

((الفصل الثاني))

معالجة النفط الخام واعداده للتكرير

يُصاحَب البترول اثناء استخراجه من البئر النفطي غازات واملاح ومياه وشوائب ميكانيكية (رمال وطين) لذي يجب فصل هذه الاشياء جزئيا في الحقل وكلها بعد ذلك في وحدات التكرير ومن اهم المعالجات التي تجري على النفط الخام ما يلي :

1. طرد الغازات وتثبيت البترول في الحقول :

إن الغاز الذي يصاحَب البترول اثناء استخراجه من البئر يجب فصله عن البترول ويتم هذا الفصل في حقول البترول في اجهزة خاصة تسمى (مصادد) وذلك بواسطة خفض سرعة جريان مزيج البترول الغاز . وللمحافظة على محتوى البترول من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة والتي قد تتبخر اثناء تخزينها لذلك يجب تثبيت البترول في الحقول من خلال امراره خلال مكثف فاصل الغاز gas separator حيث يفصل الغاز وينقل إلى وحدات تنقية الغاز بينما يوجه البترول المثبت إلى مصانع التكرير .

2. نزع الماء والاملاح من البترول

إن الماء والشوائب الميكانيكية (الاملاح والرمل والطين) تصاحَب البترول دائما اثناء استخراجه ويفصل الماء من البترول في بعض الاحوال بسهولة نسبية ولكنه يكون مستحلبات ثابتة مع البترول في البعض الآخر . ويجب ان يخضع البترول الذي يكون بشكل مستحلب لمعالجة خاصة معقدة نسبيا للتخلص من الماء والشوائب الميكانيكية . ويؤدي بقاء الشوائب الميكانيكية في المتبقيات البترولية بعد التقطير إلى خفض جودة هذه المتبقيات . ومن الاملاح الموجودة في المستحلبات البترولية هي

املاح المغنسيوم والصوديوم وعلى شكل كلوريدات (NaCl , MgCl_2) وعند تحليل هذه الاملاح مائيا ينتج حامض HCl والذي يؤدي إلى تآكل المعدات والاجهزة.

3. المستحلبات البترولية

هناك نوعان من المستحلبات البترولية هما (الماء في البترول) ويسمى Hydrophobic (والبترول في الماء) ويسمى Hydrophilic والنوع الأول هو الأكثر شيوعا من الثاني .

في النوع الاول يوجد الماء في البترول بشكل قطرات متناهية الصغر وبكميات كبيرة جدا أما النوع الثاني يكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء . والمستحلبات تتكون عادة بطريقة يمكن تلخيصها كالاتي : عند دمج سائلين لا يختلط بعضهما ببعض وأحدهما شتت في الآخر على صورة جسيمات صغيرة جدا. يجب توفر مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى هذه المادة (عامل استحلاب) أو مثبت المستحلب . وتعد المواد الراتنجية الاسفلتية والاحماض النفطية الموجودة في البترول مركبات طبيعية وعوامل مستحلبة هيدروفوبية (كارهة للماء) أما الصوابين الصوديومية والبوتاسيومية التي تتكون من تفاعل الحوامض النفطية الموجودة في البترول مع املاح المعادن الذائبة في ماء الحفر فهي عوامل مستحلبة هيدروفيلية . وتتمتع نفثينات Ca,Al,Fe,Mg بخواص هيدروفوبية . ويمكن إزالة حالة الاستحلاب بالطرق الآتية :

أ- الطرق الميكانيكية : وتتم بالترويق أو الطرد المركزي أو الترشيح ويكون

استخدامها محدودا .

ب- الطرق الحرارية : تتم بتسخين المستحلب وخلال ذلك تتمدد الطبقة

المثبتة للمستحلب وتتكسر وبالتالي تتجمع قطرات الماء وتندمج مع

بعضها تستخدم هذه الطريقة لمعالجة المستحلبات غير الثابتة فقط من خلال تسخين البترول وترويقه في الخزانات . وتؤدي هذه الطريقة لفقدان كمية كبيرة من قطرات البترول الخفيفة في حالة الاحكام غير الكافي.

ج- الطرق الكيميائية : وذلك باستخدام مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية .

د- الطرق الكيميائية الحرارية : حيث تجري عملية تسخين المستحلب بعد إضافة مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية وتتم عملية التخلص من المستحلب بهذه الطريقة بنجاح. ويجب أن تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل توضع فيه للتخلص من الغشاء الواقي لقطرات الماء .

هـ الطرق الكهربائية : حيث يستخدم مجال كهربائي ذو جهد عال فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه إلى الألكترودات وتطبق حالياً على نطاق واسع لنزع الماء والاملاح من البترول.

