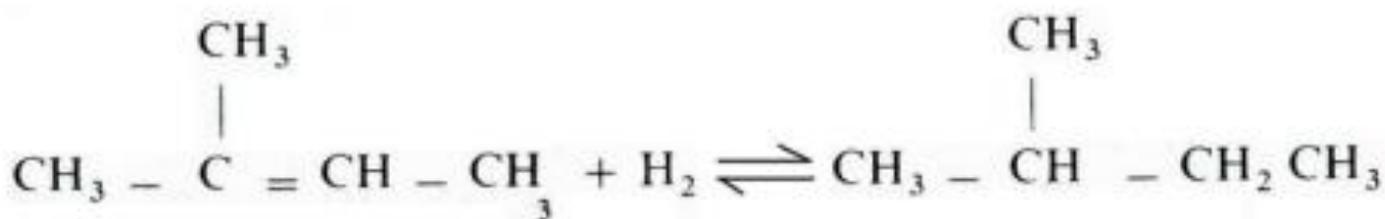
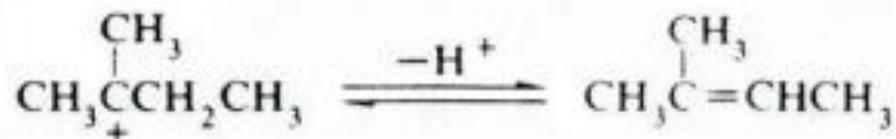
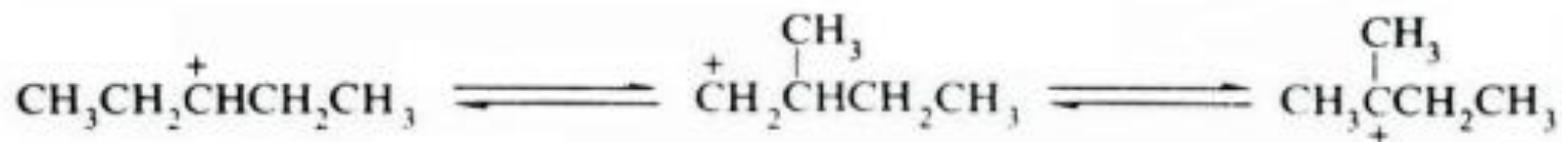
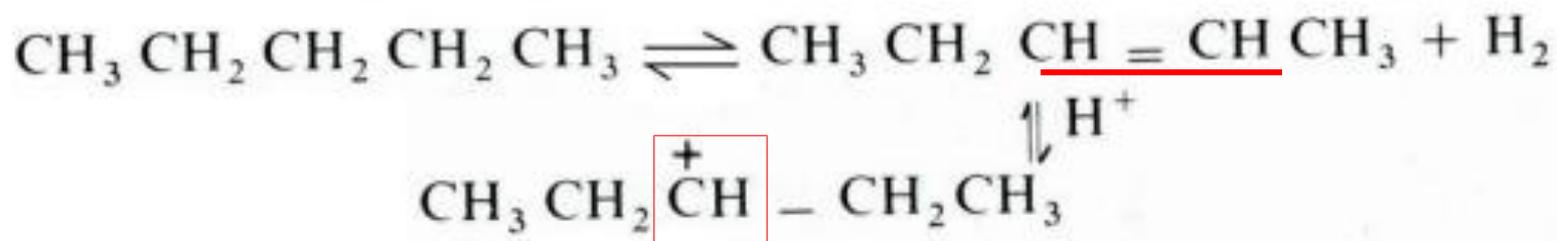




محاضرات كيمياء النفط والبتروكيماويات

المرحلة الثالثة
٢٠٢١-٢٠٢٢

ميكانيكية التحول الأيزومري للألكانات:



٤- عمليات الحل الحراري Thermal cracking processes

وهي العمليات التي بواسطتها يتم تحويل اجزاء من النفط الخام الى الكازولين، حيث يحتوي النفط الخام على مايقارب ١٨% من الكازولين ولطلب المتزايد على الكازولين تم اتباع عمليات متنوعة ولعل أهم هذه العمليات هي الحل الحراري حيث اصبحت في الوقت الحاضر نسبة الكازولين في النفط الخام أكثر من ٥٠%. لقد طورت في الآونة 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 الآونة الاخيرة قد حلت عمليات الحل الحراري الحفازي محل عمليات الحل الحراري التقليدية.

