

مادة الزيوت الخفيفة

قسم تقنيات الصناعات الكيماوية والنفطية

فرع تكرير النفط

المرحلة الاولى

مادة الزيوت الخفيفة

الفصل الاول

النفط الخام ونظريات نشأته

تعريف النفط الخام :

ويطلق عليه أيضا الزيت الخام، أو الذهب الأسود ،
النفط كمصطلح أدبي، عبارة عن سائل كثيف، قابل
للاشتعال، أسود يميل إلى الأخضرار، يوجد في
الطبقات العليا من القشرة الأرضية.

ويتكون النفط من خليط معقد من الهيدروكربونات،
وخاصة من سلسلة الألكانات الثمينة كيميائيا، ولكنه
يختلف في مظهره وتركيبه ونقاوته بشدة بحسب مكان
استخراجه. وهو مصدر من مصادر الطاقة
الأولية الهامة طبقا لإحصائيات الطاقة في العالم.

- أكبر مستهلك للنفط في العالم هو الولايات المتحدة الأمريكية، حيث تستهلك وحدها نحو ربع الإنتاج العالمي المقدر بنحو ٨٠ مليون برميل يوميا. بذلك يستهلك ٤% من سكان الأرض ٢٥% من إنتاج البترول العالمي. وطبقا لمنحنى الإنتاج الأمريكي حتى عام ٢٠٠٥، فقد تعدى قيمته المطلقة عام ١٩٧٥ حيث وصل ٩٥ مليون برميل يوميا، ويهبط منذ ذلك التاريخ تدريجيا حتى وصل إلى ٤ - ٥ مليون برميل يوميا عام ٢٠٠٥. نستطيع اليوم القول بأن أمريكا تعتمد على استيراد البترول بنسبة ٧٥% لتكفية حاجتها البالغة ٢١ مليون برميل يوميا.

تركيب النفط

- أثناء عمليات التصفية، يتم فصل الكيمياويات المكونة للنفط عن طريق التقطير التجزيئي، وهو عملية فصل تعتمد على نقط الغليان النسبية (أو قابلية التطاير النسبية) للمواد المختلفة الناتجة عن تقطير النفط.
- وتنتج المنتجات المختلفة بترتيب نقطة غليانها بما فيها الغازات الخفيفة.
- وأخف أربعة ألكانات هم: ميثان CH_4 ، إيثان C_2H_6 ، بروبان C_3H_8 ، بيوتان C_4H_{10} ، وهم جميعا غازات.

• ويتكون النفط من الهيدروكربونات، وهذه بدورها تتكون من مركبات عضوية تحتوي على الهيدروجين والكربون. وبعض الأجزاء غير الكربونية مثل النيتروجين والكبريت والأوكسجين، وبعض الكميات الضئيلة من الفلزات مثل الفاناديوم أو النيكل، ومثل هذه العناصر لا تتعدى ١% من تركيب النفط.

• تتراوح كثافة النفط من 0.73 الى 1.1 غم / سم^٣ وما يعادل 10-62 بدرجة معهد البترول الامريكي (API) (وهو الاتحاد التجاري الوطني الوحيد الذي يمثل جميع جوانب صناعة النفط والغاز الطبيعي في أمريكا).

141.5

$API \text{ } ^\circ = \frac{141.5}{S.G} - 131.5$

S.G

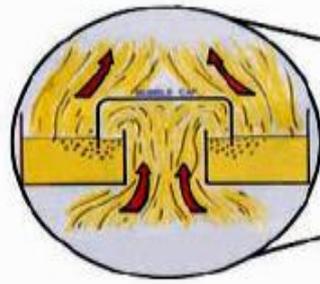
- منتجات السلاسل الكربونية C_{5-7} كلها خفيفة ، وتتطاير بسهولة (نافثا نقية) ويتم استخدامهم كمذيبات وسوائل التنظيف الجاف .

- أما السلاسل الأكثر تعقيدا من C_6H_{14} إلى $C_{12}H_{26}$ فهي تكون مختلطة بعضها البعض وتكون البنزين (الجازولين).

- يتم صنع الكيروسين من السلاسل الكربونية C_{10} إلى C_{15} ثم وقود ديزل وزيت المواقف في المدى من C_{10} إلى C_{20}
- أما زيوت الوقود الأثقل من ذلك فهي تستخدم في محركات السفن .

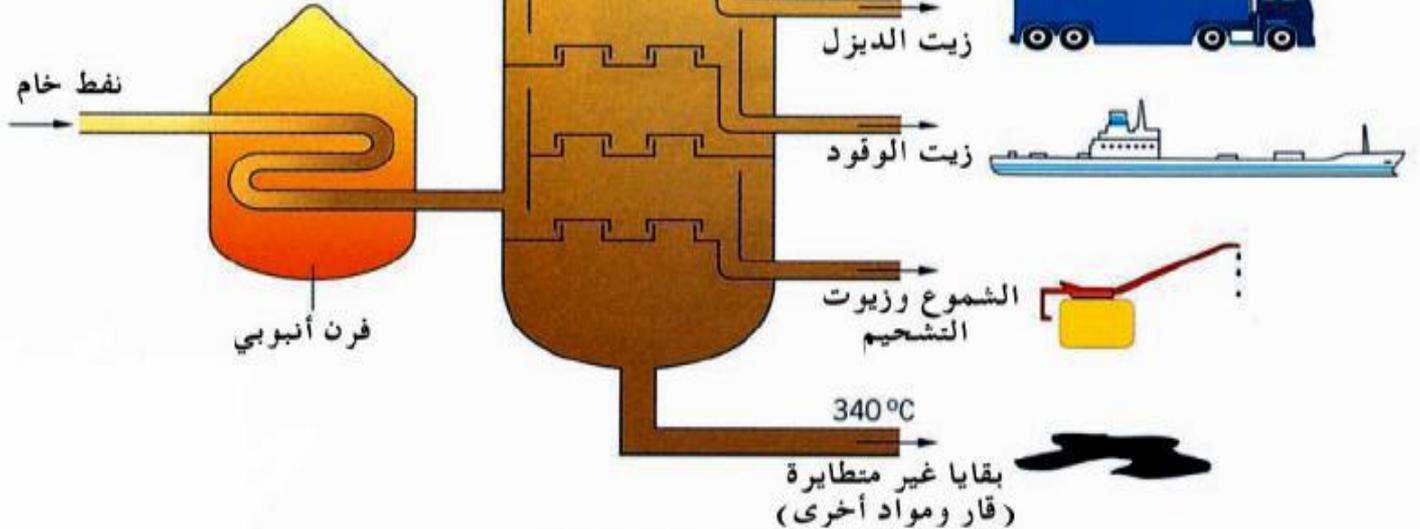
- وجميع هذه المركبات النفطية سائلة في درجة حرارة الغرفة .

- اما السلاسل الأعلى من C_{20} تكون صلبة، بداية من شمع البرافين، ثم بعد ذلك القطران، القار، الأسفلت، وتتواجد هذه المواد الثقيلة في قاع برج التقطير



لاحظ ما يحدث عند سطوح التكثيف :
حيث تتجمع السوائل المتكثفة في صحنون تقع في
منطقة درجة حرارتها مناسبة لعملية تكثيف تلك المادة.

— برج التكوير



شكل (١٣-١٣):

النواتج الأساسية لعمليات تقطير النفط

• يعطي التسلسل التالي مكونات النفط الناتجة بحسب تسلسل درجة غليانها تحت تأثير الضغط الجوي في التقطير التجزيئي بالدرجة المئوية:

• إثير بترول: $C^{\circ} (40 - 70)$: يستخدم كمذيب

• بنزين خفيف: $C^{\circ} (60 - 100)$ يستخدم كوقود للسيارات

• بنزين ثقيل: $C^{\circ} (100 - 150)$ يستخدم كوقود للسيارات

• كيروسين خفيف: $C^{\circ} (120 - 150)$ يستخدم كمذيب ووقود للمنازل

• كيروسين ثقيل: $C^{\circ} (150 - 300)$ يستخدم كوقود للمحركات النفاثة

• ديزل: $C^{\circ} (250 - 350)$: يستخدم كوقود ديزل / وللتسخين

• زيت تشحيم: $C^{\circ} > 300$: يستخدم زيت محركات

• الأجزاء الثقيلة الباقية: قار، أسفلت، شمع، وقود متبقي.

تشير التحاليل المختبرية الى أن النسب الوزنية للعناصر المكونة للنفط الخام هي كما يلي (جدول ١) :

النسبة الوزنية	الرمز	العنصر
% ٨٧-٨٣	C	الكاربون
% ١٣-١١	H	الهيدروجين
% ٣-٠.١	S	الكبريت
% ٢-٠.١	N	الاوكسجين
% ٠.٠١٥	O	النيروجين
نسب قليلة جدا تقاس باجزاء من المليون	،As ،Pb ،Na ، Ni V	الفلزات

نظريات نشأة النفط الخام

- الى هذا اليوم تعتبر مسألة معرفة اصل وكيفية تكون النفط الخام داخل اطار النظرية التي تجد من يؤيدها او من يدحضها بسبب تعدد وتنوع البراهين التي تدعم تلك النظرية وتفند النظرية الاخرى ، ويمكن القول بان عدم معرفة اصل وكيفية تكون النفط الخام يعود الى عدة اسباب من اهمها ، هو ان النفط بطبيعته سائل حر الجريان في باطن الارض من ما يجعله يهاجر من موطنه الاصلي الى مناطق اخرى تدعى بالمصائد البرتولية والتي يتجمع فيها النفط الخام في اماكن نهائية تدعى المكامن .

- كما ان وجود النفط على الاغلب في اعماق كبيرة تصل الى عدة الاف من الامتار تعطي صعوبة لدى الجيولوجيين في التعرف على البيئة الحقيقية التي تحيط بالنفط الخام بالاضافة الى ان اختلاف مكونات النفط الخام من حقل الى اخر ومن بئر الى بئر اخر في نفس الحقل احيانا يعطي صعوبة في معرفة اصل النفط الخام
- ولهذا فقد نشأت العديد من النظريات التي تبين كيفية تكون النفط الخام ومن اهمها ما يلي :

النظرية العضوية

Organic Basis Theory

وتنص على ان البترول قد تكون من بقايا الكائنات الحية ،
الحيوانية والنباتية ، وبخاصة الاحياء البحرية الدقيقة
(التي جمعت مع بقايا كائنات اخرى seaweed) (الطحالب
بعد موتها في قيعان البحار والمحيطات ، واختلطت برمالها
وبرواسب معدنية اخرى ، وتحولت تدريجيا الى صخور
رسوبية ، وتزايد سمكها ، ثم تعرضت لضغوط هائلة ،
وارتفعت حرارتها الى درجات مرتفعة نسبيا بفعل تحركات
القشرة الاراضية ، وتأثيرات حرارة باطن الارض ، فتكونت
طبقات الصخور الرسوبية التي تسمى بصخور المصدر ،

وفي ثنائياها تحولت البقايا العضوية الغنية بالكاربون والهيدروجين الى مواد هيدروكاربونية ، تكون منها زيت البترول والغاز الطبيعي نتيجة عوامل الضغط والحرارة والتفاعلات الكيميائية ،

- والنشاط البكتيري الذي قام بدور مهم في انتزاع الاوكسجين والكبريت والنروجين من المركبات العضوية بخلايا الكائنات الحية ، وتنتج الصخور المولدة الغنية بالبترول كميات كبيرة منه ، الا ان ما يتحرك الى الطبقات المجاورة قليل نسبيا ، اما اغلب البترول فيبقى في الصخور المولدة ولا يمكن انتاجه .



ترسب بقايا الكائنات العضوية بفعل التجمعات المائية ، وبداية عملية الدفنية بالأوحال والأثرية

مستودع نموذجي للنقط والغاز



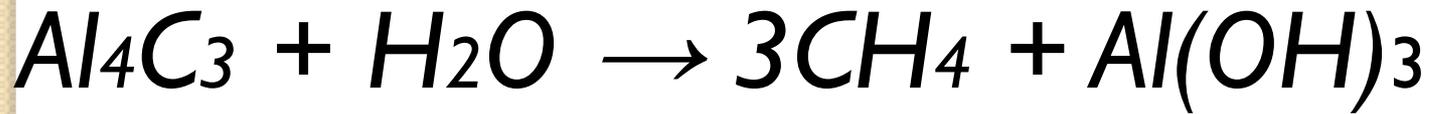
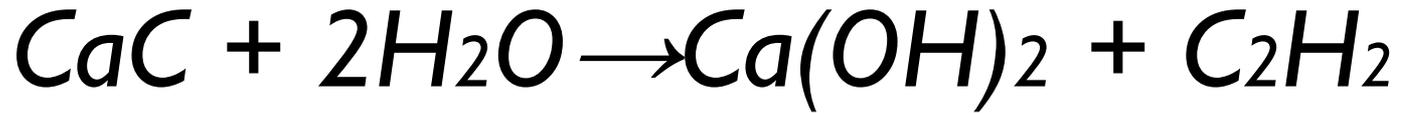
- تلاقى النظرية العضوية قبولاً لدى الكثير بسبب وجود عدد من الأدلة التي تؤيدها مثل :
- ١- ان العناصر الرئيسية المكونة للنباتات والحيوانات هي نفسها العناصر الرئيسية المكونة للنفط الخام مثل (C, N, O, H, S).
- ٢- وجود الصبغة الخضراء في تركيب النفط الخام.
- ٣- وجود الحوامض النفطية والتي مصدرها حوامض شحمية ذات اصل عضوي.
- ٤- ينبعث من النفط الخام غازات كبريتية ونيتروجينية مشابهة للغازات المنبعثة من النباتات والحيوانات الميتة عند تحللها وتفسخها مثل الامونيا وكبريتيد الهيدروجين.
- ٥- وجود عدد من المتحجرات البحرية في مناطق وجود النفط الخام.
- ٦- تتواجد اغلب حقول النفط المكتشفة قرب سواحل البحار.

النظرية اللاعضوية

Inorganic Basis Theory Or Metallic Theory

- تقول هذه النظرية بان النفط اصله معدني ونشأته غير عضوية، وقد تكون نتيجة لتعرض بعض رواسب كربيدات الفلزات الموجودة في باطن الارض مثل CaC_2 كاربيد الكالسيوم لبخار الماء . وذلك لان CaC_2 كاربيد الكالسيوم يتفاعل مع الماء مكونا الهيدروكربون غير المشبع (الاستيلين) ولكن الندرة الشديدة لرواسب الكربيدات يصعب معها تصور انها كانت موجودة بكميات هائلة وكافية لتكوين ما استخرج فعلا من زيت البترول وما لايزال موجودا في باطن الارض.

وجيولوجيا فمثل هذه الكرييدات ان وجدت فلا بد ان
Volcanic Rocks تكون في ثنايا الصخور البركانية
بدليل خروج غازات هيدروكاربونية من فوهات
البراكين ، بينما لا يوجد البترول الا في طبقات
الصخور الرسوبية.



- ويوجد هناك نظريتين لم تحضى باهتمام كالنظريتين السابقتين وذلك لضعف الادلة ومن هذه النظريات :

- **Volcanic Theory** النظرية البركانية :

- وتشير هذه النظرية الى ان تاثير الماء على الكاربيدات تحت الارض ادى الى تكوين الانفجارات البركانية والدليل على ذلك وجود كميات ضئيلة من النفط في الصخور البركانية كما في المكسيك وجاوة.

- **Astronomical Theory** النظرية الكونية :

- وتشير الى ان النفط ناتج من تفاعل الكربون والهيدروجين في الكتلة الكونية أثناء تصلب الارض ويستدل على ذلك من خلال وجود مواد هيدروكربونية في الاحجار النيزكية.

أهم الحقول النفطية العراقية :

- تمتاز الحقول النفطية في العراق بوجودها على اعماق قليلة نسبيا مقارنة بحقول نفط المنطقة والعالم مما يجعلها قليلة الكلفة الانتاجية .
- | . حقل الرميلة الشمالي : وهو اكبر حقل نفطي عراقي ويعد تاسع اكبر حقل في العالم يمتد من غرب البصرة متجها الى الجنوب بحيث يدخل جزء من جزئه الجنوبي في دولة الكويت واكثر اباره في العراق . تم استغلاله عام 1970 من قبل الشركة الوطنية العراقية ويصل عدد اباره حاليا بحدود 663 منتجا .

