المحاضرة الرابعة :

2.**العمليات الكيميائيه (التحويل conversion):** مهم العمليات الكيمياويه هي عمليات تحويليه وتجري تحت تاثير الحراره والضغط او بالعوامل المساعده والغرض منها زيادة كمية المشتقات النفطيه المطلوبه او الكثيرة الاستخدام مثل وقود السيارات وتحسين نوعيته وتشمل هذه العمليات التحويليه مايأتي :-

أ.**التكسير الحراري thermal cracking:** تعتبر من الطرق القديمه حيث استخدمت لاول مره عام 1913 لانتاج المشتقات المطلوبه بصوره تجاريه وتتخلص بتعريض اجزاء معينه من الزيت الخام (زيت الغاز الثقيل) الى درجات حراره عاليه وتحت ضغوط مرتفعه وبدون وجود عامل مساعد حيث تحدث عملية تكسر الجزيئات الكبيره الى جزيئات اصغر وبذلك يمكن الحصول على منتجات خفيفه من الخامات الثقيله والمثال ادناه يوضح عملية تكسير بارافين ذو وزن جزيئي عالي الى بارافينات باوزان جزيئيه واطئه ومنها تتكون الاوليفينات (يجري التفاعل سريعا وبميكانيكيه الجذور الحره)

$C_{24}H_{50} \longrightarrow C_{12}H_{26}+C_{12}H_{24}$ غير مشبع اولفين

$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_6H_{14}+C_6H_{12}$

$C_6H_{14} \longrightarrow C_3H_8+C_3H_6$

ب.**عمليات التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازي) مهم:** استخدمت هذه الطريقه لاول مره تجاريا عام1936. فهذه الطريقه تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضله على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقا فبواسطة هذه الطريقه نحصل على بنزين ذو نوعيه افضل وبدون الحاجه الى ضغط عالي حيث يستخدم عامل مساعد مناسب والذي يكون دوره فقط تسريع التفاعل من دون الاشتراك فيه هناك نوعان من التكسير بالعامل المساعد الاولى يستخدم فيها العامل المساعد فقط اما الثانيه فيستخدم العامل المساعد بوجود الهيدروجين وتسمى الاولى بالتكسير الحراري الغازي اما الثانيه فتسمى التكسير الهيدروجيني hydro cracking حيث تستخدم هذه الطريقه 1- لهدرجة المركبات الغير مشبعه وكذلك2- تحويل المركبات الحاويه على كبريت ونتروجين الى مركبات مفيده وطرد غازات $H_2S$ والامونيا س/ ما فائدة

استخدام التكسير الحراري الهيدروجيني ؟ ج/ الاجابة النقطتين اعلاه . واهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطريقه هو نوع من الومينا سيليكات المخلفه (الزيولايت)المكون من 12%الومينا و88% سليكا وهناك ثلاث انواع من العوامل المساعدة هي:- الانواع مهم

**العامل المساعد الثابت : مهم** حيث يوضع العامل المساعد على شكل رفوف في عمود التجزئه الا ان تنتهي فعاليته حيث يفقد فعاليته بمرورالزمن فيغطي العامل المساعد بطبقة الكاربون (الفحم النفطي او فحم الكوك)وللتخلص من الفحم يمرر تيار من الهواء الحار فيتحول الى غاز ثنائي اوكسيد الكاربون وبذلك يتم تنشيط العامل المساعد .

**العامل المساعد المتحرك:مهم** ويكون العامل المساعد على شكل كرات تسقط الى داخل المفاعل وللتخلص منه يسحب من الاسفل ويسقط عامل مساعد اخر

**العامل المساعد المسال:مهم** وهو النوع الاكثر شيوعا واستعمالا وفيها يكون العامل المساعد المستخدم مسحوقا دقيقا يشبه السائل عند تعرضه لتيار هواء ويفقد العامل المساعد تاثيره بسبب تراكم الفحم عليه وتسمى هذه الضاهره (تسمم العامل المساعد) ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وامرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة اخرى .س/ عدد انواع العوامل المساعدة في عملية التكسير الحفازي وايهم افضل ولماذا ؟ ج: يعدد العوامل اعلاه مع شرح العامل المسال شرحا مفصلا

س/ ما فوائد استخدام العامل المساعد ؟مهم

ج/ استخدام العامل المساعد في عمليات التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل ولكن لتحسين خواص المنتج ايضا ويقلل من تكوين الهيدرو كاربونات عديمة الفائده وتكوين بنزين ذو جوده عاليه من خلال تكوين بارفينات متفرعه ومركبات اروماتيه لتحسين العدد الاوكتاني.