2. إزالة الاملاح :تؤدي عملية إزالة الاستحلاب من النفط الخام في الحقول إلى تخلصه من معظم الماء والشوائب الميكانيكية إلا أنه يبقى محتويًا على الاملاح في حالة معلقة وأهمها كلوريدات الصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم وغيرها ولكي يمكن أن تتم عملية التكرير فيجب الا تزيد نسبة الاملاح فيه عن 50 ملغم/لتر واقل من ذلك . تشبه عملية نزع الاملاح عملية ازالة الاستحلاب إلا أنه في عملية نزع الاملاح يحطم المستحلب الاصطناعي الذي يتكون من البترول وماء غسيله ويتم نزع الاملاح من البترول في مصانع التكرير عن طريق غسل البترول بالماء العذب ثم نزع الماء من البترول حيث يعالج البترول المحتوي على نسبة كبيرة من الاملاح بواسطة 10 — 15% من الماء مرتين أو ثلاث مرات.

3. عمليات تكرير البترول والمقصود بالتكرير تجزئة الزيت الخام إلى مكوناته الأساسية وتحويلها الى منتجات نهائية صالحة للاستخدام والتي تمثل على منتجات غازية وسائله وصلبة وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي :

1. العمليات الفيزيائية (الفصل) (Separation)

2. العمليات الكيميائية (التحويل) (Conversion)

3. المعالجة أو التنقية (Treatment)

أولاً: العمليات الفيزيائية (الفصل Separation)

عمليات الفصل الأكثر شيوعاً هي :-

التقطير : وتعتمد على اختلاف درجات الغليان لمكونات النفط وخاصة ذات درجات الغليان الواطئة بواسطة الغليان والتكثيف .

الاستخلاص بالمذيبات : حيث تستخدم مذيبات معينة لفصل مكونات النفط الخام عن بعضها البعض .

أ- التقطير : يتم التقطير بواسطة اجهزة التقطير وهي انواع:

1. اجهزة التقطير التجزيئي: في اجهزة التقطير الابتدائي تتم عمليتا التبخير والتكثيف في ابراج التجزئة تحت ضغط مساوي للضغط الجوي وتعطينا هذه الاجهزة ستة منتجات رئيسية هي: غاز البيوتان (البيوتا غاز) والكازولين والكيروسين اوزيت الغاز (الديزل).

2. التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل: يستخدم هذا النوع من التقطير للحصول على المنتجات بدرجات غليان واطئة وذلك لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص اما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عبارة عن زيت

زيت غاز ثقيل وزيت التزيت والاسفلت والمشتقات الثقيله التي تستخدم كمواد اولية لعمليات الحل الحراري.

3. التقطير الايزوتروبي: يستخدم لفصل المشتقات المتقاربة جدا في درجات الغليان

حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفات معينة مثل أ-ان لايتفاعل مع المزيج
ب- ذو انتقائية عاليه اي يمتزج مع احد المركبين فقط دون الاخر ج-يمكن استرجاعه بسهولة
واعادة استعماله د- مركب عضوي 3-ان يكون مستقرا حرارياً.

مثال على ذلك هو فصل البنزين (درجة غليانه 80م) عن السايكلوهكسان (درجة غليانه 81م) ويمكن استخدام الكحول المثيلي يفصل المزيج اعلاه بهذه الطريقة حيث تكون درجة غليان سايكلوهكسان - كحول (54.5م) بينما تكون درجة غليان بنزين - كحول (58.3م) وبإضافة الماء لكل مزيج على حده يمكن فصل الطبقة العضوية على الطبقة المائية للحصول كل من البنزين والسايكلوهكسان بصورة نقيه.

4. التقطير الاستخلاصي : يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان

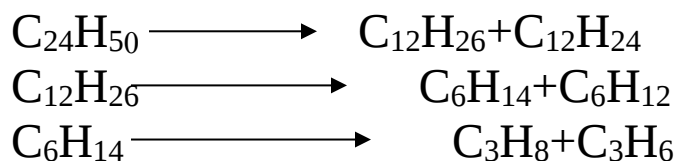
المذيب المستخدم اعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايره قليله فمثلا لفصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه اعلى من المزيج وتطايرته واطئة .

ب. الاستخلاص بالمذيبات: يتم فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب درجة

غليان كل مشتق وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها اي تركيبها الكيميائي اما في عملية الاستخلاص بالمذيبات حسب التركيب الكيميائي للجزيئات مثل بارافينات اوروماتية او نفثينات فمثلا يتم تنقيه الكيوسين من المركبات الهيدروكربونية الاروماتية لان وجودها يجعل الكيوسين يحترق بدخان وروائح غير مرغوب بها في حين يفضل وجود المركبات الاروماتية الهيدروكربونية في الكازولين لانها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفة الاحتراقية للكازولين .