- 2 . حقل مجنون : وهو من الحقول الكبيرة في البصرة يمكن ان تصل طاقته الانتاجية الى 600 الف برميل يوميا .
- 3 . حقل الزبير : ويقع في مدينة البصرة ويمتاز بكونه نطف حلو وذو محتوى غازي ذائب يصل الى (660-900) قدم مكعب لكل برميل .
- 4 . حقل نهر عمر : وهو من الحقول النفطية في البصرة يمكن ان يصل انتاجه الى ٥٠٠ الف برميل باليوم .
- ٥ . حقل غرب القرنة : ويقع في البصرة ايضا ويمثل الامتداد الشمالي لحقل الرميلة الشمالي .
- ٦ . حقل كركوك : وهو من اقدم الحقول النفطية العراقية تم اكتشافه عام ١٩٢٧ م يقع في مدينة كركوك يمتاز بنسبة كبريت ١.٨٥ % وزنا وتركيز غاز كبريتيد الهيدروجين ١٠ جزء بالمليون ودرجة API ٣٦ .

٧ . حقل باي حسن : ويقع في مدينة كركوك ، تم اكتشافه عام ١٩٥٣ م في منطقة الزاب الصغير ويمتاز بكونه حامضي اكثر من باقي الحقول في مدينة كركوك حيث نسبة الكبريت فيه ٢.٦ % وزنا وتكيز كبريتيد الهيدروجين فيه ٢٠ جزء بالمليون .

٨ . حقل جمبور : ويقع شمال كركوك تم اكتشافه عام ١٩٥٤ م ويمتاز بكونه نطف حلو خالي من كبريتيد الهيدروجين ونسبة الكبريت فيه وزنا ١.٢ % .

- ٩ . حقل عين زالة : وهو حقل ناضب ، ويقع في مدينة الموصل ، تم اكتشافه عام ١٩٣٩ م وهو ذو محتوى كبريتي عالي ونسبة رطوبة عالية ، يصل تركيز كبريتيد الهيدروجين H₂S فيه (٥٠ - ١٥٠) جزء بالمليون Ppm.
- ١٠ . حقل بطمة : ويقع في مدينة الموصل ، تم اكتشافه عام ١٩٥٢ م ويمتاز بمحتوى مائي عالي يصل ٢٠ % .
- ١١ . حقل نطف خانة : ويقع في مدينة ديالى محاذيا للحدود مع ايران ويمتاز بكونه نطف خفيف درجة API له ٤٣ ومحتوى غازي يصل ٤٠٠ قدم مكعب لكل برميل ، كما ان محتواه الكبريتي منخفض .

- ١٢ . حقل شرقي بغداد : وهو حقل يقع شرق بغداد وله امتدادات شمالية في محافظة صلاح الدين وجنوبية في محافظة واسط ، ويقدر اجمالي انتاجه عند التطوير الى ١٢٠ برميل في اليوم .
- ١٣ . حقل القيارة : هذا الحقل يقع في مدينة الموصل في منطقة القيارة يمتاز بكونه نطف ثقيل جدا وذو محتوى كبريتي عالي ، يتراوح درجة API له (١١.٤ - ١٨.٦) اما نسبة الكبريت (٦ - ٨) وزنا وتركيز H_2S ٢٠٠٠ ppm .
- ١٤ . وهناك حقول نفطية عراقية اخرى منها حقل خبار في مدينة كركوك وحقل صفية في الموصل مع الحدود السورية وحقل تكريت وحقل عجيل وحقل بلد في محافظة صلاح الدين وكذلك حقل البزركان وحقل ابو غراب وحقل فكة وحقل العمارة في محافظة ميسان .
- لاحظ الجدول رقم ٢ .

جدول رقم (٢): الحقول النفطية العراقية

العدد	الحقل	المحافظة
١٠	الرميلة الشمالية ، الرميلة الجنوبية ، مجنون، الزبير ، نهر عمر ، غرب القرنة، اللحيس ، الطوبة ، الصبة ، الحلفاية	البصرة
٤	البزركان، ابو غرب ، فكة ، العمارة	ميسان
١	شرق بغداد	بغداد
١	نפט خانة	ديالى
٣	تكريت ، عجيل ، بلد	صلاح الدين
٤	كركوك ، جمهور ، باي حسن، خباز	كركوك
٤	عين زالة ، القيارة ، بطمة ، صفية	نينوى

• الفصل الثاني

• تركيب النفط

تركيب النفط الخام

- يتكون النفط الخام من خليط معقد من المركبات الهيدروكربونية والتي تشكل البرافينات والنفثينات والعطريات حوالي ٩٠ % منه ، اما الباقي فيمثل مركبات اخرى يدخل في تركيبها الكبريت والنيروجين والاكسجين وبعض الفلزات .
- وتقسم المركبات الداخلة في تركيب النفط الى ٣ اقسام :
- ١ المركبات العضوية الهيدروكربونية
- ٢ المركبات العضوية غير الهيدروكربونية (الشوائب الذائبة)
- ٣ الشوائب غير الذائبة (الماء والاملاح والرواسب)

● المركبات العضوية الهيدروكربونية :

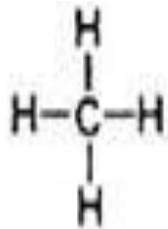
● تتكون هذه المركبات من عنصري الهيدروجين والكاربون فقط ،
وتقسم من حيث التركيب الى :

● البرافينات Paraffins :

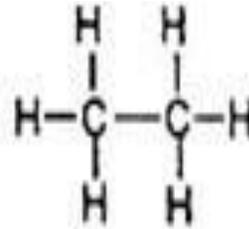
● وهي مركبات هيدروكربونية قانونها العام C_nH_{2n+2} ترتبط ذراتها باصرة احادية ، وهي ذات ثباتية عالية ، وتنتهي تسميتها بالمقطع (أن ، ane) توجد بشكل مستقيم او متفرع . وتتواجد في النفط الخام بثلاثة حالات عند ظروف قاسية من ضغط وحرارة وكالي :

● ١ الحالة الغازية Gas Phase : وهي البرافينات التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها من (١ - ٤) . وعادة ما تكون ذائبة في النفط الخام .

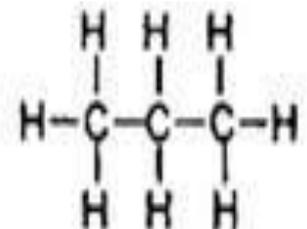
البارافينات الغازية



Methane



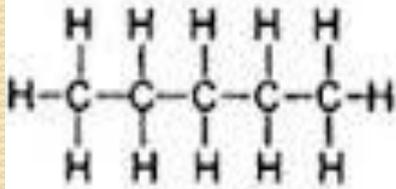
Ethane



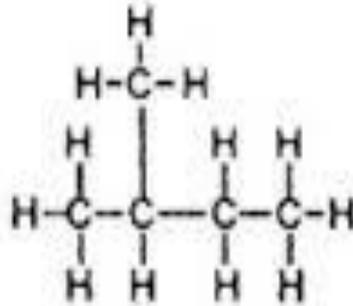
Propane

- ٢ الحالة السائلة Liquid Phase : وهي البرافينات التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها من (٥ - ١٧)
- وتشكل البرافينات السائلة والتي عدد ذرات الكربون لها (٥ - ١٢) النسبة العظمى للمقاطع الخفيفة والوسطية .
- اما من (١٣-١٧) فتمثل النسبة العظمى لزيوت الزيت .
- ٣ البرافينات الصلبة Solid Phase : وهي البرافينات التي عدد ذرات الكربون فيها من (١٧ - ٤٠) مثل الشمع والاسفلت وشحوم الزيت .

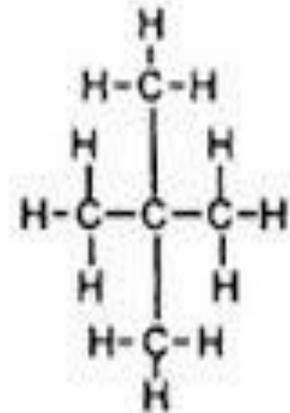
البرافينات السائلة



N-Pentane



Isopentane

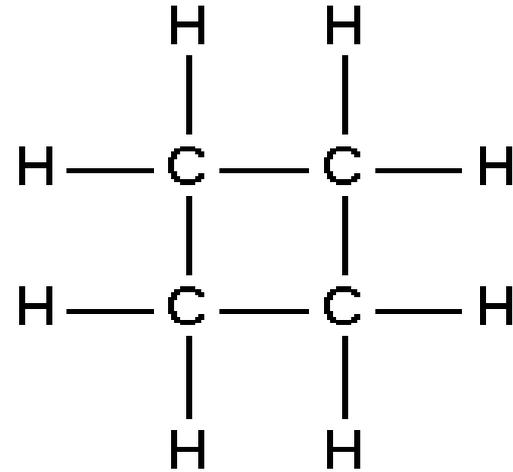
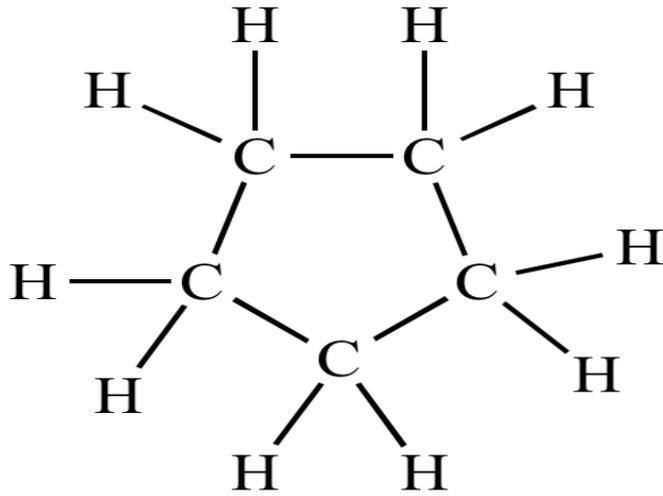


Neopentane

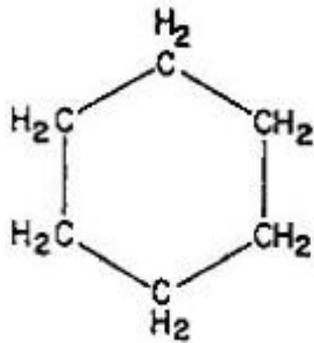
• **النفتينات Naphthans** : وتدعى بالبرافينات المغلقة السلسلة (حلقية) قانونها العام C_nH_{2n} تتحد ذراتها باصرة اتحادية وهي اقل استقرارا من البرافينات ، وتوجد بشكل مركبات احادية وثنائية وثلاثية الحلقة ، وتشكل النفتينات احادية الحلقة النسبة الاعلى في النفط الخام . حيث توجد في القطفات الخفيفة نفتينات خماسية وسداسية الحلقة مثل الهكسان والبنتان ، اما في القطفات الي تغلي بدرجة اعلى من ٤٠٠ مئوية فانها يمكن ان تشكل نسبة ٧٠ - ٨٠ % وتكون من النوع المتعدد الحلقات او حلقة واحدة مرتبطة بسلسلة طويلة من البرافينات .

النفثينات

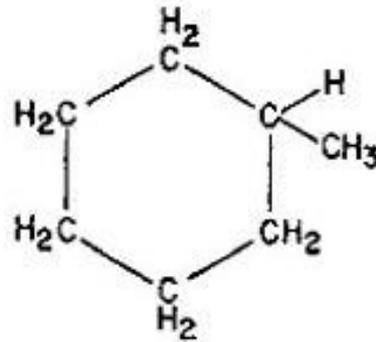
مثل البيوتان الحلقي والبنتان الحلقي



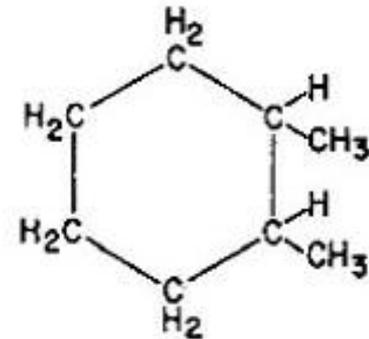
النفثينات المعوضة



Cyclohexane



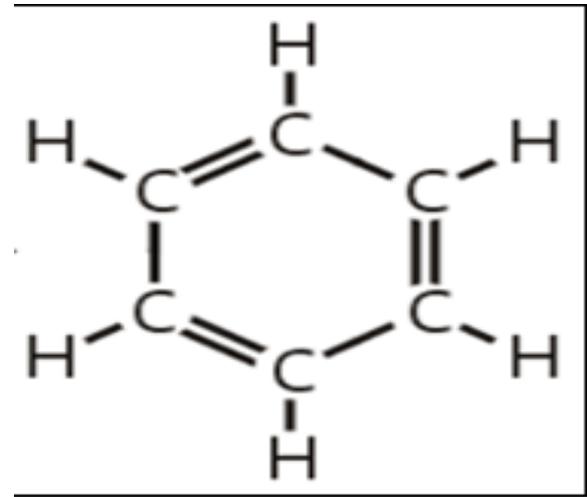
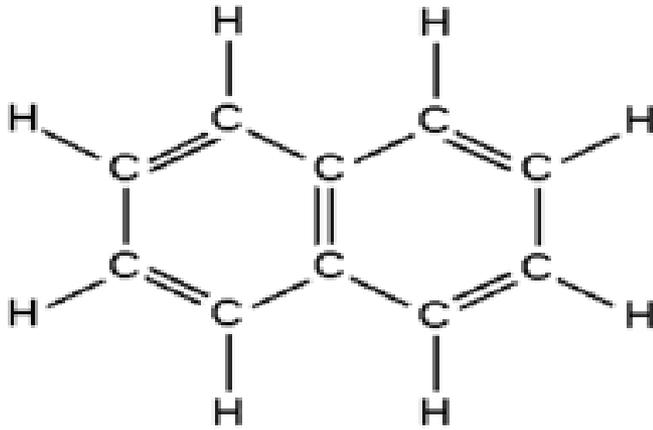
Methylcyclohexane



1, 2 Dimethylcyclohexane

• ج / العطريات **Aromatics** : وهي مركبات هيدروكاربونية مغلقة السلسلة غير مشبعة قانونها العام C_nH_{2n-6} توجد بشكل مركبات احادية وثنائية وثلاثية الحلقة ، وتشكل احادية الحلقة النسبة العظمى للعطريات في النفط الخام ، وتكثر نسبتها في **المقاطع الخفيفة** ، اما المركبات العطرية الثنائية الحلقة فتتركز نسبتها في المقاطع الوسطية مثل الكيروسين ، اما ثلاثية الحلقة فهي ذات درجة غليان مرتفعة تتركز في **المقاطع الثقيلة** . ان العطريات مركبات بطيئة التاكسد لذا فان وجودها في الكازولين يرفع من كفاءته اما في زيت الغاز فانها تقلل من كفاءته . لماذا ؟

المركبات العطرية (الأروماتية)



• ٢ المركبات العضوية غير الهيدروكربونية (الشوائب الذائبة) : وهي مركبات عضوية يدخل في تركيبها عناصر غير الكربون والهيدروجين تمتاز اغلبها بكونها ذات وزن جزيئي عالي ودرجة غليان مرتفعة لذا تتركز في المقاطع الثقيلة من النفط الخام ، واهم المركبات :

• أ / المركبات الكبريتية Sulphur Compounds : وهي مركبات غير هيدروكربونية تحتوي على عنصر الكبريت في تركيبها تمتاز بكونها ذات وزن جزيئي عالي ودرجة غليان مرتفعة ورائحة كريهة وذات طابع حامضي .