تجري عمليات الحل الحراري على النطاق الصناعي عند درجات حرارية تتراوح بين ٥٦٥-٤٥٠ درجة مئوية وضغط ٧٠ عندما يُراد إنتاج الكازولين بالدرجة الأولى. تتضمن تفاعلات الحل الحراري على تفاعلات كسر آصرة كاربون-كاربون وعلى تفاعلات الإزالة الهيدروجينية Dehydrogenation و تفاعلات تكوين الحلقات Cyclization والبلمرة Polymerization الانشطار Cleavage والبلمرة من أهم هذه التفاعلات أما بقية التفاعلات فتحدث بنسبة محدودة.

ميكانيكية التكسير الحراري للإيثان تتضمن هذه العملية الخطوات الآتية:

مرحلة البدء Initiation step

وتتضمن الانشطار المتجانس للأصرة المفردة في الايثان لتنتج جذور مثيل حرة



انتزاع ذرة هيدروجين من جزيئة ايثان اخرى بواسطة جذر المثيل لتكوين جذر الاثيل وغاز الميثان



خطوات النمو Propagation steps

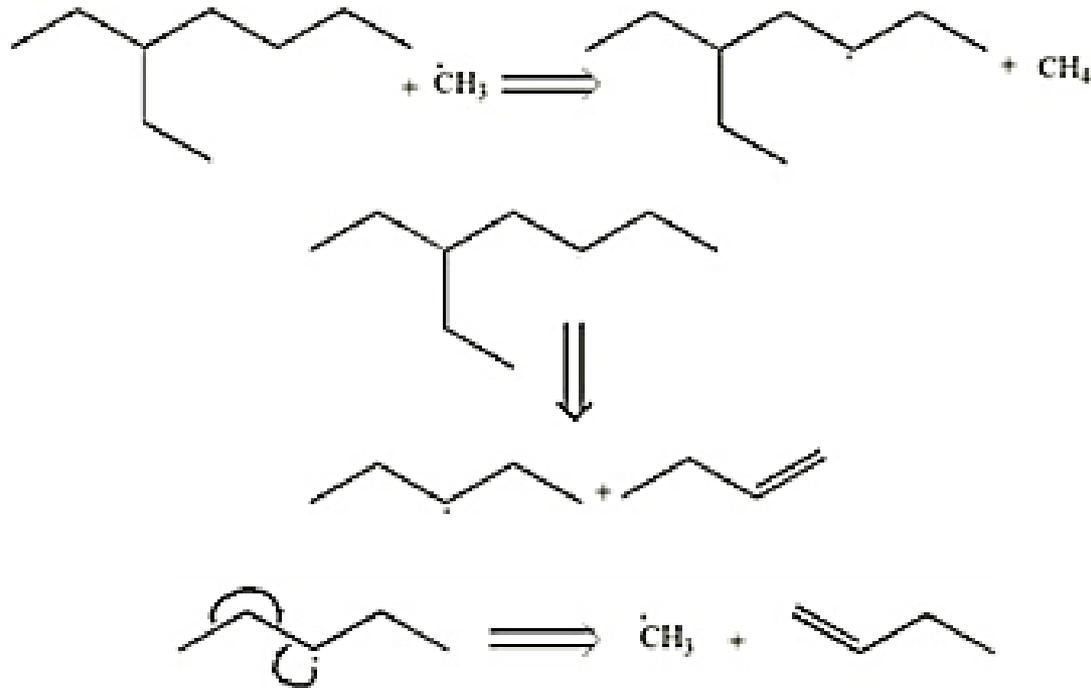


خطوة الانتهاء Termination step



إن الألكانات المتفرعة Branched chain alkane تكون أكثر عرضة وسهولة للحل الحراري بسبب وجود ذرة هيدروجين ثالثة والتي يسهل اقتناصها من قبل جذور حرة أخرى موجودة في النظام مثل الجذور المثيلية والاثيلية ثم تعاني الجذور الحرة الثالثة الناتجة إنشطار بيتا لتكوين الكينات وجذور حرة جديدة كما في الالكانات الأعتيادية .