2. العمليات الكيميائية (التحويل conversion): العمليات الكيماوية هي عمليات تحويلية وتجري تحت تاثير الحرارة والضغط او بالعوامل المساعدة والغرض منها زيادة كمية المشتقات النفطية المطلوبة او الكثيرة الاستخدام مثل وقود السيارات وتحسين نوعيته وتشمل هذه العمليات التحويلية ما يأتي :-

أ. التكسير الحراري Thermal cracking: تعتبر من الطرق القديمة حيث استخدمت لأول 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 خفيفة من الخامات الثقيله والمثال ادناه يوضح عملية تكسير بارافين ذو وزن جزيئي عالي الى بارافينات باوزان جزيئية واطئة ومنها تتكون الاوليفينات (يجري التفاعل سريعا وبميكانيكية الجذور الحرة)



ب. عمليات التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازي): استخدمت هذه الطريقة لأول مره تجاريا عام 1936. فهذه الطريقة تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضله على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقا فبواسطة هذه الطريقة نحصل على بنزين ذو نوعية افضل وبدون الحاجة 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 الثانية

فيستخدم العامل المساعد بوجود الهيدروجين وتسمى الاولى بالتكسير الحراري الغازي اما الثانية فتسمى التكسير الهيدروجيني hydro cracking حيث تستخدم هذه الطريقة لهدرجة المركبات الغير مشبعة وكذلك تحويل المركبات الحاوية على كبريت ونتروجين الى مركبات مفيدة وطرد غازات H_2S والامونيا. واهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطريقة هو نوع من الومينا سيليكات المخلفة (الزيولايت) المكون من 12% الومينا و 88% سليكا وهناك ثلاث انواع من العوامل المساعدة هي:-

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

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

العامل المساعد المسال: 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 الظاهرة (تسمم العامل المساعد) ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وامرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة اخرى .

واستخدام العامل المساعد في عمليات التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل ولكن لتحسين خواص المنتج ايضا ويقلل من تكوين الهيدرو كاربونات عديمة الفائدة

وتكوين بنزين ذو جودة عالية من خلال تكوين بارفينات متفرعة ومركبات اروماتية لتحسين العدد الاوكتاني.

من المواد الاولية المستخدمة في هذا التفاعل زيت الغاز وبعض الاجزاء الثقيلة المختلفة من عمليات التقطير الاولية للبترول خام ان الكازولين الناتج يحتوي على تراكيب بنسبة عالية من الايزوبارافينات النفثينات والمركبات الاروماتية البسيطة. وبالتالي يكون له عدد اوكتاني عالي مقارنة مع نواتج التكسير الحراري التي تشتمل بشكل اساسي على الاوليفينات.

مقارنه بين التكسير الحراري والتكسير الحراري بالعامل المساعد (الغازي)

التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
1.يتم التكسير باستخدام الحرارة العالية بدون عامل مساعد	1.يتم التكسير باستخدام الحرارة المنخفضة 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 مكلفة	3.يستخدم على نطاق انتاجي كبير
4.البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك	4.البنزين الناتج يحتوي على كمية اقل من الاوليفينات والكوك
5.تستخدم ضغوط عالية	5.تستخدم ضغوط منخفضة

(ج) عملية التحول التركيبي الحفازي (التهذيب , إعادة التشكيل)

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير الخام والنافثا الثقيلة التي تحتوي على نسبة عالية من النافثينات

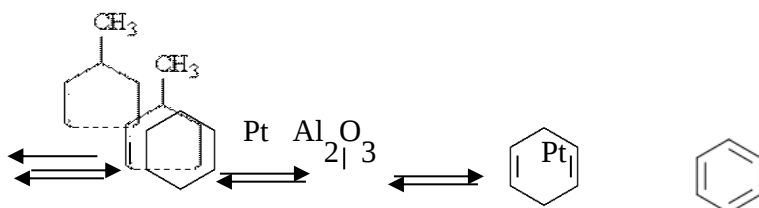
وبالتالي الحصول على نواتج ذات عدد أوكتان أكثر من (90) وبذلك يمكن الإستغناء عن إضافة رابع أثيلات الرصاص المسببة للتلوث البيئي .