- تتوزع هذه المركبات بشكل غير متجانس في النفط الخام وتزداد نسبتها في المقاطع الثقيلة (اي مع ارتفاع درجة الغليان) كما ويوجد الكبريت بشكل حر ذائب في النفط الخام . وتوجد بشكل مركبات مختلفة منها كبريتيد الهيدروجين H_2S ، والكبريتيدات RSR والكبريتيدات الثنائية $RSSR$

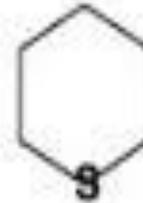
R-S-R

R-S-S-R

والكبريتيدات الحلقية



تتراميثيلين سلفيد



بنتاميثيلين سلفيد

وكذلك مشتقات الثيوفين



• ان هذه المركبات لها اثار ضارة كبيرة في الصناعة النفطية بسبب خواصها الحامضية التي تؤدي الى تاكل وتلف الاجهزة النفطية كما وتعمل على تسمم العامل المساعد في الوحدات التي تحتوي على مفاعل يعمل بالعامل المساعد كما في وحدة تحسين البنزين ، اضافة الى ذلك فهي مركبات ملوثة للبيئة ولهذا فان النفط الحاوي على نسبة عالية من هذه المركبات يكون ذو سعر اقل من النفوط الخالية منها .

• ب / المركبات الاوكسجينية Oxygen compounds :

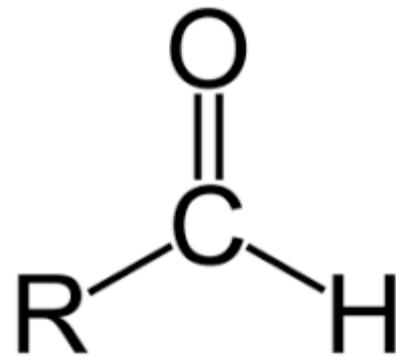
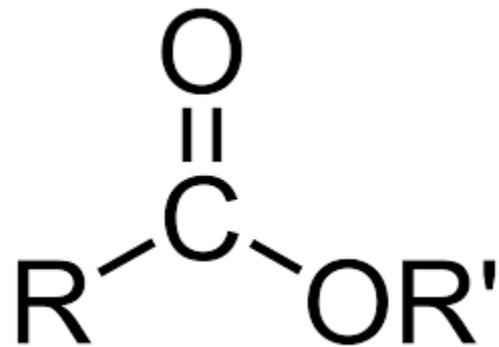
• هي مركبات عضوية تحتوي في تركيبها علي عنصر الاوكسجين ، ذات درجة غليان مرتفعة ووزن جزيئي عالي توجد بشكل حوامض عضوية (الحوامض النفثينية) وبشكل مركبات متعادلة بنسبة اقل مثل الراتنجات ، ولا تزيد نسبتها عادة على ١ % .

• تتواجد المركبات الاوكسجينية الحامضية في المقاطع الوسطية بنسبة عالية ولهذا فان الفحص المختبري للحوامض العضوية حل محل فحص تعيين المركبات الاوكسجينية الكلية ، وتشكل الحوامض العضوية التي تحتوي على عدد ذرات (١ - ٦) ذرة كربون معظم الحوامض العضوية في النفط الخام .

• تسبب هذه المركبات التآكل للمعدات والوحدات النفطية بسبب الطبيعة الحامضية لها ويزداد تأثيرها مع ارتفاع درجة الحرارة ، كما وتسبب تسمم العامل المساعد بسبب الترسبات الفحمية التي تولدها نتيجة تفاعلات البلمرة ، وهي بذلك تسبب انخفاض اسعار النفط الخام مقارنة بالنفوط الخالية من هذه المركبات .

• ان هذه المركبات توجد في جميع انواع النفوط الخام وبنسب متفاوتة ، حيث ترتبط مجموعة الكاربوكسيل مع حلقة او حلقتين من مركب نفثيني .

المركبات الكربوكسيلية

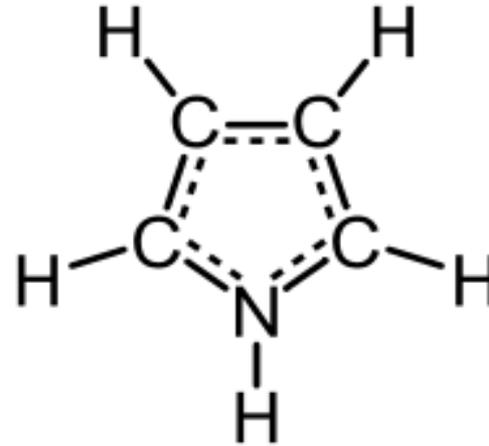
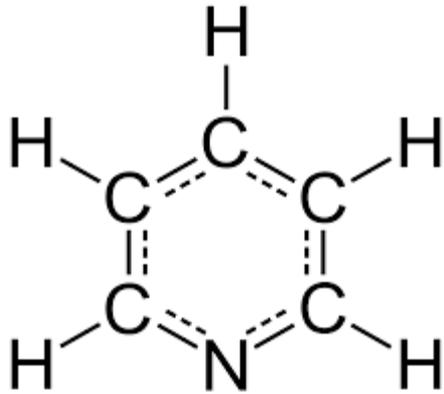


• ج / المركبات النتروجينية Nitrogen Compounds

:

- وهي مركبات عضوية غير هايدروكاربونية يدخل في تركيبها عنصر النيتروجين تتواجد بنسبة عالية في المقاطع الثقيلة بسبب وزنها الجزيئي العالي ودرجة الغليان المرتفعة ، ومعظم المركبات النتروجينية في النفط الخام ذات سلوك قاعدي مثل الكوينولين Quinoline والبيريدين Pyridine والقليل منها متعادل مثل البايرول Pyrrol والاندول Indole .

البايروول والبيريدين



- وتتواجد على الاغلب بنسبة صغيرة تترواح بين ٠.٣ - ٠.٣ % وتتركز في المتبقي من التقطير الجوي (النفط المختزل R.C). المركبات النتروجينية مواد اساسية لتكوين الراتنجات والاصماغ في النفط الخام والذي يسبب انسداد المرشحات وحاقيات الوقود في المحركات **Nozzle** كما انها مركبات تتاثر بالضوء وهي بذلك تغير لون المنتج عند تعرضه للضوء . وتعمل هذه المركبات على زيادة الترسبات الفحمية على العامل المساعد في المفاعلات كما في وحدة هدرجة الكيروسين .

● د / المركبات الفلزية العضوية Organometallic : Compounds

- وهي مركبات عضوية غير هيدروكاربونية يدخل في تركيبها عنصر فلزي يتواجد بنسبة عالية في المقاطع الثقيلة بسبب وزنها الجزيئي العالي ودرجة الغليان المرتفع ، يمكن تقسيمها الى مجموعتين من حيث التأثير وكما يلي :
- المجموعة الاولى : مجموعة عناصر (الزنك ، التيتانيوم ، الكالسيوم ، المغنيسيوم) وهي تساعد على ثبات المستحلب المائي في النفط الخام .
- المجموعة الثانية : مجموعة عناصر (النيكل ، الفانديوم ، الكوبلت ، الصوديوم) والتي تعمل على تاكل الحجر الناري في بطانة الافران والمراجل البخارية .

- ٣ الشوائب غير ذائبة (الماء والاملاح والرواسب)
Insoluble Impurities : يتواجد الماء ذو التركيز الملحي العالي في النفط الخام بتركيز مختلفة اعتمادا على نوع النفط الخام ومناطق استخراجة والالية المتبعة للاستخراج ، ويعتبر الماء المستحلب الذي لا يمكن فصله بالطرق التقليدية مادة غير مرغوب بها في الوحدات الصناعية لما يسببه من مضار كبيرة على المعدات والمنتجات وخاصة الافران والمراجل البخارية .

- ويجب ان لا تزيد نسبة الماء في النفط الخام عن ٥,٠ % ، اما مصدر الماء في النفط الخام فهو الماء الموجود في المكمن النفطي والذي يندفع مع النفط بفعل ضغط المكمن وكذلك طرق الانتاج بالحقن المائي للبيئر .

- اما الاملاح فهي املاح البيكربونات والكبريتيدات والكلوريدات متحد مع عناصر الكالسيوم والصوديوم والتي تسبب مشاكل كثيرة في الصناعة النفطية وخاصة في الافران والمبادلات والمراجل البخارية حيث تترسب على بطانة الانابيب مؤدية الى فقدان كفاءة التبادل الحراري اضافة الى تاكل الانابيب والمعدات .

- اما الرواسب Sediments : فهي مواد صلبة عالقة في النفط الخام ومنتشرة فيه مثل الرمل والبلورات الملحية او قشور صدا الحديد والتي تؤدي الى انسداد الانابيب والصمامات والمرشحات كما انها تساعد على تاكل الانابيب والمعدات الاخرى .

الفصل الثالث

تصنيف النفط الخام والفحوصات المختبرية

يوجد العديد من طرق تصنيف النفط الخام اعتمادا على مواصفة فيزيائية أو كيميائية الا ان اغلب هذه الطرق ذات استخدام محدود والقليل منها ذات استخدام عام يدخل في كثير من مجالات التعاملات النفطية الصناعية والتجارية ، ومن اهم طرق تصنيف النفط الخام ما يلي :

١- تصنيف حسب طبيعة مكونات النفط الخام الاساسية
ويصنف الى :

أ- **نفط ذو اساس برافيني Paraffin Base Petroleum** :
وتشكل البرافينات فيه النسبة العظمى لمكوناته والمتبقي بعد التقطير يكون غنيا بمادة الشمع (Wax) ، وقد يحتوي على نسبة ضئيلة من الاسفلت .

● ب- **Asphalt Base Petroleum** اسفلتي اساس خام ذو

ويحتوي على نسبة عالية من المركبات الاسفلتية ونسب ضئيلة من الشمع البرافيني وتشكل المركبات النفثينية الحلقية نسبة جدا عالية من مكوناته.

ج- **Mixed Base Petroleum** مختلط اساس خام ذو

ويحتوي على نسب متقاربة من المركبات البرافينية والنفثينية ، بحيث ان المقاطع الخفيفة تكون غنية بالبرافينات والثقيلة غنية بالنفثينات وتحتوي على نسبة من الاروماتيات ، ونسب هذه المواد تختلف حسب مصدر البترول.

٢- تصنيف حسب درجة معهد البترول الامريكي API

ويصنف النفط الخام حسب هذه الدرجة الى :

أ- نـفـط خـفـيـف ذـو درـجـة API اعلى من ٣٥ .

ب- نـفـط مـتـوسـط ذـو درـجـة API اكبر من ٢٨ و اقل من ٣٥

ت- نـفـط ثـقـيـل ذـو درـجـة API اقل من ٢٨

علما ان معظم انواع النفط الخام تنحصر قيمة API بين ٢٠- ٤٥ درجة.

● ٣ - تصنيف حسب المحتوى الكبريتي ويصنف الى :

أ- نطف ذو محتوى كبريتي عالي عندما تكون نسبة الكبريت اكبر من ٣% وزنا

ب- نطف ذو محتوى كبريتي متوسط عندما تكون نسبة الكبريت وزنا اقل ٣% و اكبر ١%

ت- نطف ذو محتوى كبريتي واطئ عندما تكون نسبة الكبريت اقل من ١% وزنا

• وهناك تصنيف اخرى مثل :

تصنيف حسب محتوى الشمع

تصنيف حسب اللزوجة

تصنيف حسب محتوى المواد الراتنجية

تصنيف حسب محتوى النتروجين

الفحوصات المختبرية

- هناك العديد من الفحوصات المختبرية للنفط الخام والمشتقات الأخرى منها ما هو يومي وآخر بين فترات متفاوتة ومن أهم هذه الفحوصات ما يلي :-

١- معامل التشخيص (K) Characterization Factor

وهو معامل يمكن من خلاله تحديد صنف النفط الخام اذا كان ذو طبيعة برافينية او نفثينية او عطرية ويحسب من المعادلة التالية :

$$K = T^{1/2} / S.G$$

حيث ان $T =$ درجة الغليان بوحدة رانكين

مقياس رانكين هو مقياس للحرارة المطلقة. سميت على اسم الفيزيائي الأسكتلندي **وليم رانكين.**

$$R^{\circ} = F^{\circ} + 460$$

= الوزن النوعي بدرجة ٦٠/٦٠ فهرنهايت S.G

ويصنف النفط الخام حسب المعامل التشخيص الى خمسة انواع ليكون الاول اكثر النفوط ذو محتوى برافيني والخامس ذو محتوى برافيني قليل لاحظ الجدول ادناه

المجموع	معامل التشخيص K
ممتاز	12.2 – 12.6
جيد جدا	12.0 – 12.1
جيد	11.8 – 11.9
متوسط	11.6 – 11.7
قليل	11.6 – 11.5

● تعتبر الدرجة المئوية (سليوس) هي أشهر وسيلة لقياس درجات الحرارة في العالم ، و قد إكتشفها العالم أنجليوس سيليسوس ألماني المنشأ ، و هي الوحدة المستخدمة بصفة عامة ، لقد تم إكتشافها عن طريق تجمد في الماء و رمز لها بالرقم صفر ، و تنتهي بالرقم مئة و هي تعتبر درجة غليان الماء ، لذا تعتبر المسافة بين صفر و مئة متساوية في الدرجات تدريجياً و تسمى كل درجة مئوية .

● **الكلفن** : هي تلقب بدرجة الحرارة المطلقة ، و هي الوحدة التي تعتمد عليها في النظام الدولي ، و قد تم إكتشافها عن طريق العالم كلفن بريطاني المنشأ .

● **الرانكن** : تعتبر الرانكن وحدة قياس للحرارة المطلقة ، و قد تم إكتشافها عن طريق العالم وليم رانكين الإسكتلندي المنشأ .

٢ – الكثافة و الوزن النوعي : Density & Specific Gravity

تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجم

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

وتقاس بوحدات الكثافة (غم/سم^٣) او (كغم / لتر)

يعد فحص الكثافة من الفحوصات المهمة لكونه يدخل في كثير من الحسابات التجارية والصناعية بصورة مباشرة او غير مباشرة من خلال كونها عامل اساس في تحديد متغيرات او قيم اخرى ذات اهمية في الصناعة النفطية.

وتعتمد قيمة الكثافة المقاسة على طبيعة المركبات المكونة للنفط الخام حيث ان النفط البرافيني يمتاز بكونه اقل كثافة من النفط الاسفلتي.

ان المركبات البرافينية اقل كثافة من النفثينية التي لها نفس عدد الذرات من الكربون والنفثينية اقل من العطرية ، ومن ذلك يتبين انه من خلال الكثافة يمكن الاشارة الى نوع او طبيعة المركبات المكونة للنفط الخام.

تتراوح كثافة النفط الخام من 0.73 الى 1.1 غم/سم³ ولكن اغلب نفوط العالم تقع كثافته بين (0.9 – 0.82)،

وتجدر الإشارة الى ان كثافة السائل تتأثر بالحرارة فقط
اما الغازات فتتأثر بالضغط والحرارة.

ومن اهم مجالات استخدام الكثافة هو حساب الوزن
النوعي وذلك من العلاقة التالية :

$$\rho_m (60 F^\circ)$$

$$S.G = \text{-----}$$

$$\rho_w (60 F^\circ)$$

حيث ان S.G : الوزن النوعي

ρ_m : كثافة المادة عند درجة ٦٠ فهرنهايت

ρ_w : كثافة الماء عند درجة ٦٠ فهرنهايت

(درجة الحرارة المئوية $\times 9 / 5$) + ٣٢ = درجة الحرارة
بالفهرنهايت .

وللوزن النوعي اهمية كبيرة في كثير من الحسابات التي تدخل في عملية التصميم والتشغيل والسيطرة النوعية، وهناك عدة اجهزة تستخدم لحساب الكثافة منها :

أ- بإستخدام المكثاف الزجاجي Hydrometer:

ويستخدم للسوائل الشفافة القابلة للحركة اما مع الزيوت اللزجة فيترك لفترة زمنية لحين الاستقرار.

ب- طريقة البكنو ميتر Pycnometer:

وتستخدم للنفط الخام والمنتجات النفطية ذات الكثافة العالية والصلبة مثل الاسفلت والقطران ذات الالوان المعتمة.

• ٣- الكثافة بدرجة معهد البترول الامريكي

American Petroleum Institute Density

وهو مقياس للكثافة حسب اصطلاح معهد الابترول الامريكي اعتمادا على الوزن النوعي للنفط ويعبر عنه رياضيا بالعلاقة التالية :

$$API = (141.5 / SG) - 131.5$$

حيث ان S.G الوزن النوعي للنفط الخام.

