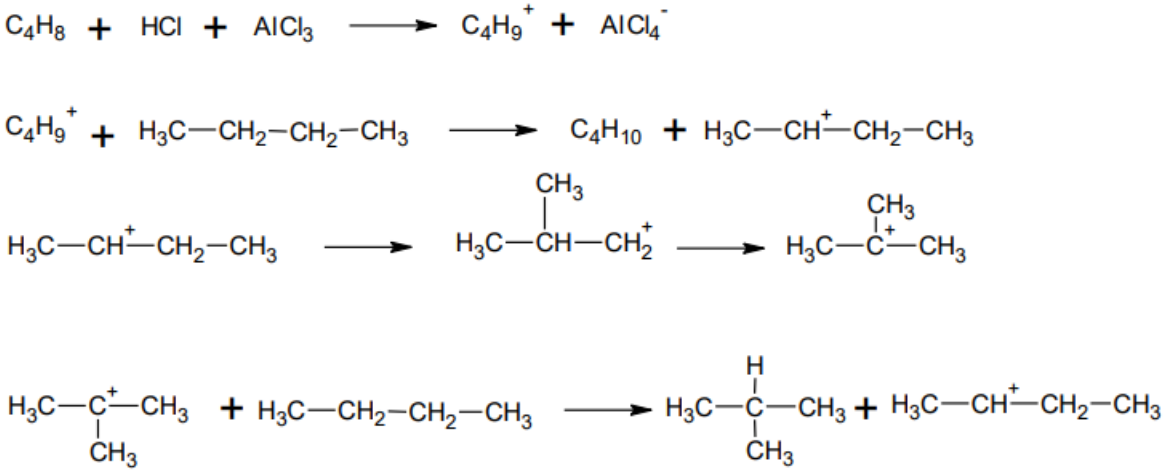
محاضرات
كيمياء النفط والبتروكيماويات

المرحلة الثالثة

2. التحويل الايزوميري الحفازي Catalytic isomerization :

ان اهم تطبيق لهذه العملية هو تحويل البيوتان الاعتيادي الى الايزوبيوتان المادة الاساسية المستخدمة في عملية الالكلة السابقة الذكر وتجري عملية التحول الايزوميري بواسطة التماس بين البيوتان الاعتيادي و كلوريد الالمنيوم اما في الحالة الغازية عندما يكون كلوريد الالمنيوم بطوره الصلب كالبوكسايت او ان يجري التفاعل في الطور السائل تحت ضغط وذلك عندما يكون كلوريد الالمينوم المستعمل في حالة سائلة و بشكل عامل مساعد معقد وعند درجات حرارية تتراوح بين 80 - 150 م°.



يلاحظ من التفاعلات السابقة أن ايونات الكاربونيوم يعاد تكوينها باستمرار عليه تحتاج هذه العملية فقط الى كميات قليلة من الالكين ، ويحتاج هذا التفاعل أيضاً الى كميات قليلة من كلوريد الهيدروجين الذي

يسلك كعامل مساعد مشارك Cocatalyst وقد يضاف هذا الجزء باستمرار في مثل هذه العمليات او قد يتكون في العملية نفسها من تفاعل كلوريد الالمنيوم مع الكميات القليلة من الماء الموجودة في النظام .

3. التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming :

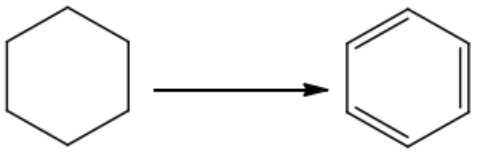
تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الطبيعي و النفثا وذلك بزيادة العدد الاكتاني للمشتقات التي لها نفس مدى غليان الكازولين و تستخدم ايضا في الصناعات البتروكيمياوية لانتاج الهيدروكربونات الاروماتية , وتعتبر هذه العملية حاليا من العمليات الاساسية في تصفية النفط حيث يبلغ العدد الاكتاني للنواتج المستحصل عليها بهذه الطريقة اكثر من 90 وتتم هذه العملية عند درجات حرارية مرتفعة تتراوح بين 450 – 550 م° و تحت ضغط 10 - 50 جو و بوجود الهيدروجين .