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 :-

1..إزالة الهيدروجين للنافثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين

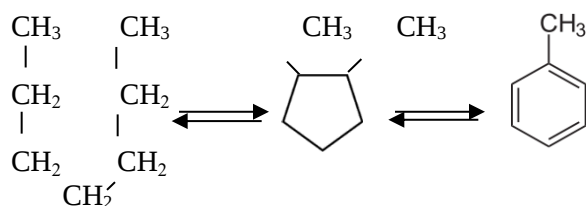


2.تفاعلات أيزوميرية للالكانات الحلقية : حيث تشتمل الخطوط الأولى من التفاعل على إزالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل إزالة هيدروجين لتكوين المركب الأروماتي المقابل



3.تحويل البارافينات إلى مركبات أرومانية : حيث تتحول البارافينات المناسبة

بواسطة التفاعل الأيزوميري إلى حلقة سايكلوبنتان بتأثير الألومينا



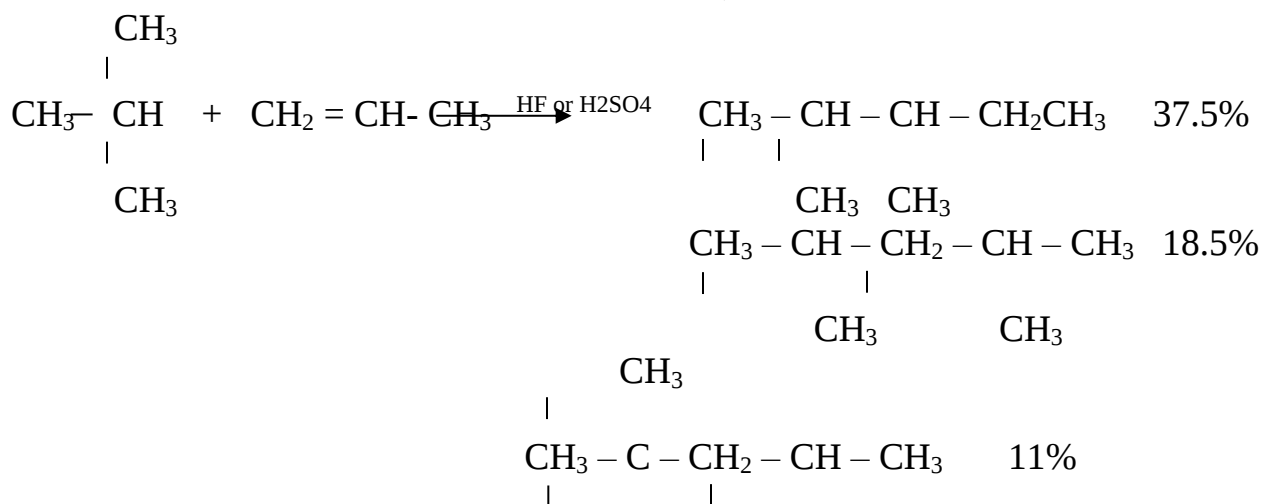
من الملاحظ بأن الخطوة الأخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات إزالة هيدروجين ،
تفاعل أيزوميري وإخيراً إزالة هيدروجين كما في التفاعل السابق .
يقتصر التفاعل فقط على C₅,C₆ إذ إن عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون
واطئاً .

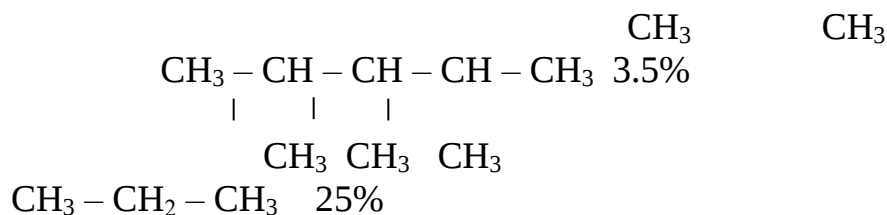
إن إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضرورياً لمنع تكون الماد الكربونية ذات
الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته ،
كما وإن جزءاً من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه إلى المفاعل لغرض السيطرة على
سرعة التفاعل ونسبة إزالة الهيدروجين .

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

(د) عملية الألكلة الحفازية

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 آخر أوليفيني بوجود عامل مساعد ، وبالتحديد
تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أوليفيني

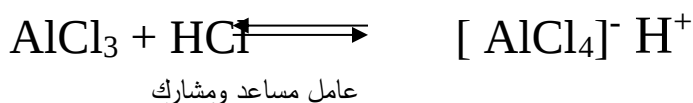




من الملاحظ بأن المزيج الناتج يحتوي على نسبة عالية نسبياً من الأيزوبارافينات التي يكون لها عدد أوكتان مرتفع , وهو يساوي 90 لهذا المزيج .

هـ) عمليات التحول الأيزوميري الحفازي

لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الإعتيادي إلى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الأكله , 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



و) عمليات البلمرة الحفازية

تستخدم هذه العملية في الصناعة البترولية لتحضير بعض مكونات الكازولين .