من المواد الاوليه المستخدمه في هذا التفاعل زيت الغاز وبعض الاجزاء الثقيله المختلفه من عمليات التقطير الاوليه للبترول خام ان الكازولين الناتج يحتوي على تراكيب بنسبة عاليه من الايزوبارافينات النافثينات والمركبات الاروماتيه

البسيطه.وبالتالي يكون له عدد اوكتاني عالي مقارنة مع نواتج التكسير الحراري التي تشتمل بشكل اساسي على الاوليفينات.

مقارنه بين التكسير الخراري والتكسير الحراري بالعامل المساعد (الغازي)مهم

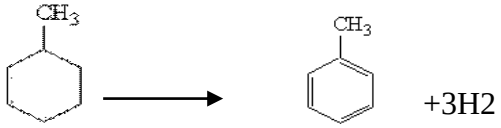
| التكسير الحراري | التكسير بالعامل المساعد |
|---|---|
| 1.يتم التكسير باستخدام الحراره العاليه بدون عامل مساعد | 1.يتم التكسير باستخدام الحراره المنخفظة بوجود العامل المساعد |
| 2.يتم في الطور السائل والطور الغازي | 2.يتم في الطور السائل فقط |
| 3.لايستخدم على نطاق انتاجي كبير لانه يحتاج الى معدات مكلفه | 3.يستخدم على نطاق انتاجي كبير |
| 4.البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك | 4.البنزين الناتج يحتوي على كميه اقل من الاوليفينات والكوك |
| 5.تستخدم ضغوط عاليه | 5.تستخدم ضغوط منخفظة |

**ج) عملية التحول التركيبي الحفازي (التهذيب ، إعادة التشكيل ) مهم**

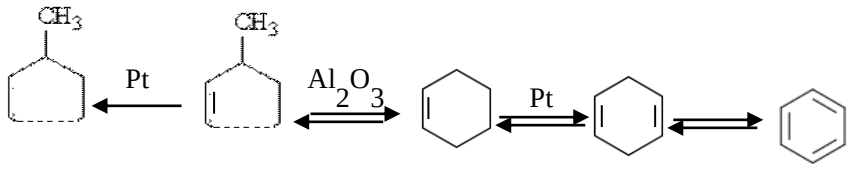
تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير الخام والنافثا الثقيلة التي تحتوي على نسبة عالية من النافثينات وبالتالي الحصول على نواتج ذات عدد أوكتان أكثر من (90 )وبذلك يمكن الإستغناء عن إضافة رابع أثيلات الرصاص المسببة للتلوث البيئي .

تجري هذه العملية بتفاعل المواد الأولية في حالتها التجارية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والإزالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الألومينا حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والإزالة الهيدروجينية ، أما الحامضي فهو الألومينا والمسبب لعملية التحول الأيزوميري ، إن المادة الأولية للعملية تعاني من التفاعلات الرئيسية التالية :- مهم

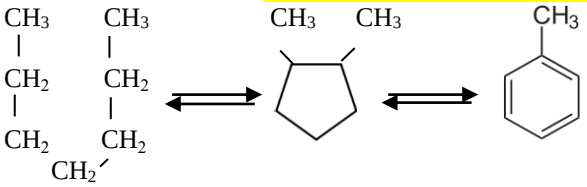
**1.إزالة الهيدروجين للنافثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين**



2.**تفاعلات أيزوميرية للالكانات الحلقية** : حيث تشتمل الخطوط الأولى من التفاعل على إزالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل إزالة هيدروجين لتكوين المركب الأروماتي المقابل




3.**تحويل البارافينات إلى مركبات أروماتية** : حيث تتحول البارافينات المناسبة بواسطة التفاعل الأيزوميري إلى حلقة سايكلوبنتان بتأثير الألومينا




من الملاحظ بأن الخطوة الأخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات إزالة هيدروجين ، تفاعل أيزوميري وأخيراً إزالة هيدروجين كما في التفاعل السابق .

