحلية بتحويل المركبتان إلى ثنائي الكبريتيد. وذلك باستخدام محلول الصودا الكاوية مع أكسيد الرصاص وبإضافة كمية محسوبة بعناية من الكبريت

$$2NaOH + PbO(litharge) \rightarrow Na_2PbO_2 + H_2O$$

أكسيد الرصاص بلومبات الصوديوم

$$RSH + Na_2PbO_2 \rightarrow 2NaOH + Pb(SR)2$$

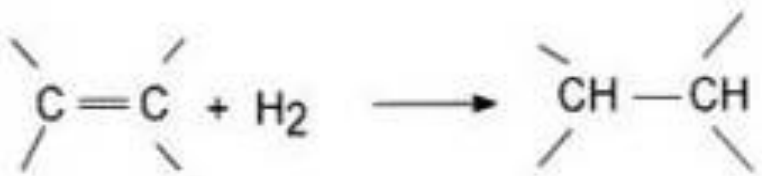
مركبتايد الرصاص

$$Pb(SR)_2 + S \rightarrow PbS + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R$$

راسب الكبريتيد ثنائي الكبريتيد الذائب

٣- التنقية بالهيدروجين

تطورت في السنوات الأخيرة عملية تنقية المنتجات البترولية بواسطة الهيدروجين تطورًا كبيرًا، وذلك مع توافر غاز الهيدروجين بوصفه منتجًا ثانويّا رخيصًا ناتجًا من عمليات الإصلاح الحفزي، حيث إن الغاز الناتج من هذه العمليات يحتوي على ٨٠% هيدروجين. ولذلك نجد أن عمليات التكسير والإصلاح والمعالجة تتم في وجود الهيدروجين، وتنقسم العمليات المستخدم فيها الهيدروجين إلى التكسير بالهيدروجين وتنقية بالهيدروجين. وتستخدم التنقية بالهيدروجين الآن تجاريًّا على نطاق واسع، نظرًا لأنها عملية متعددة الوظائف، فهي تزيل المواد الكبريتية المحدثة للتآكل بتحويلها إلى كبريتيد هيدروجين، بالإضافة إلى ذلك عملية التنقية بالهيدروجين تؤدي إلى إزالة المواد النتروجينية والأكسجينية والهالوجينية. كذلك إزالة الشوائب المعدنية الموجودة في الزيت، كما يتم تشبع الأوليفيات؛ مما يؤدي إلى ثبات المنتجات.



أ. الهدرجة مع إزالة الكبريت

(1) للمركتبانات

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

(2) للكبريتيد

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

(3) للثيوفين

ب. الهدرجة مع إزالة النتروجين

(1) للبيرول

(2) للبيريدين

ج. الهدرجة مع إزالة الأكسجين

(1) للفينول

(2) لفوق الأكاسيد

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

د. الهدرجة مع إزالة الهالوجين

للكلوريد

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

هـ. تشبع الأوليفينات

$$C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_2H_{12}$$

بنتين بنتان

Protect pdf from copying with Online-PDF-No-Copy.com