يحتاج في مثل هذه العمليات الى زوج من المفاعلات بحيث عندما يكون احدهما في مرحلة العمل ويكون المفاعل الاخر في مرحلة التنشيط لتجديد فعالية العامل المساعد اي التخلص من الكوك المترسب على سطح حبيبات العامل المساعد حيث يتم حرق الكوك المترسب بحذر شديد لتجنب تحطيم العامل المساعد ويتم ذلك بأمرار تيار مسخن يتكون من غاز خامل ونسب محدودة من الهواء وتعتمد كمية الكوك المترسب على مستوى العدد الاوكتاني المطلوب حيث يعتمد على تركيز الهدروجين في التيار المتداور.

يحدث في هذه العملية العديد من التفاعلات الكيمياوية المعقدة ومن هذه التفاعلات هي :

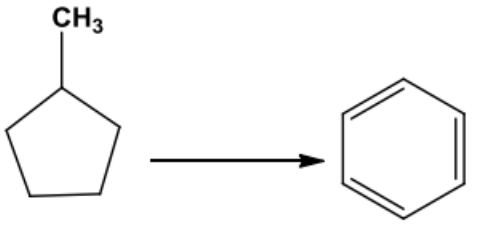
a) الإزالة الهيدروجينية للنفثينيات Naphthene De

مثل تحول الهكسان الحلقي الى البنزين



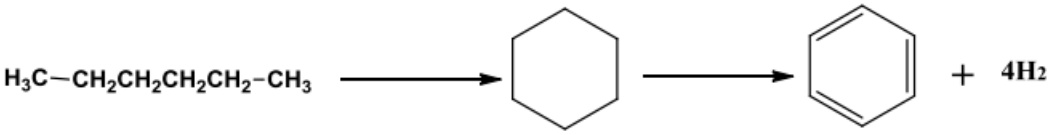
b) الإزالة الهيدروجينية المصحوبة بالتحول الآيزوميري للنفثينات Naphthene Dehydroisomerisation

كما في التفاعل الآتي:



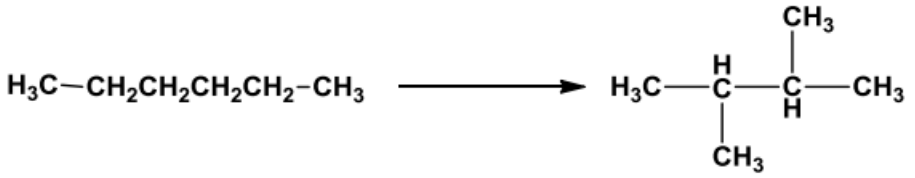
c) الإزالة الهيدروجينية وتكوين الحلقات من المشتقات البرافينية Parafine Dehydrocyclisation

مثل تحول الهكسان الى البنزين



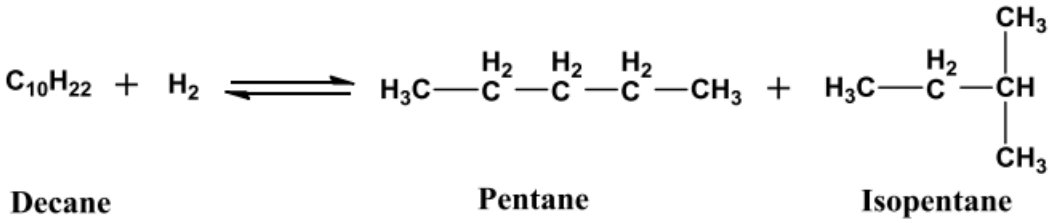
d) التحول الآيزوميري للبرافينات Parafine Isomerisation