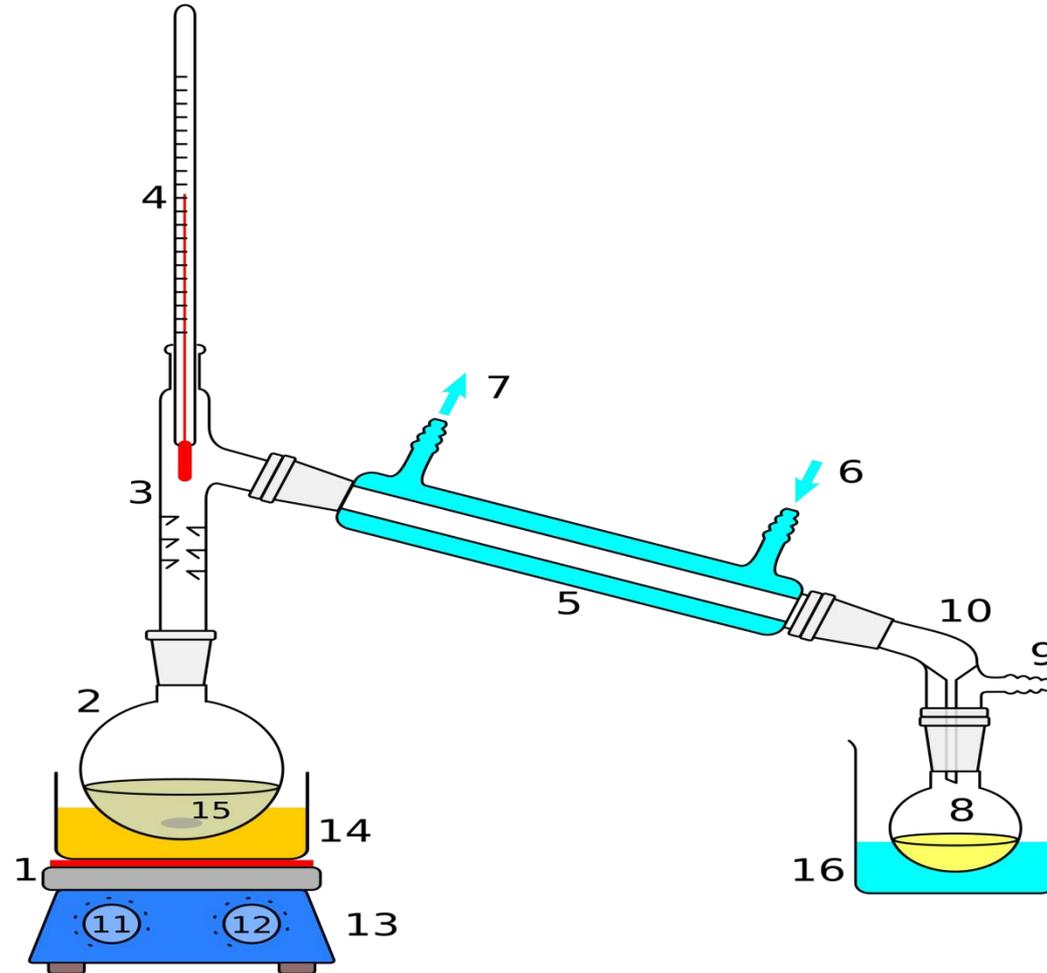
استخدم هذا الاصطلاح في التعاملات النفطية التجارية والصناعية لتكبير الفروقات البسيطة في الكثافة حسب النظام العالمي لأنها تكون اقل من الواحد دائماً

وباستعمال المعادلة اعلاه فانه سوف يتم تكبير الفارق بما لا يقل عن عشر درجات مما يسهل عملية التمييز بين النفوط الخام.

٤- درجة الغليان الابتدائية Initial Boiling Point (IBP)

وهي قراءة المحرار عند سقوط اول قطرة من السائل المتكثف في انبوبة التكثيف

جهاز التقطير البسيط



٥ – درجات الغليان النهائية Final Boiling Point (FBP)

وهي الدرجة الحرارية التي يسجلها المحرار عند تبخر جميع السائل من الدورق.

هاتان الدرجتان مهمتان جدا في عمليات التشغيل والسيطرة النوعية للنفط الخام حيث يتم من خلالهما السيطرة على وحدات التكرير وضبط المواصفات للمنتجات ضمن المعايير القياسية العالمية.

وتستخدم طريقة التقطير القياسي ASTM لمعرفة درجات الغليان الابتدائية والنهائية للمشتقات النفطية.

٦ – درجة الوميض (Flash Point (FP)

وهي اوطأ درجة حرارية تلتهب عندها ابخرة المنتج النفطي عند تقريب لهب منه وتنطفئ في الحال عند ابعاد مصدر اللهب.

ويستفاد من تحديد هذه الدرجة معرفة كفاءة عملية التقطير ومدى نقاوة المنتج حيث تعد مؤشر مهم لوجود المركبات الخفيفة في المنتجات البترولية ، كما انها عامل مهم في تحديد ظروف الخزن الجيد والامن كما ويستفاد منها في الكشف عن تلوث الدهون المستعملة ببقايا الوقود غير المحترق.

توجد طرق متنوعة لقياس هذه الدرجة من اهمها :

أ- جهاز ايبيل (القدح المغلق) (ABEL) : يستخدم
للمنتجات الخفيفة.

ب- جهاز بنسكي مارتن (Pensky Martin) : يستخدم
للمنتجات قليلة الطيارة مثل زيت الوقود والدهون.

ت- جهاز كلفلاند المفتوح (Cleveland Test): يستخدم
للمنتجات البترولية التي لا تقل درجة وميضها عن

المنتج النفطي	درجة الوميض (م°)
الكيروسين	37.8
الكازولين	51
زيت الديزل	51
زيوت التزيت	320 - 130

٧- درجة الأتقاد Ignition Point

وهي اوطأ درجة حرارية للمنتوج النفطي تشتعل عندها ابخرته عند تقريب لهب منه ولا ينطفئ عند ابعاد اللهب.

من معرفة هذه الدرجة يمكن تحديد درجات الحرارة التي يمكن التعامل فيها مع المنتوج دون التعرض لمخاطر الحريق. ويستعمل لهذا الفحص جهاز ايبيل او كليفلاند.

ان درجة الاشتعال اعلى من درجة الوميض، ولهذا فإن استمرار الاشتعال في درجة الاتقاد ناتج عن معدل التبخير العالي على عكس درجة الوميض حيث معدل التبخير منخفض وهذا ما يفسر انطفاء اللهب بسرعة.

٨ - درجة التحلل Decomposition Point

وهي الدرجة الحرارية التي يحصل عندها تحلل الجزيئات الداخلة في تركيب المنتج، وتحصل عند درجات الحرارة العالية، ولتجنب هذه الظاهرة في الوحدات التشغيلية من افران ومبادلات حرارية .. الخ يتم اللجوء الى العمل تحت ضغط فراغي بدلا من الضغط الجوي كما في عملية تكرير النفط المختزل (R.C) في وحدات التقطير الفراغي. كما يستفاد من هذه الدرجة في وحدات التكسير للمنتجات النفطية لانتاج منتجات اخف وذلك بتحديد الدرجة الحرارية المناسبة للتحلل او التكسر تحت الظروف الاخرى للوحدة والتي تسمح بتوجه التفاعل.

٩ - نسبة الرماد Ash Content

هي النسبة المئوية الوزنية للمواد غير العضوية المتخلفة عند حرق النموذج النفطي في ظروف معينة وهناك عدة طرق لحساب هذه النسبة ومن أهمها :

- الطريقة المختبرية (القياسية) : وتقتصر على المنتجات النفطية الخالية من الإضافات المكونة للرماد
- طريقة الفرن الكهربائي وتستخدم للمنتجات التي تحتوي على مواد معدنية مضافة مثل المحسنات.
- طريقة تحديد نسبة الرماد المكبرت Sulphated Ash في زيوت التزيت الحاوية على الإضافات وتتم العملية باستخدام حامض الكبريتيك.

ان الغاية من هذا الفحص هو تحديد كمية ونوعية
الفلزات واللافلزات في النفط الخام ومنتجاته حيث ان
الرماد المتبقي يمثل اكاسيد الفلزات واللافلزات مثل
الصوديوم والفانديوم وغيرها.

ان هذه المواد الفلزية لها تأثيرها الكبير على ثباتية
المستحلب المائي في النفط الخام وفي تآكل بطانة
الافران لذا يجب تحديد نوعيتها وكميتها وبذلك يمكن
تحديد نوعية والتركيز المناسب لكاسرات الاستحلاب
في وحدة ازالة الماء والاملاح من النفط الخام.

١٠ - القيمة الحرارية Calorific Value

وهي كمية الحرارة الناتجة من تحول المركب الى مكوناته بالاكسدة. عن احتراق (اكسدة) اي مادة نفطية في الهواء يحصل تفاعل مع الاوكسجين ينتج عنه ابعث حرارة وتولد ثاني اوكسيد الكربون وبخار ماء.

ان الحرارة الناتجة تعتمد على نوع المركبات الداخلة في تكوين المنتج وكمية المواد الشائبة الداخلة فيه، وهناك نوعان من القيمة الحرارية :

- القيمة الحرارية الاجمالية Gross Calorific Value

- وتعرف على انها كمية الحرارة الناتجة من حرق وحدة وزنية من الوقود في ظروف قياسية بوجود الاوكسجين المشبع ببخار الماء في داخل فرن خاص (مسعر).

- القيمة الحرارية الدنيا (الصافية) **Net Calorific Value**

- هي كمية الحرارة الاجمالية للوقود تحت ضغط ثابت مطروح منها الحرارة الكامنة لتبخير الماء الموجود في الوقود.

حيث ان

الحرارة الصافية = الحرارة الاجمالية - الحرارة الكامنة لتبخير الماء
ومن ذلك ظهر مفهوم الكفاءة الحرارية والذي يشير الى كمية الحرارة التي يمكن الاستفادة منها فعلا كنسبة الى مجموع الحرارة المتولدة من الاحتراق وترتفع هذه النسبة كلما كان الوقود اثقل.

ومثال على الكفاءة الحرارية ما يلي :

84%	الغاز الطبيعي
88%	المقطرات الوسطية
90%	الفحم الحجري

وبصورة عامة فإن القيمة الحرارية تنخفض بزيادة الوزن النوعي ونسبة الشوائب من الماء والمركبات الكبريتية والفلزية.

ان الوحدة العالمية لقياس القيمة الحرارية هي جول/غم او سعرة/غرام اما بالنظام البريطاني فتقاس بوحدة BTU (**British thermal unit**) والتي تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لتسخين 1 باوند (1 رطل) من الماء درجة واحدة فهرنهايت .

١١ - الضغط البخاري Vapor Pressure

هو الضغط الذي تولده ابخرة المادة المتطايرة في وعاء مغلق وفي درجة حرارة 37.8م°، ويتم تعيينه مختبريا بطريقة ريد للضغط البخاري Reid Vapor Pressure.

يحتسب الضغط البخاري لأغراض السلامة اثناء عمليات النقل والخزن لتحديد نوعية الخزانات المناسبة لخزن المنتج كما ويعتبر عامل مهم في ضبط العملية التشغيلية في وحدات التكرير وفي ابراج التثبيت لضمان الحصول على منتجات بمواصفات قياسية.

ان ضبط قيمة الضغط البخاري للبانزين عملية مهمة لتجنب ظاهرة الاختناق البخاري في محرك السيارة والتي تعتبر مؤشر على وجود مواد خفيفة متطايرة بنسبة عالية اكثر من المسموح به، ولهذا تضاف مادة البيوتان الى الكازولين بنسب معينة لغرض تحسين الضغط البخاري بما يتلائم مع درجة حرارة الجو.

يقاس الضغط البخاري بوحدة كغم/سم² او باوند/انج²

الضغط البخاري	المادة
5 , 17	بروبان
9 .4	بيوتان
8.10	الغاز السائل LPG
84,0 – 63,0	الكازولين

الفصل الرابع

تثبيت النفط الخام وإزالة الماء
والأملاح منه

يستخرج النفط الخام من البئر بضغط عالي بسبب الغازات الذائبة فيه ، كما انه يحتوي على كثير من المركبات الضارة مثل الماء والاملاح والمركبات الكبريتية ، وهذه المركبات مع الضغط المرتفع تجعل عملية تكرير النفط او تصديره امرا صعبا ، ولهذا فان النفط الخام يمر بعدة عمليات قبل وروده الى المصفى لغرض تهيئته لهذه العملية

واول هذه العمليات هي عزل الغاز بخفض الضغط التدريجي عن النفط الخام في وحدات خاصة تسمى بالعازلات وتوجد في مجمع لها يدعى بمحطات عزل الغاز . ثم تليها مرحلة التثبيت للتخلص من غاز كبريتيد الهيدروجين H₂S بوحدات التثبيت ثم عملية عزل الماء والاملاح من النفط الخام.

تثبيت النفط الخام

Crude Oil Stabilization Process

تثبيت النفط أو تركيز النفط الخام من العمليات المهمة والتي تعد احد مراحل إعداد النفط للتكرير قبل وروده إلى المصفى ، كما أنها تستخدم مع جميع المنتجات النفطية الناتجة من وحدات التكرير وتحسين البنزين والتكسير ولكن تختلف شدة العملية من موقع إلى آخر اعتمادا على تركيز الغاز أو المركبات الخفيفة في المنتج .

يُثبت النفط الخام جزئياً عند ضغط رأس البئر ويتم نقله من محطات عزل الغاز إلى خزانات كروية مصممة ل تخزين النفط الخام تحت ضغط عالي يصل إلى (50 Lb/in²) (٥٠ باوند لكل انج مربع)

ثم يرسل إلى وحدات التثبيت ليصبح بعدها جاهزاً للتصدير أو يرسل إلى مصافي للتكرير .

$$1 \text{ bar} = 14.5038 \text{ Lb /in}^2$$

$$1 \text{ Lb /in}^2 = 0.068947 \text{ bar}$$

ويثبت النفط الخام للأسباب التالية :

- ١- التخلص من غاز كبريتيد الهيدروجين الحامضي والذي يتسبب بتآكل المعدات والانابيب النفطية مسببا اضرارا كبيرة في الصناعة النفطية.
- ٢- جمع من الغازات الهيدروكربونية الذائبة في النفط الخام وخاصة غاز الميثان والايثان والبروبان للاستفادة منها كوقود في صناعة الغاز.
- ٣- المحافظة على المركبات الهيدروكربونية الثمينة عالية التطاير مثل البيوتان والبنتان في النفط الخام.
- ٤- زيادة الطاقة الحجمية للضخ في انابيب النفط الخام من خلال فصل الغازات عن النفط الخام.
- ٥- التخلص من الشوائب الصلبة باستخدام المرشحات.