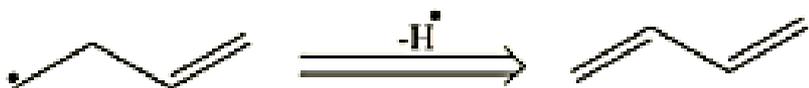
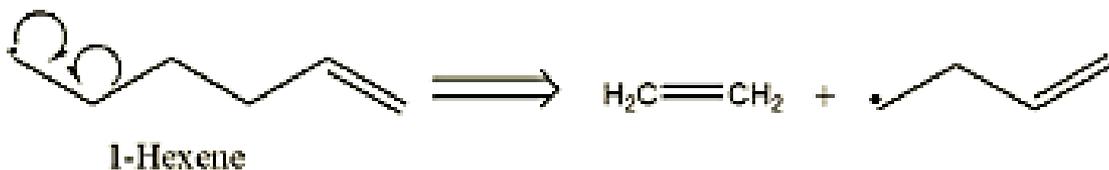
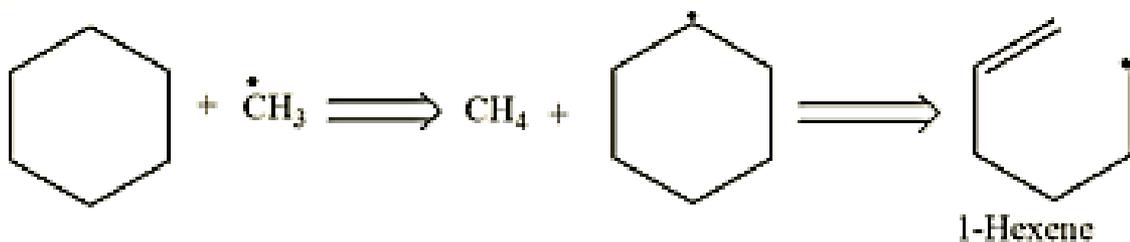
ميكانيكية تفاعلات عملية التكمير الحراري للألكانات المتفرعة:



أما الألكانات الحلقية فأنها تعاني من تفاعلات الحل الحراري أسوأً بالالكانات الأعتيادية غير

ان نواتج الانشطار قد تختلف قليلا

ميكانيكية تفاعلات عملية التكسير الحراري للالكانات الحلقية:



يلاحظ الحصول على البيوتادايين كنتاج رئيسي. في حين أن الهيدروكربونات الاروماتية فأنها تبدي مقاومة عالية تجاه تفاعلات الحل الحراري وأن تفاعلات الحل الحراري في مثل هذه المركبات تقتصر فقط على السلسلة أو المجموعة الهيدروكربونية المرتبطة بالحلقة الاروماتية كمجموعة معوضة

٥- عمليات الحل الحراري الحفازي Catalytic Thermal Cracking Processes

الغرض من عمليات الحل الحراري هو :

أ- زيادة حصة الكازولين، وذلك بتحويل جزء من زيت الوقود الثقيل، وجزء زيت الغاز، الى كازولين.

ب- إنتاج كازولين محسن ذو مواصفات مضادة للقرقة وعدد أوكتاني عالي أعلى بكثير من عدد أوكتان كازولين المستقر مباشرة من التقطير التجزيئي للنفط الخام، وهذا هو الفرق بينها وبين عمليات الحل الحراري الاعتيادية.

ج- الحصول على بتروكيميائيات هامة مثل البروبين والبيوتين كنواتج جانبية، والتي تشكل المادة الخام للعديد من المواد الصناعية، بجانب الحصول على كميات هائلة من الغازات الهيدروكربونية الأخرى

يوجد حالياً نوعان من عمليات الحل الحراري الحفازي مستخدمة على النطاق الصناعي وهي:

أ- العمليات ذات الطبقة المسالة **Fluid-bed**

ب- العمليات ذات الطبقة المتحركة **Moving-bed**

وتغطي هاتان العمليتان حوالي **85 %** من مجموع عمليات الحل الحراري الحفازي. يستخدم في عمليات الحل الحراري الحفازي درجة حرارة **460-520م°** وهناك نوعان من العوامل المساعدة وهي

١- **الطبيعية:** وهي عبارة عن أنواع من الطين الطبيعي **Natural Clay** والتي تتكون عادة من السليكا ٨٧,٥% والألومينا 12% إضافة الى كميات قليلة من مواد أخرى

٢- الصناعية: يتم صنعها 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 رابطة Binders تحتوي مادة التغذية على خليط معقدٍ للغاية من المكونات الكيميائية، يمكن حصر وصف ميكانيكية التكسير المحفز، بوصف التفاعلات الرئيسية والتي ينتج عنها نقصان في الوزن الجزيئي لمكون من مكونات مادة التغذية. تنقسم ميكانيكية التكسير المحفز الى شقين