مثل تحول الهكسان الأعتيادي الى داي مثيل بيوتان



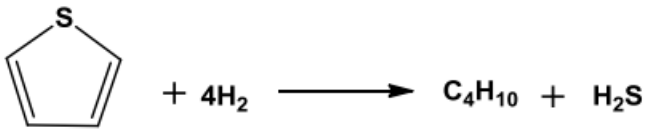
e) الحل الحراري الهيدروجيني للبرافينات Parafine Hydrocracking

كما في التفاعل التالي:



f) الإزالة الكبريتية المهدرجة Hydrodesuiphurisation

مثل :



Thiophene

تعتبر التفاعلات a,b and d هي المتغلبة أما بقية التفاعلات فيزداد أحتمال حدوثها عند الدرجات الحرارية المرتفعة . وفي هذه العملية يجب تجنب حدوث تفاعلات الحل الحراري الهيدروجيني لانها تؤدي الى تكوين المزيد من الكوك المترسب لأن هذه التفاعلات تقلل من نسب النواتج السائلة المرغوب فيها .

4. عمليات الحل الحراري: Thermal Cracking Processes

وهي العمليات التي بواسطتها يتم تحويل اجزاء من النفط الخام الى الكازولين ، حيث يحتوي النفط الخام مايقارب 18% من الكازولين وللطلب المتزايد للكازولين تم أتباع عمليات متنوعه ولعل أهم هذه العمليات هي الحل الحراري حيث اصبحت في الوقت الحاضر نسبة الكازولين في النفط الخام أكثر من 50%.

لقد طورت في الأونه الاخيرة العديد من عمليات الحل الحراري ولعل من أكثر هذه العمليات شهرة هي العملية المعروفة باسم "Tube and Tank Process" ، وعلى الرغم من إستخدام علميات الحل الحراري في العديد من المصافي الصغيرة غير أنه في الآونه الاخيرة قد حلت عمليات الحل الحراري الحفازي محل عمليات الحل الحراري التقليدية.

تبدأ تفاعلات الحل الحراري للنفط الخام عند درجات حرارية أوطأ بقليل من 370 درجة مئوية غير ان سرعة تفاعلات الحل الحراري عند هذه الدرجة واطئة نسبياً ولايمكن أستغلالها صناعياً وعليه تجري عمليات الحل الحراري على النطاق الصناعي عند درجات حرارية تتراوح بين 450-565 درجة مئوية عندما يُراد أنتاج الكازولين بالدرجة الأولى .

تتضمن تفاعلات الحل الحراري على تفاعلات كسر آصرة كاربون-كاربون وعلى تفاعلات الإزالة الهيدروجينيه Dehydrogenation والبلمرة Polymerisation وتكوين الحلقات Cyclisation ، وتُعد تفاعلات الأنشطار Clevage والبلمرة من أهم هذه التفاعلات أما بقية التفاعلات فتحدث بنسبة محدودة .

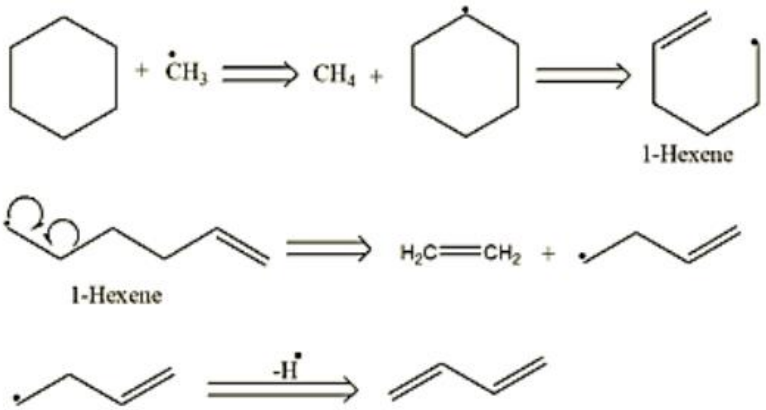
إن الألكانات المتفرعه Branched chain alkane تكون أكثر عرضة وسهولة للحل الحراري بسبب وجود ذرة هيدروجين ثالثية والتي يسهل اقتناصها من قبل جذور حرة أخرى موجودة في النظام مثل الجذور المثيلية والاثيلية ثم تعاني الجذور الحرة الثالثية الناتجة إنشطار بيتا لتكوين الكينات وجذور حرة جديدة كما في الالكانات الأعتيادية.