توجد ثلاث انواع لوحدات التثبيت للنفط الخام والتي تستخدم في مرحلة ما قبل التكرير وهي :

• ١- وحدة التركيز الحارة ذات المرحلتين:

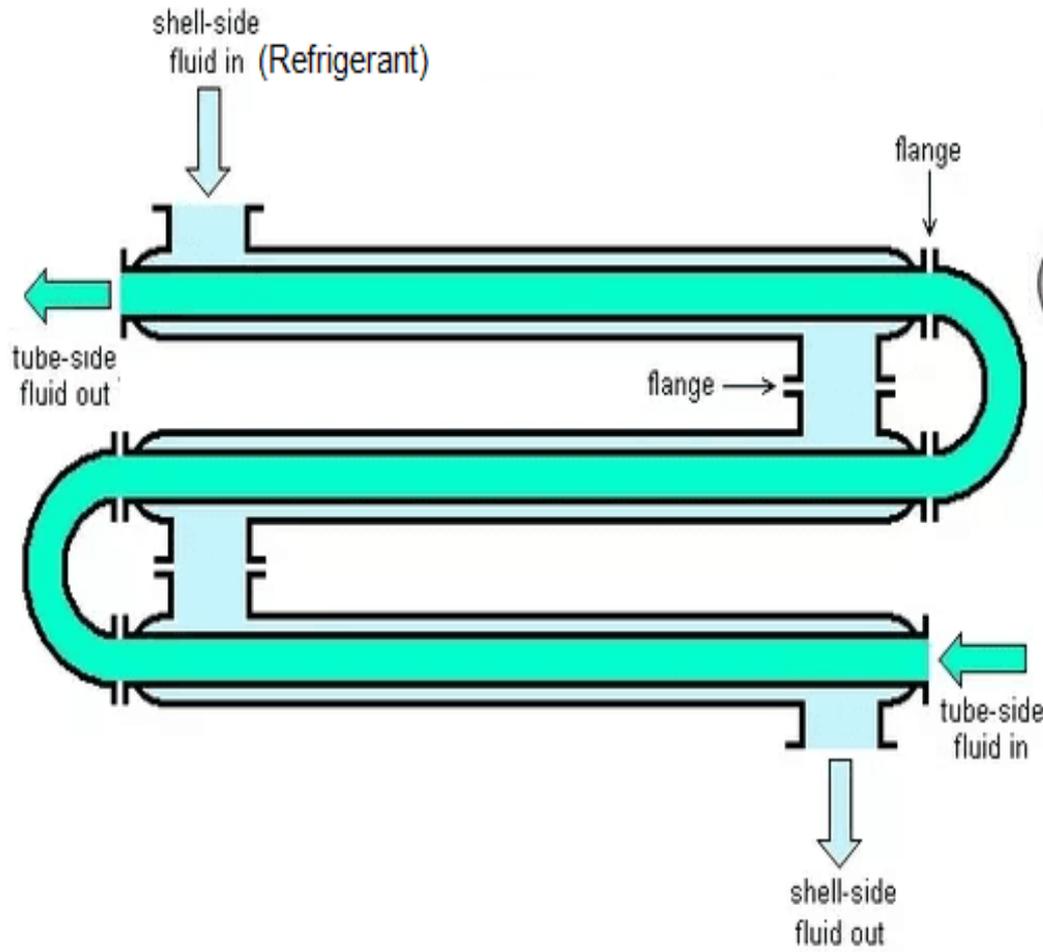
يضخ النفط الخام من الخزان الكروي الى الوحدة ليمر الى **مبادل حراري E1** حيث يسخن الى درجة حرارة ٢٠٠ فهرنهايت ثم الى برج التسخين الاول والذي يكون ضغطه حوالي ٩٠ باوند / انج ٢.

من هذا البرج يسحب جزء من النفط الخام حيث يسخن في فرن الى درجة حرارة (٥٤٠-٥٥٠) لغرض المحافظة على التدرج الحراري للبرج وضغط البرج ، وتحت هذه الظروف تتصاعد الغازات والابخرة نحو الاعلى لتخرج من اعلى البرج ثم تمر بمكثف E2 لتنتهي بوعاء فصل (separator) لغرض فصل السوائل عن الغازات والابخرة.

المبادل الحراري

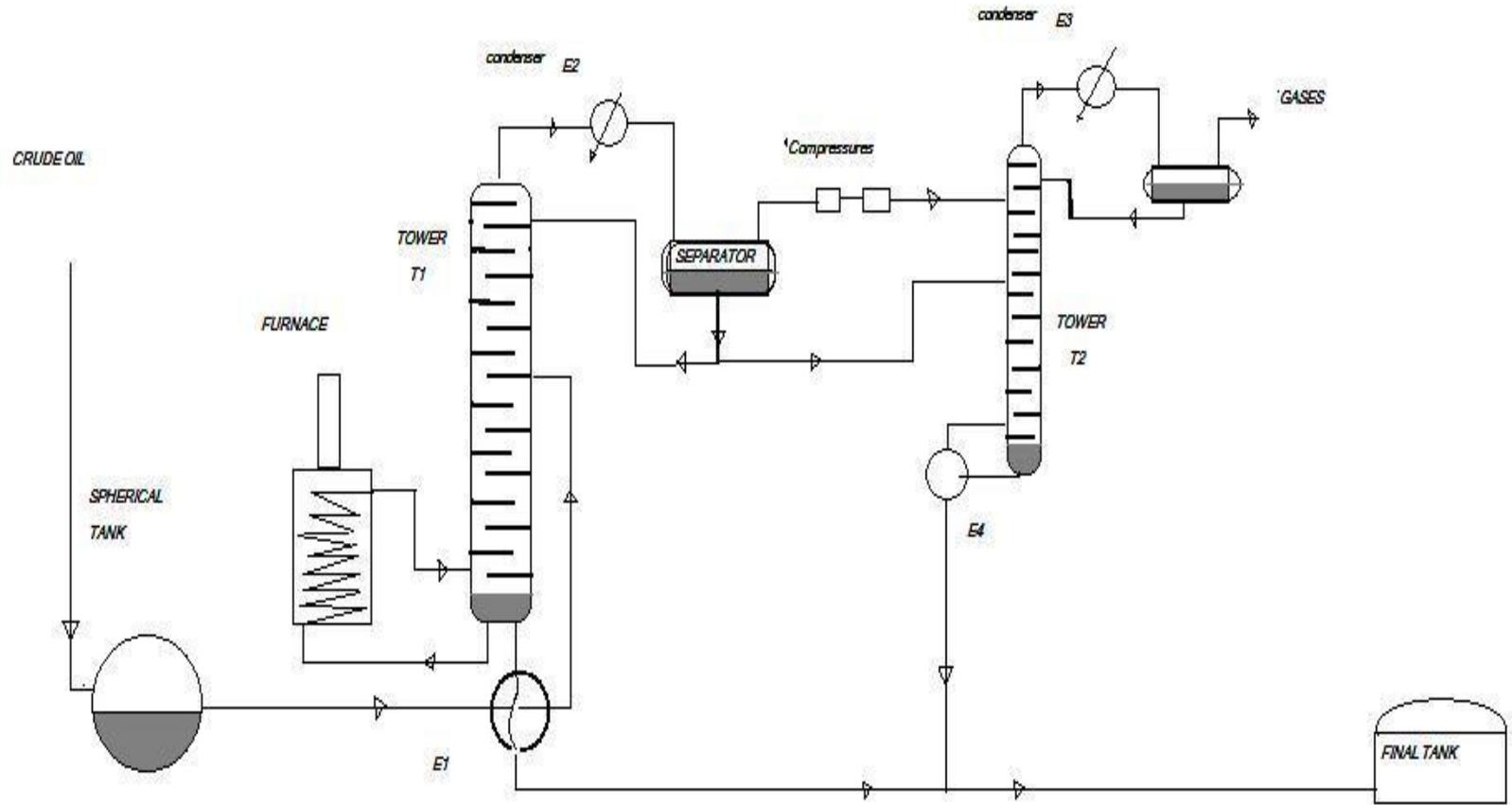
- المبادل الحراري هو جهاز يُستخدم لتغيير درجة حرارة الموائع عن طريق تمريرها في أنابيب تتخلل وسط آخر. يكون الوسط الآخر عالي الحرارة إذا أردنا رفع درجة حرارة السائل أو الغاز المرغوب رفع حرارته. كما يمكن تبريد السائل أو الغاز المطلوب تبريده بتمريره في أنابيب تمر في وسط آخر درجة حرارته منخفضة.

انواع من المبادلات الحرارية



- السائل المتكثف يعاد جزء منه الى اعلى البرج كراجع للمحافظة على ضغط البرج وتدرجه الحراري حيث تكون الحرارة في اعلى البرج ١٧٠ فهرنهايت واسفل البرج ٤٢٠ فهرنهايت ، اما النفط الخام الخارج من اسفل البرج فقد اصبح خاليا من الغازات وكبريتيد الهيدروجين H₂S والذي يمرر على المبادلة E₁ لغرض تبريده ثم يرسل الى خزان النفط المثبت.

- اما الأبخرة والغازات التي لم تكثف في المكثف فترسل الى كابسة ومنها الى برج مرحلة التسخين الثانية مع كمية من سائل الأبخرة المتكثفة حيث يتم فيها البرج تكثيف السوائل الخفيفة المتطايرة وذلك باستخدام تسخين اقل مما هو عليه في البرج الاول حيث تكون درجة حرارة اعلى البرج ١٢٠ فهرنهايت.
- المخطط التالي يمثل مخطط وحدة التثبيت الحارة ذات المرحلتين:



وحدة النزع الباردة

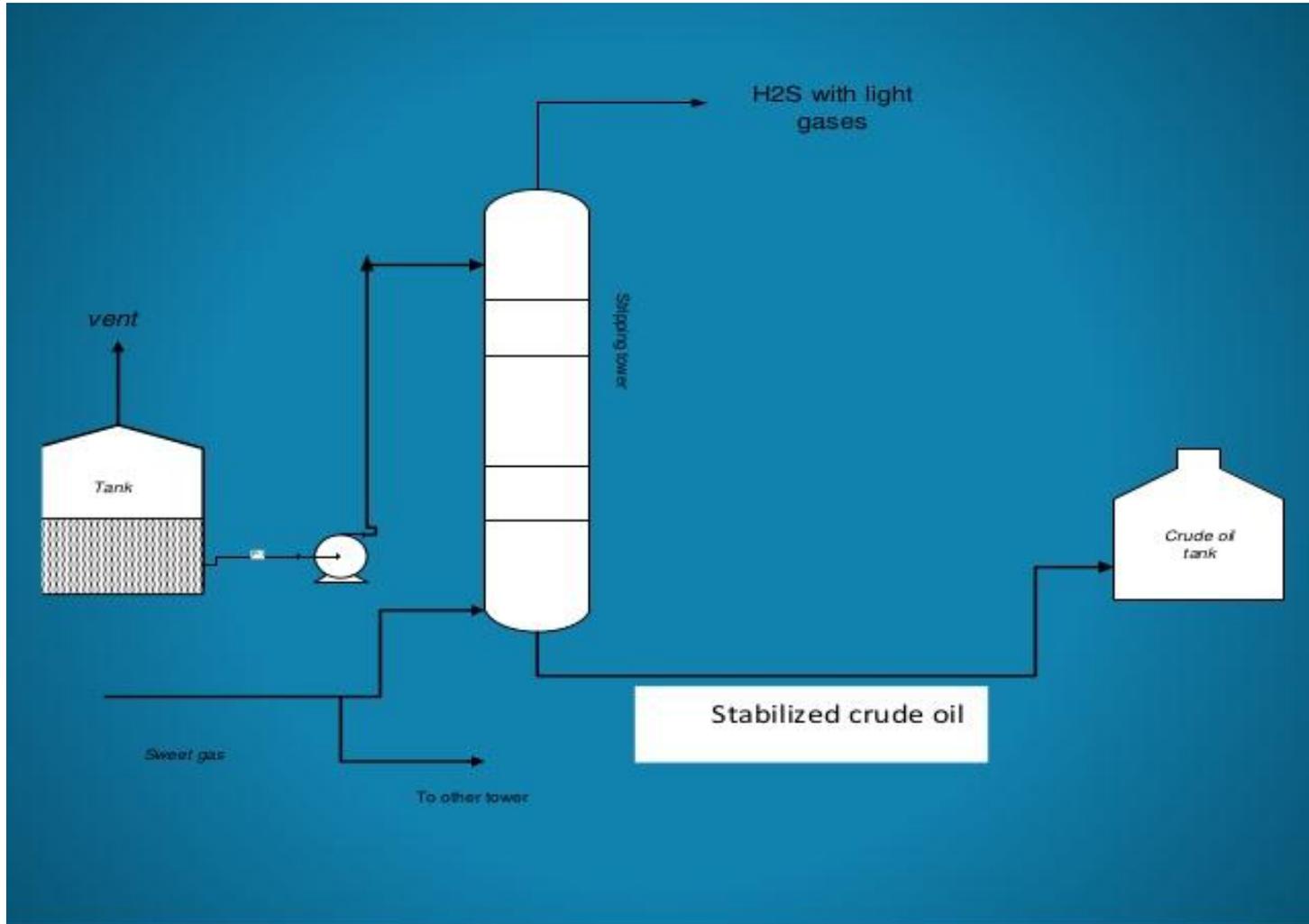
- تعتبر هذه الطريقة افضل من الطريقة السابقة من حيث الظروف التشغيلية والكلفة ، الا انها اقل كفاءة في عملية نزع الغازات وخاصة H_2S .
- في هذه الوحدة يتم فصل الغازات دون اللجوء الى التسخين وانما تعتمد على عملية خفض الضغط التدريجي قبل دخوله الى برج التثبيت لغرض ضمان عدم تطاير المركبات الخفيفة الثمينة مثل البنتان والهكسان.

يدخل النفط الخام الى برج النزع من اعلى البرج الذي يحتوي على صواني ويعاكسه بالاتجاه غاز حلو خالي من غاز كبريتيد الهيدروجين يضح من اسفل البرج وعند تلامس الغاز مع النفط النازل على سطح الصينية يتم نزع غاز كبريتيد الهيدروجين والغازات الخفيفة الاخرى ، وبذلك يخرج النفط الخام من اسفل البرج ليرسل الى الخزان او يرسل الى برج تثبيت ثاني في حالة وجود تركيز عالي لغاز كبريتيد الهيدروجين والحصول على نقاوة اكبر ، اما الغازات الخارجة من اعلى البرج فترسل الى وحدات معالجة الغاز والفائض منه الى منافذ الحرق.

ان هذه الطريقة لا تعطي نفس نتائج الطريقة السابقة حيث لا يمكن السيطرة بشكل كافي بالاحتفاظ بالمواد الهيدروكاربونية الخفيفة اضافة الى ان عملية فصل غاز كبريتيد الهيدروجين ليست كفوءة مقارنة بالطريقة السابقة.

والشكل التالي يمثل مخطط جريان وحدة التثبيت الباردة

وحدة النزع الباردة



٣- وحدة التثبيت الحارة : Hot Stabilization Unit

وتدعى ايضا بوحدة التطييب Desorber Unit وهي من افضل الطرق المستخدمة للتثبيت وذات كفاءة عالية مقارنة مع الطرق السابقة، كما ان كلفة النصب والتشغيل اقل مما هي عليه في وحدة التركيز الحارة ذات المرحلتين .

يضخ النفط الخام من الخزن الكروي بضغط ٥٠ باوند / انج مربع الى برج التثبيت حيث يدخل من اعلى البرج وقد اصبح ضغطه بين (١٤ - ١٦) باوند /انج مربع ، ونتيجة لذلك فان الغازات المذابة تتحرر مع نسبة ٢٠% من غاز كبريتيد الهيدروجين .