يقتصر التفاعل فقط على $C_5$,$C_6$ إذ إن عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطئاً .

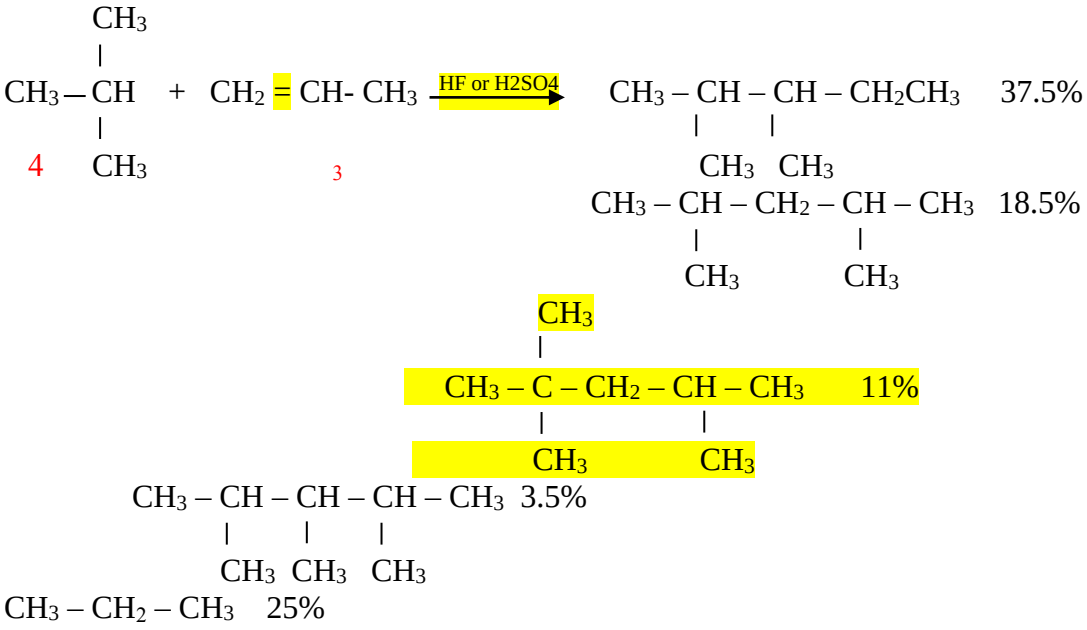
ان إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضرورياً لمنع تكون المادة الكاربونيه ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته ، كما وإن جزءً من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه إلى المفاعل لغرض السيطرة على سرعة التفاعل ونسبة إزالة الهيدروجين .

إن الكازولين الناتج يكون ذا عدد أوكتان عالي وبذلك يستغنى عن إستخدام رابع أثيلات الرصاص إحدى مسببات التلوث لبيئي ويسمى بالكازولين الغير مرصرص.

**د) عملية الألكله الحفازية مهم يرجع الى العمليات التحويلية**

وهي تشتمل على إنتاج مشتقات وقوديه سائله ذات عدد أوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية مثل عمليات التكسير الحراري الحفازي ، في هذه

العملية تتم إضافة مركب بارافيني إلى أخر أولفيني بوجود عامل مساعد ، وبالتحديد تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أولفيني




من الملاحظ بأن المزيج الناتج يحتوي على نسبة عالية نسبياً من الأيزوبارافينات التي يكون لها عدد أوكتان مرتفع ، وهو يساوي 90 لهذا المزيج .

**هـ) عمليات التحول الأيزوميري الحفازي مهم**

لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الإعتيادي إلى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الألكله ، علماً بأن المركبات الأعلى من البيوتان الإعتيادي تعطي نواتج ثانوية غير مرغوب فيها مثل القطران ، يتم إستخدام كلوريد الألمنيوم المنشط بواسطة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد

$$AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons [AlCl_4]^- H^+$$

عامل مساعد ومشارك

**و) عمليات البلمره الحفازيه**

تستخدم هذه العملية في الصناعة البترولية لتحضير بعض مكونات الكازولين .

$$CH_2\ CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2{-}CH_2-)_n$$

دايمر　　بوليمر

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 \longrightarrow -(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2)_n-$$

دايمر　　بوليمر