أما الألكانات الحلقية فأنها تعاني من تفاعلات الحل الحراري أسوة بالالكانات الأعتيادية غير ان نواتج الانشطار قد تختلف قليلاً . في حين أن الهيدروكاربونات الاروماتية فأنها تبدي مقاومة عالية تجاه تفاعلات الحل الحراري وأن تفاعلات الحل الحراري في مثل هذه المركبات تقتصر فقط على السلسلة أو المجموعة الهيدروكاربونية المرتبطة بالحلقة الاروماتية كمجموعة معوضة .

** ميكانيكية الحل الحراري للهيدروكاربونات المستقيمة والمتفرعة ذكرت في المحاضرة

أما الألكانات الحلقية فأنها تعاني من تفاعلات الحل الحراري أسوةً بالالكانات الأعتيادية غير ان نواتج الانشطار قد تختلف قليلا

ميكانيكية تفاعلات عملية التكسير الحراري للالكانات الحلقية:



يلاحظ الحصول على البيوتادايين كناتج رئيسي

5. عمليات الحل الحراري الحفازي: Catalytic Thermal Cracking Processes

الغرض منها هو أنتاج كازولين محسن ذو مواصفات مضادة للقرقعة وعدد أوكتاني عالي وهذا هو الفرق بينها وبين عمليات الحل الحراري الأعتيادية.

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

A. العمليات ذات الطبقة المسالة Fluid-bed
B. العمليات ذات الطبقة المتحركة Moving-bed

وتغطي هاتان العمليتان حوالي 85% من مجموع عمليات الحل الحراري الحفازي .

يستخدم في عمليات الحل الحراري الحفازي نوعان من العوامل المساعدة وهي :

A. الطبيعية : وهي عبارة عن أنواع من الطين الطبيعي Natural Clay والتي تتكون عادة من السليكا 87.5% والألومينا 12% أضافة الى كميات قليلة من مواد أخرى.
B. الصناعية : يتم صناعتها 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 معقد للغاية من المكوّنات الكيميائية، يمكن حصر وصف ميكانيكية التكسير المحفز، بوصف التفاعلات الرئيسية والتي ينتج عنها نقصان في الوزن الجزيئ لمكوّن من مكوّنات مادة التغذية. تنقسم ميكانيكية التكسير المحفز الى شقين:

(أ) التفاعلات الأولية، والتي تتضمن كيفية تكوين أيونات الكربونيوم، التي تشكل الحالة الإنتقالية في تكوين النواتج الرئيسية للتكسير المحفز.

(ب) التفاعلات الثانوية، والتي تتضمن حدوث بعض التحولات الكيميائية في بنية النواتج الرئيسية، مثل عمليات إعادة ترتيب ((Rearrangement، وعملية نزع هيدروجين (Dehydrogenation))، ينتج عنها تكوين مركبات أروماتية من هيدروكربونات غير حلقية...الخ.

**** ميكانيكية الحل الحراري الحفازي ذكرت في المحاضرة**

6. عمليات الحل الهيدروجيني: Hydrocracking Processes

يقصد بالحل الهيدروجيني بالحل 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 340-420 درجة مئوية وتحت ضغط 65-135 جو.

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 المتكونه 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 الباعثه للحرارة عليه فأن المفاعلات المستخدمة فيها تحتاج الى تبريد بدلاً من التسخين.

7. 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 الكادميوم .

وتجري هذه العملية بتسخين التيار المغذي مسبقاً ثم أمراره فوق العامل المساعد الموجود في المفاعل عند درجة حرارة 175- 230 درجة مئوية وضغط 28- 84 كغم /سم^2 .

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