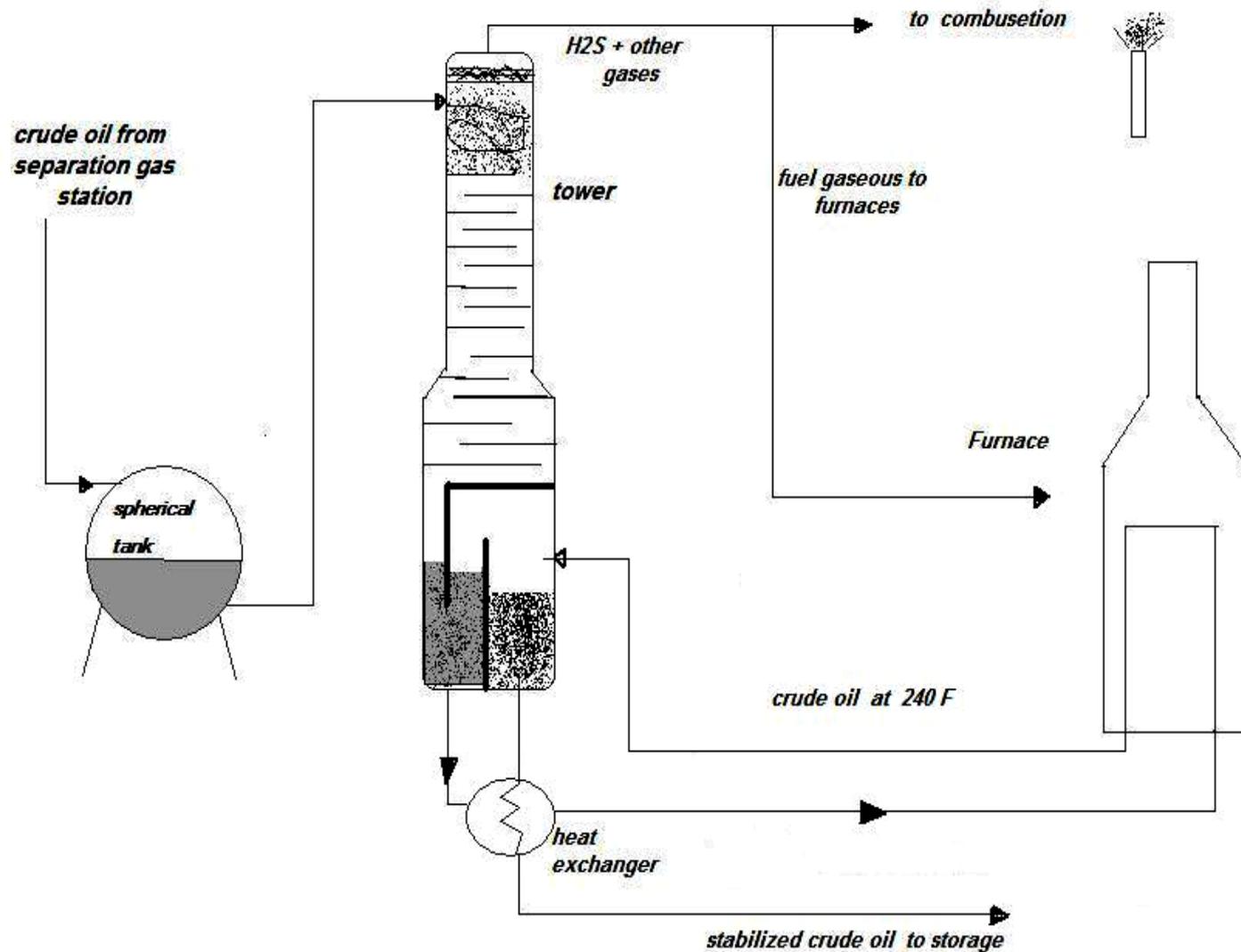
كما ان الجزء العلوي من البرج خالي من الصواني بحيث يسمح لدخول النفط الخام بشكل حلزوني مما يساعد على فصل الغاز بكفاءة اكبر، وهذه الغازات الخارجة من اعلى البرج اما ترسل الى الافران كوقود او ترسل الى وحدات معاملة الغاز والفائض يرسل للحرق.

اما النفط الخام فانه يسقط نحو الاسفل عبر الصواني والتي تشكل الجزء الاكبر من برج التجزئة ليستقر في اسفل البرج.

• اسفل برج التثبيت مصمم كخزان صغير يتكون من جزئين معزولين ، الاول الذي يتجمع فيه النفط الخام المتساقط من الصواني حيث يسحب بواسطة مضخة ليرسل الى فرن انبوبي ليسخن الى درجة حرارة بما يسمح بطرد الابخرة المتبقية الذائبة في النفط الخام وتحت ضغط البرج لتعاد الى النصف الثاني من اسفل البرج الذي يحصل فيه تقطير وميضي للغازات الذائبة متجها نحو الاعلى .

• اما النفط الخام المتبقي فيكون مثبت يسحب من اسفل النصف الثاني ليرسل الى خزائن التجميع بعد ان يمر بمبادل لغرض التبريد.

مخطط وحدة التثبيت الحارة

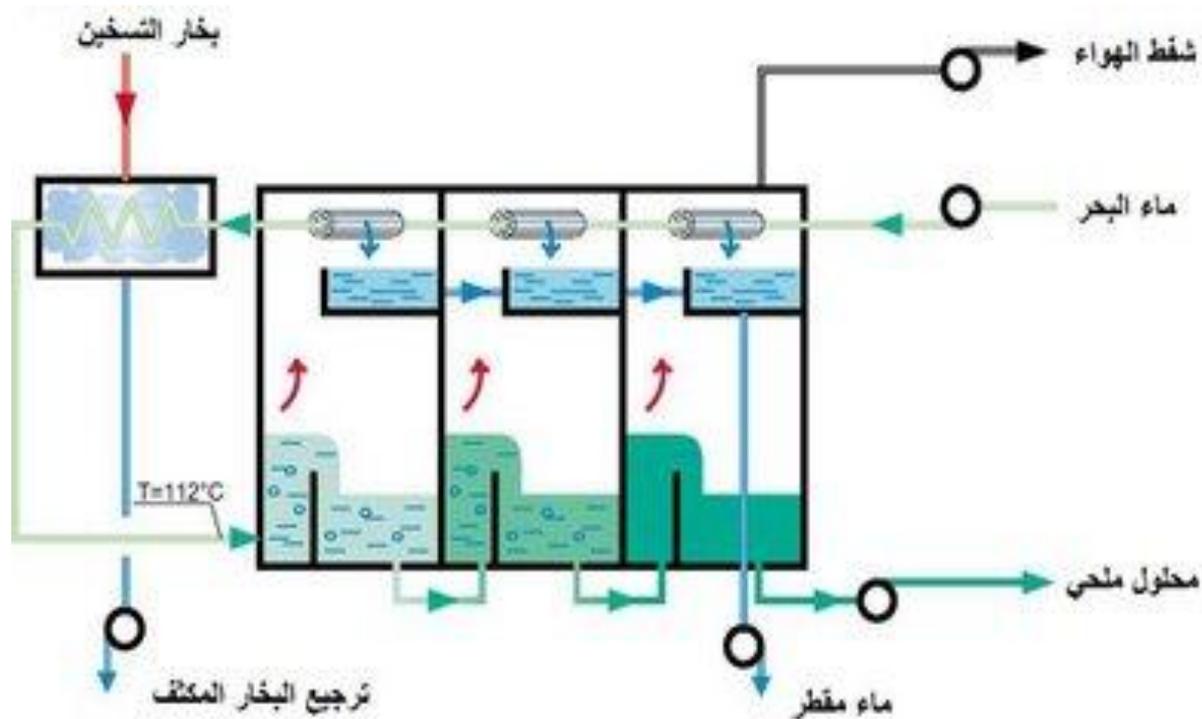


التقطير الوميضي

- لزيادة كفاءة وكمية المياه المقطرة استغل العلماء حقيقة علمية أخرى ألا وهي أن درجة غليان الماء تتناسب تناسباً طردياً مع الضغط الواقع على الماء، ويغلي الماء عند درجة ١٠٠ مئوية تحت الضغط الجوي العادي و كلما انخفض الضغط انخفضت درجة غليان الماء.

- فإذا رجعنا إلى مثالنا السابق وأخذنا ماء البحر المتبقي في السخان ووضعناه في وعاء آخر تحت ضغط منخفض فإن هذا الماء سيغلي تحت ضغط منخفض معين بدون تسخين الماء مرة أخرى وسنحصل على بخار ومن ثم ماء مقطر من هذا الوعاء.

- فإذا كررنا هذه العملية من إدخال الماء المالح في أوعية متتالية وجعلنا الضغط في كل وعاء أقل من الضغط في الوعاء السابق بما يكفي لغلي الماء في الوعاء ، حصلنا على ما يسمى بالتقطير الوميضي المتعدد المراحل والرسمه التالية توضح أساسيات هذه الطريقة:



طرق ازالة الماء والاملاح من النفط الخام

يعد الماء من الشوائب ذات التأثير التآكلي الكبير والسريع على المعدات والوحدات النفطية لكونه الوسط المناسب لتكوين المحاليل الالكتروليزية الملحية والحامضية والقاعدية.

ان الماء المنتج مع النفط قد يصل تركيز الاملاح فيه كحد اعلى الى ٣٠٠٠٠ جزء من المليون وهو تركيز عالي جدا، لهذا يجب التخلص من الماء والاملاح.

وتختلف نسبة الاملاح حسب نوع النفط ، وقد تبين ان الف برميل من الخام قد تحتوي على ما يصل الى (٢٦٠ باوند) من الاملاح.

وقد اتضح من بعض الدراسات ان وجود نسبة املاح تصل الى (١٠٠ باوند) لكل الف برميل خام تسبب ترسبات قدرها (٣ ft³/day) .

وجدير بالذكر ان نسبة الاملاح في الشرق الاوسط عموما تكون في حدود (١٠ Lb) لكل الف برميل خام. ولذلك فان حجم الترسبات المتوقعة من هذه الانواع يكون منخفضا نسبيا . إلا انه من الضروري تخفيض نسبة الاملاح الموجودة في النفط الخام عموما قبل ضخه الى برج التقطير الجوي حيث أن هذه الاملاح تؤدي الى تكوين حامض الهيدروكلوريك الذي يسبب تآكل الانابيب والمعدات.

• اهم مصادر الماء في النفط الخام :

• يتواجد الماء في النفط الخام من عدة مصادر منها ما هو طبيعي ومنها ما يكون بسبب طريقة الانتاج واهم هذه المصادر هو الماء الموجود في المكمن النفطي والذي يندفع مع النفط الخام نتيجة الضغط الهائل في المكمن كما ان طريقة استخراج النفط بالحقن المائي لغرض رفع ضغط المكمن من عوامل وجود الماء في النفط وتستخدم هذه الطريقة عند تقادم عمر البئر الانتاجي وتسبب هذه الطريقة الى خروج الماء مع النفط واستحلاب كمية منه بسبب اضطراب الجريان الشديد

- وتسبب التشققات في بطانة البئر الاسمنتية الى تسرب الماء الى داخله نتيجة هبوط الضغط وخاصة عندما يكون الانتاج بوساطة المضخات وليس بالدفق الذاتي نتيجة ضغط المكنن .

انواع الماء في النفط الخام

- ١- الماء الحر free water :- وهو الماء المنتشر في النفط الخام بشكل جزيئات او قطرات كبيرة تترسب بسهولة بفعل وزنها الكبير نسبيا في قعر العازلة .
- ٢- الماء المستحلب emulsified water :- هو الماء الذي ينتشر بشكل قطرات صغيرة جدا لا يمكن فصلها بالاستقرار عند ترك الماء لفترة طويلة . ويعتبر المستحلب مستقرا اذا لم ينفصل بالترسيب لمدة يوم كامل .
- ٣- الماء الذائب soluble water :- وهو الماء الذائب في النفط الخام ويشكل نسبة قليلة جدا لا تتجاوز 0.001% وزنا ولا يمكن فصله .

- ان اكثر انواع الماء ضررا هو الماء المستحلب لكونه يمثل محلول ملحي يصعب فصله بالاستقرار كما انه قد تكون قطرات الماء محاطة بغشاء رقيق من مواد غرينية تمنع اندماج القطرات مع بعضها البعض وتصبح ذات كتلة كبيرة يمكن ان تنفصل بفعل الجاذبية .

تأثير الماء والاملاح في النفط الخام

- ١- ترسب الاملاح في بطانة انابيب وقشرة المبادلات الحرارية والافران والمعدات النفطية الاخرى مما يؤدي الى تقليل كفاءة الانتاج وارتفاع كلفته ولهذا يجب ايقاف عمل الوحدة لغرض الصيانة وبشكل دوري .
- ٢- تحرر حامض الهيدروليك والذي يسبب التاكل ، حيث يؤدي تحلل الكلوريدات اثناء عملية التقطير الى تكون حامض الهيدروليك HCl .
- ان حامض الهيدروليك من الحوامض القوية ذات التأثير التآكلي الشديد لذا يتم معالجته باضافة او حقن مادة الامونيا القاعدية حيث ينتج عن التفاعل كلوريد المونيوم كنتاج لتفاعل التعادل ، الا ان كلوريد الامونيوم يؤدي ايضا الى التاكل لذا يجب ازالته مع الماء .

- ٣- وجود الاملاح يؤثر على الخواص الفيزيائية للمنتجات مثل اللون والرائحة واللزوجة ودرجات الغليان الابتدائية والنهائية .
- ٤- تلوث النواتج المتبقية والتي تعمل على تقليل جودة هذه المنتجات مثل تغيير خواص الاسفلت في النفاذية واللزوجة وانسداد الموقدات التي تعمل بزيت الوقود .
- ٥- زيادة استهلاك الطاقة حيث ان الماء يحتاج الى طاقة تبخير عالية تميزه عن الكثير من السوائل ولهذا فان نسبة قليلة من الماء سوف تستهلك جزء كبير نسبيا مع طاقة احتراق المكونات الهيدروكربونية الاخرى علما ان طاقة تبخر الماء تعادل ٨ مرات طاقة تبخر النفط الخام .

- ٦- تقلل من الطاقة الحجمية للضخ في الانابيب .
- ٧- الاملاح من العوامل المسممة للعامل المساعد في المفاعلات فمنهما ما يسبب التسمم المؤقت ، يمكن اعادة تنشيط العامل المساعد بعمليات معينة ومنها ما يسبب التسمم الدائم والذي يؤدي الى تلف العامل المساعد .

Emulsification الاستحلاب :

وهو تشتت سائل في سائل اخر لا يذوب احدها في الاخر بشكل قطرات صغيرة جدا . وتعتمد استقرارية المستحلب (Emulsion) على طبيعة الخلط وعلى التركيب الكيماوي لهما واللزجة ودرجة الحرارة .

ان اهم مصادر الماء في النفط الخام هو الماء الموجود في المكنن مع النفط الخام والماء المستخدم في عمليات حفر الابار واصلاحها لعمليات التكسير في البئر وعمليات التحميص التي يستخدم فيها الماء بالاضافة الى التشققات التي تحصل في بطانة البئر الاسمنتية والتي تؤدي الى نفاذ الماء من خلالها واختلاطه بالنفط .

• يحتوي النفط الخام بشكل عام على الماء بنسبة ٥ - ١٠ % حجما ويمكن ان ترتفع الى ١٠٠ % عند نهاية عمر البئر الانتاجية وخاصة عند استخدام طريقة الحقن بالماء لانتاج النفط .

• وهذا بدوره يخلق مشكلة في وحدات ازالة الماء والاملاح حيث تكون مصممة لتستوعب طاقة تصفية او نسبة ماء محددة مما ينتج عنه مع مرور الوقت استبدال او تطوير هذه الوحدات لكي تتمكن من عزل الماء بطاقة حجمية اكبر .

انواع المستحلبات Types of Emulsions

• ١- مستحلب الماء في النفط الخام Water In Oil Emulsion :

• عبارة عن قطرات صغيرة جدا من الماء منتشرة في النفط الخام وعادة ما تكون هذه القطرات محاطة بغشاء رقيق مكون من مواد غرينية تمنع اندماج هذه القطرات ولهذا تستخدم مواد كيميائية لكسر الغشاء .

• ٢- مستحلب النفط في الماء Oil In Water Emulsion :

عبارة عن قطرات صغيرة جدا من النفط الخام منتشرة في الماء ومثل هذا المستحلب تزداد نسبته مع تقادم عمر البئر حيث تقل نسبة النفط الى الماء في المكمن وبالاخص عند اللجوء الى الانتاج بالحقن المائي في البئر .

- ٣- المستحلب المخلوط Mixed Emulsion : هو مزيج من مستحلب الماء في النفط الخام ومستحلب النفط الخام في الماء ، وتكون عملية فصله اكثر تعقيدا من الانواع الاخرى لكونه يحتاج الى وحدات اكثر بالاضافة الى تعدد كاسرات الاستحلاب المستخدمة .
- وفي العادة فان المحلول الملحي لمستحلب الماء في النفط ينتشر في النفط على هيئة :
- مستحلب بسيط (Unstable emulsion) .
- او مستحلب دائم (Permanent emulsion) .

• والنوع الاول يمكن فصله بسهولة في اجهزة فصل السوائل Decanters وهي عادة ما تكون اسطوانات افقية تشبه العازلات الافقية المستخدمة في فصل الغاز عن النفط وتزود عادة بحواجز لتسهيل تجميع واندماج قطرات المحلول الملحي .

• ويسخن النفط الخام الى (250 F) قبل ضخه الى هذه العازلات وذلك لتسهيل حركة قطرات المحلول خلال النفط ، ويكون الجهاز تحت ضغط حوالي 100 psi حتى يمكن خفض تطاير الهيدروكربونات الخفيفة التي يحتويها النفط .

- وقد تستخدم أبراج بها حشو مناسب Packed Towers من الرمل أو مواد أخرى قبل أو بعد الفاصل الأفقي لتساعد على تجميع واندماج قطرات المحلول الملحي .
- وعادة يتم خلط النفط بكمية من المياه النقية تعمل على إذابة الأملاح فيها حتى يسهل فصلها عن النفط ويضاف إلى الماء القليل من الصودا الكاوية NaOH لرفع الأس الهيدروجيني للمحلول إلى $PH = 8-9$.

طرق ازالة الماء والاملاح من النفط الخام

- توجد هناك عدة عمليات تعتمد عليها عملية ازالة الماء والاملاح من النفط الخام تعمل كلها على زيادة سرعة الترسيب الماء حيث تعد تطبيقا لقانون ستوك للترسيب Sedimentation Law وكما يلي :

$$V = k \frac{D^2(P_w - P_o)}{n_o}$$

• حيث ان :-

• $V =$ سرعة الترسيب

• $K =$ ثابت الترسيب

• $D =$ قطر قطرة الماء المستحلب

- ونلاحظ ان القانون ينص على ان سرعة الترسيب تتناسب طرديا مع مربع القطرات وعكسيا مع لزوجة النفط الخام ، ومنه نلاحظ ان اهم طرق الترسيب تركيز على هذين العاملين للحصول على كفاءة فصل عالية حيث ان زيادة حجم القطرة اي زيادة وزنها وبالتالي زيادة تاثير الجاذبية والمتمثلة بالقوة نحو الاسفل، اما اللزوجة فهي بمثابة المقاومة التي تعمل على اعاقه نزول القطرة وبالتالي زيادة القوة (حجم القطرة) ونقصان المقاومة (اللزوجة) تجعل المحصلة اكبر باتجاه عملية ترسيب سريعة وكفاءة .

- اما اهم طرق الترسيب المتبعة فهي :-
- ١- الاستقرار بفعل الجاذبية
- ٢- التسخين
- ٣- طرق الاندماج
- ٤- الغسل بالماء

الاستقرار بفعل الجاذبية Setting By Gravity

- ان الجاذبية هي العامل الاساس في عملية فصل الماء من النفط الخام بالترسيب ، ومن ملاحظة قانون ستوك للترسيب نجد ان عملية الترسيب تعمل على زيادة وزن القطرة من خلال زيادة حجمها لكي يكون تأثير الجاذبية اكبر عليها وبالتالي الحصول على سرعة عالية في الفصل وكفاءة عالية في فصل القطرات الصغيرة جدا. ولهذا فان عمليات الفصل تكون اكثر صعوبة عندما يكون الاختلاف بين كثافة الماء والنفط الخام قليل.

التسخين Heating

- تسخين النفط الخام هو احد اهم الطرق المساعدة في زيادة سرعة الترسيب من خلال تقليل اللزوجة حيث عند زيادة درجة الحرارة تنخفض اللزوجة وبالتالي تزداد سرعة الترسيب ، وخصوصا عندما يكون النفط الخام عالي اللزوجة .
- ان رفع درجات الحرارة يجب ان يكون ضمن حدود معينة بحيث لا يتسبب بفقدان المركبات الخفيفة والثمينة من النفط الخام ، ولهذا يستخدم مبادل حراري قبل دخول النفط الى وحدة عزل الماء والاملاح لغرض الحصول على عزل جيد.

الاندماج Coalescence

- ان حجم او كتلة قطرات الماء المستحلب لها دور كبير في عملية فصل الماء عن النفط الخام بالترسيب، حيث نجد في قانون ستوك للترسيب ان سرعة الترسيب تتناسب طرديا مع مربع قطر القطرة، اي عند مضاعفة قطر القطرة فان السرعة تتضاعف اربع مرات وبالتالي فان تأثير الجاذبية سوف يكون اكبر في عملية الترسيب.

• توجد هناك عدة طرق للاندماج

١- الميكانيكية

٢- الكيمياءوية

٣- الكهربائية

وهذه الطرق تكون ذات فعالية اكبر مع درجات الحرارة المرتفعة حيث اللزوجة تصبح اقل مما يسهل عملية الخلط والدمج.

طرق الاندماج

• الطريقة الميكانيكية: **Mechanical Coalescence**

- وهي اقدم الطرق المتبعة للاندماج والتي تتمثل باستخدام حشوة من التبن او القش توضع في وعاء الفصل حيث عند جريان النفط الخام من خلال الحشوة سوف تلتصق قطرات الماء بها مما يؤدي الى تجمع القطرات عليه وبالتالي اندماجها لتتزلق على اشرطة الحشوة بشكل قطرات كبيرة وسرعان ما تنفصل وترسب بفعل وزنها الكبير

• الحشوة المستخدمة يجب ان يراعى بها مقدار المساحة السطحية ونوع مادة الحشوة التي تكون قوة الالتصاق بينها وبين الماء كبيرة وهذه الخصائص متوفرة في حشوة التبن والقش وهناك حشوات اخرى مثل القطن وحشوات صناعية من البولييمر. وتوجد هناك طريقة اخرى حديثة تستخدم الطرد المركزي باجهزة تتراوح فيها سرعة الدوران ٢٠٠٠ دورة/دقيقة الا انها تسمح بفصل قطرات الماء التي قطرها اكبر من ١٠ مايكروميتر.

• الطريقة الكيمياوية : Chemical Coalescence

وهي من الطرق التي تساعد بشكل كبير على اندماج القطرات بواسطة استخدام مواد كيمياوية تعمل على تمزيق الغشاء المحيط بالقطرات والذي يمنع اندماجها، وتستخدم هذه الطريقة مع المستحلب المائي الدائم.

هذه المواد تدعى بكاسرات الاستحلاب ولها تأثير كبير في تداخل طور سائل-سائل او سائل-صلب، حيث تدخل بين طبقة الماء والنفط الخام لتتفاعل مع مادة الفلم وتكسر مادته مما يسمح باندماج القطرات. ان مادة الغشاء هي نوع من الاملاح العضوية التي تحتوي على طرف ايوني مثل الكالسيوم او البوتاسيوم او الصوديوم

والطرف الاخر سلسلة هايدروكاربونية وبهذا فان
الطرف الايوني او القطبي يذوب في الماء ولا يذوب
في النفط ويعاكسه الطرف اللاقطبي العضوي وبذلك
فانه يحافظ على نفسه متماسك وبذلك يمنع اندماج
القطرات فيما بينها.

ان للزمن واضطراب الجريان دور مهم في رفع
فاعلية هذه المواد وتوزيعها بشكل متجانس حيث كلما
تبقى المواد في النفط الخام فترة اطول، يؤدي ذلك الى
توزيعها بشكل متجانس وبالتالي تكسر الغشاء بنسبة
اكبر وتكون نسبة الاندماج عالية، كما انه يجب ان
تكون هذه المواد من النوع الذي لا يسبب التآكل .

كاسرات الاستحلاب : Demulsifiers

نظرا للاضرار والمشاكل التي تحدث بسبب الماء والاملاح في النفط الخام، لذا أصبح من الضروري التخلص منه، وهذه يتطلب ازالة كل المعوقات التي يمكن ان تمنع او تحول دون ترسب او فصل الماء من النفط الخام.

ومن هذه الامور هو الغشاء الغريني المسمى (الفلم) والذي يحيط بقطرات الماء المستحلب والذي يمنع اندماج القطرات بعضها مع البعض الاخر ولهذا يجب ازالة هذا الغشاء او كسره ، ويستخدم لذلك كاسرات الاستحلاب ، وهي مواد كيميائية ذات طبيعة ايونية او متعادلة تضاف الى النفط الخام بنسب معينة

بحيث تؤدي الى كسر الغشاء وبالتالي سهولة دمج القطرات.

وهي على ثلاثة انواع :

١- كاسرات استحلاب ذو طبيعة ايونية موجبة

٢- كاسرات استحلاب ذو طبيعة ايونية سالبة

كاسرات استحلاب ذو طبيعة متعادلة

ان هذا التنوع في كاسرات الاستحلاب يعود الى التنوع في التركيب الكيماوي للغشاء المحيط بقطرات الماء ولهذا يجب اجراء فحوصات مختبرية لتحديد الطبيعة الايونية للغشاء حتى تضاف اليه مواد ذات طبيعة ايونية مضادة.

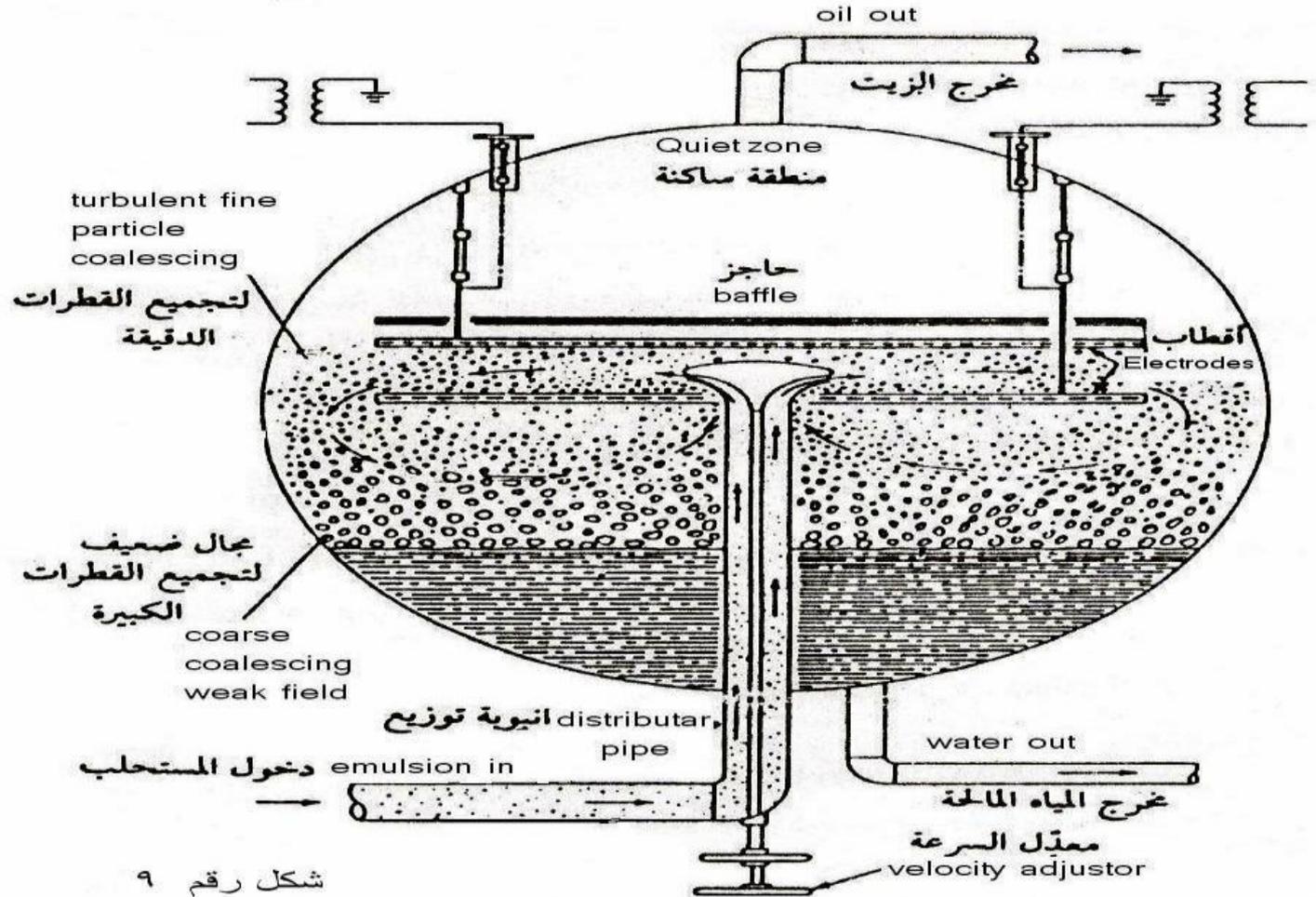
وتضاف هذه المواد بتركيز قليلة جدا وعلى الاغلب
عند رأس البئر في الحقول النفطية او عند منطقة قريبة
من الخزان الرئيسي في المصطفى لضمان الخلط
المتجانس للمادة واطالة زمن الخلط لزيادة كفاءة
الفصل.

• الطريقة الكهربائية Electrical Coalescence

• تمتلك هذه الطريقة تأثيرا كبيرا على القطرات الصغيرة جدا مقارنة بالطرق الاخرى للاندماج، ويتمثل عمل هذه الطريقة بتسليط مجال كهربائي عالي الفولتية يصل الى ٣٠٠٠٠ فولت احيانا وبتردد متغير على النفط الخام بواسطة اقطاب تغمر فيه ، حيث يعمل الجهد العالي على حث القطرات كهربائيا لتكتسب شحنة كهربائية تجعل القطرات تصطف في صفوف منتظمة مع خطوط المجال الكهربائي ونتيجة لذلك فان القطرات المستقطبة الموجبة والسالبة تندمج مع بعضها البعض مكونة قطرات اكبر تترسب بسهولة بفعل وزنها الكبير ،

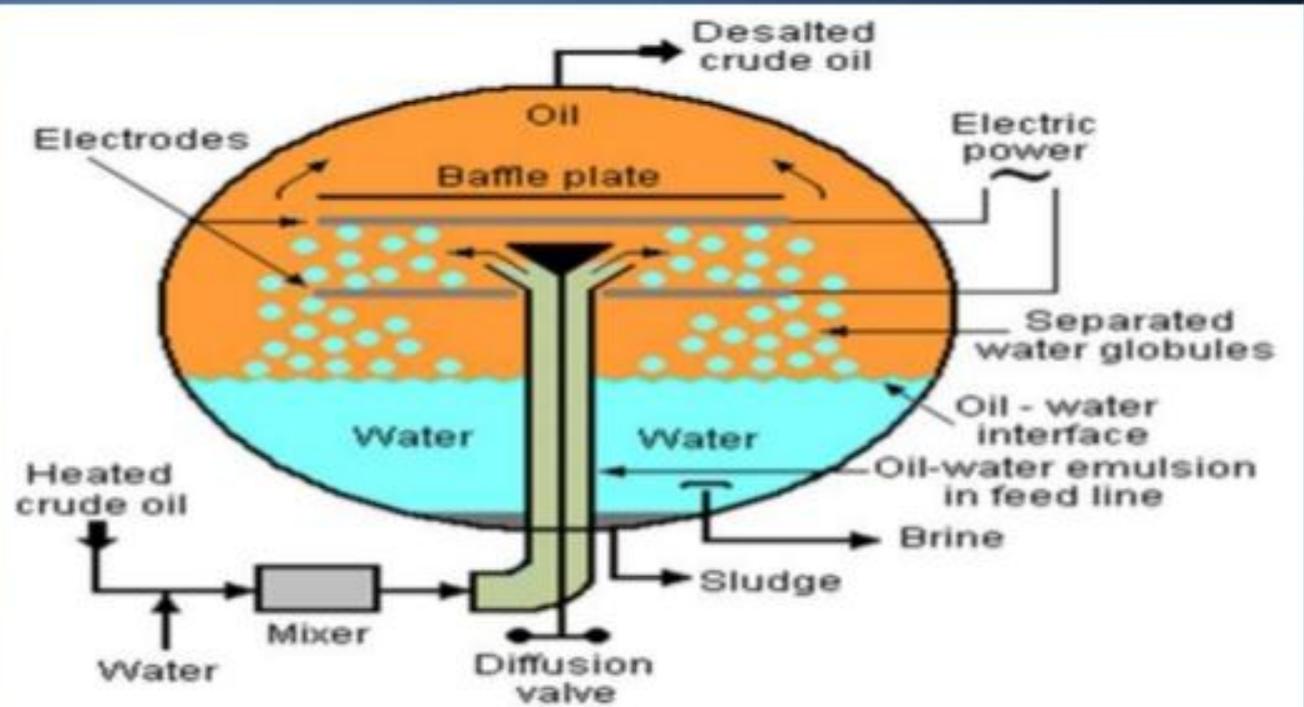
- ويعمل التغير في التردد الكهربائي على جعل القطرات الصغيرة جدا تتحرك لمسافة اكبر من القطرات الكبيرة مما يسهل اندماجها مع القطرات الكبيرة.
- وبسبب الحث الكهربائي فان القطرات المستقطبة بتزايد الشحنة عليها تتخذ شكلا اهليجي (استطالة) مما يزيد المساحة السطحية وبذلك يتمزق الغشاء (الفلم) الذي يمنع الاندماج ، وبذلك فان عملية الاندماج ستكون اسرع واسهل ، وهذه الطريقة تكن ذات فعالية مع درجات الحرارة المرتفعة .
- وتستغرق هذه العملية حوالي ٢٠ دقيقة فقط . ويتم فيها تخفيض نسبة الاملاح الى ١٠ % فقط من محتواها الاصلي.

عازلة كهربائية



شكل رقم ٩

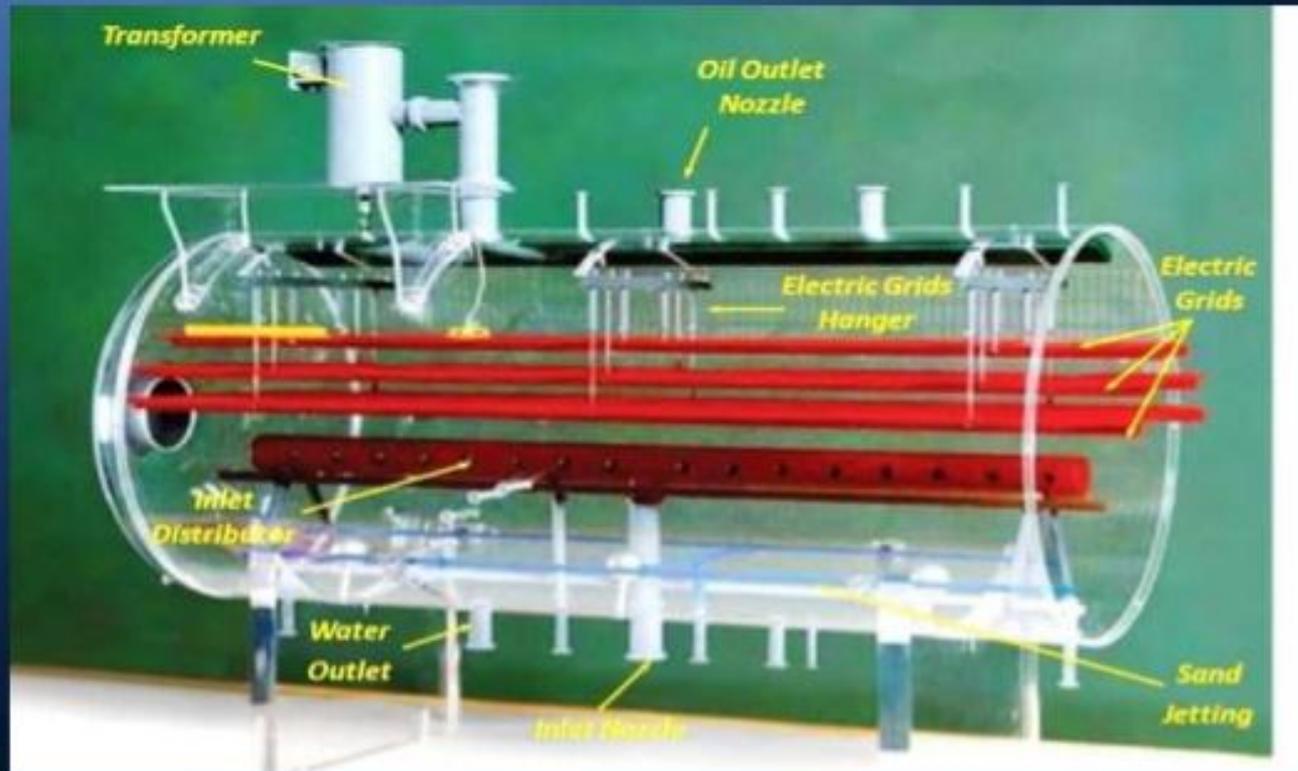
ما الذي يسببه التيار الكهربائي داخل العازلة؟



Cross-sectional view of Electrostatic crude oil desalter



مكونات عازلة Dehydrator وعازلة Desalter



• ان الطرق السابقة لا تعطي عملية فصل كاملة بنسبة ١٠٠% ، حيث تبقى هناك نسبة قليلة من الماء يصعب فصلها بالطرق الصناعية الانتاجية المعمول بها بسبب اضطراب الجريان وصغر حجم القطرات نسبيا والتي تكون متباعدة نوعا ما مما يجعلها بعيدة عن تاثير طرق الفصل السابقة الذكر.

• ان كمية الماء القليلة المتبقية تمتاز بكونها ذات تركيز ملحي عالي ولهذا يتم العمل على تقليل التركيز الملحي لها بطريقة الغسل بالماء ذو التركيز الملحي المنخفض.

الغسل بالماء Washing By Water

الغرض من هذه العملية هو تقليل التركيز الملحي في النفط الخام الى المستوى المطلوب حيث يعمل الماء النقي على استخلاص اكبر كمية ممكنة من الاملاح في الماء المستحلب المتبقي في النفط الخام .

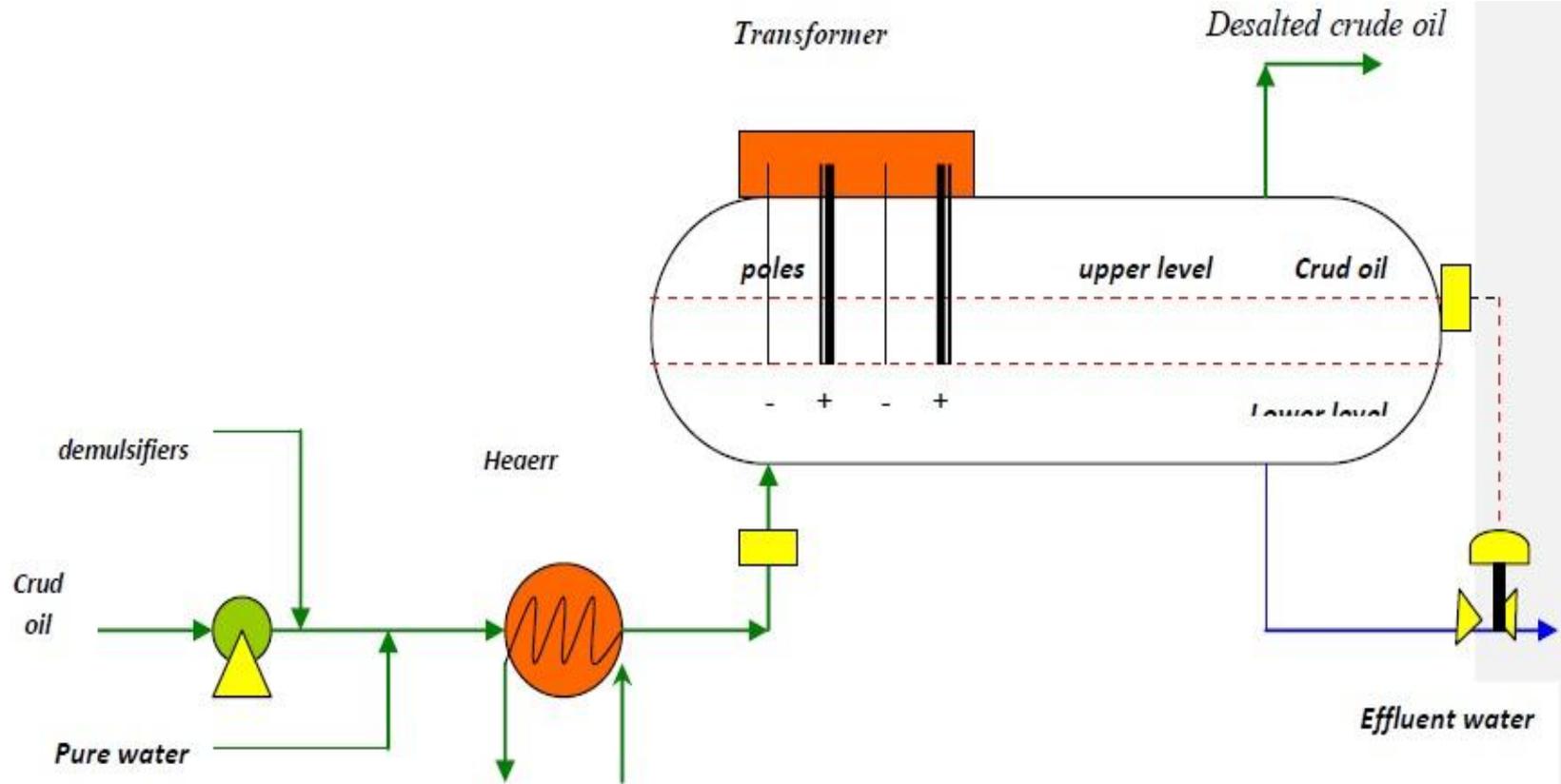
في هذه العملية يجب تجنب الخلط الشديد او الهبوط الشديد في الضغط الذي يسبب اضطراب شديد في الجريان والذي يؤدي الى استحلاب ماء الغسل.

ولهذا يفضل استخدام صمام كروي Globe Valve عند اضافة الماء الى النفط الخام في وحدة ازالة الماء والاملاح من النفط.

• يضاف الماء بكميات كبيرة الى النفط الخام في حالة وجود بلورات ملحية صلبة عالقة في النفط لغرض اذابتها والتخلص منها، كما يجب اضافة الماء النقي بعد اضافة كاسرات الاستحلاب وذلك لكي يتم دمج قطرات الماء المستحلب المعالجة بكاسرات الاستحلاب بالماء النقي المضاف الى النفط الخام.

• في المصافي يتم ازالة الماء والاملاح من النفط الخام باستخدام الطرق السابقة مجتمعة في وحدة واحدة تدعى وحدة ازالة الماء والاملاح .

وحدة ازالة الماء والاملاح من النفط الخام



- يمكن معالجة النفط الخام باكثر من وحدة على التوالي لمرحلتين او ثلاثة اعتمادا على نسبة الماء والاملاح في النفط الخام، وفي النهاية يمكن الحصول على نطف خام يجب ان لاتزيد نسبة الاملاح فيه على ١ باوند لكل ١٠٠٠ برميل .

المحاضرة الخامسة

المعالجة الهيدروجينية

اعداد

د هدى عبد الرزاق البكري
ارقم خيري أيوب

المعهد التقني

قسم الصناعات الكيماوية - فرع تكرير النفط

المعالجة الهيدروجينية (Hydro treating)

عند خروج المنتجات البترولية من وحدات التقطير والتفحيم البطني تكون منتجات غير صالحة للاستخدام المباشر أي تحتوي على كثير من المواد الضارة التي لا تجعلها صالحة للاستعمال قبل تنقيتها منها . وتتم عملية التنقية هذه بالهيدروجين ، ولذلك تسمى Hydrotreating أو Hydrofining أو Hydroprocessing .

وفي هذه العمليات يمكن التخلص من الكبريت والنتروجين والأوكسجين والكلوريدات وكل هذه المواد تسبب تآكل للمعدات ، ويمكن التخلص أيضا من الفلزات الثقيلة ، وهي التي تسبب تسمما للعوامل الحفازة في العمليات التي تجرى لاحقا . ونظرا لان التخلص من كل هذه المواد الضارة يتم في جهاز واحد ، فانه يطلق أحيانا على هذه العملية Unifying وعلى الجهاز Unifiner .

وإذا كانت المعالجة بهدف التخلص من الكبريت فقط سميت العملية (HDS) Hydrodesulferization

..وكذلك يقوم الهيدروجين أيضا في عمليات المعالجة الهيدروجينية هذه بتحويل الهيدروكربونات غير مشبعة مثل الأولفينات والداي اولفينات وهي المواد المكونة للصبغ إلى برافينات مستقرة لا تكون مواد أخرى إلا إذا تكسرت



ميكانيكية التفاعل (Hydro treating Mechanism) : يتم

خلال هذه العملية عدة تفاعلات بين المواد الضارة والهيدروجين ينتج عنها إزالة الكبريت والنيتروجين والأوكسجين على هيئة غاز كبريتيد الهيدروجين والامونيا وبخار الماء .

ويتم أيضا التخلص من الكلوريدات على هيئة غاز كلوريد الهيدروجين.

وكذلك يعمل الهيدروجين أيضا على تشبع الهيدروكربونات الغير مشبعة وعلى تكسير الجزيئات الكبيرة فيما يسمى بالتكسير الهيدروجيني أي التكسير في وجود الهيدروجين . Hydro cracking

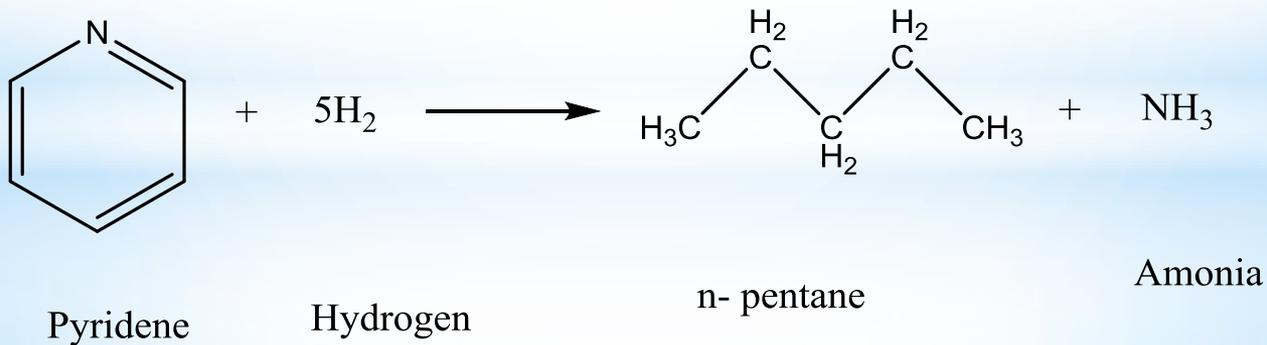
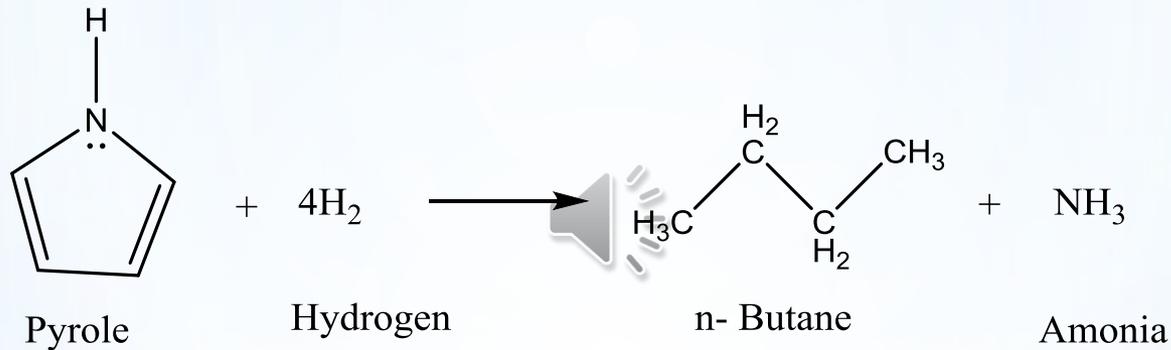
١- إزالة الكبريت Desulfurization

يتفاعل الهيدروجين مع الميركاتانس (RSH) والكبريتيدات (R-S-R)
(والدايكبريتيدات (RSSR) والثيوفين (C₄H₄S) كما يأتي
وينتج هيدروكربونات وغاز كبريتيد الهيدروجين H₂S



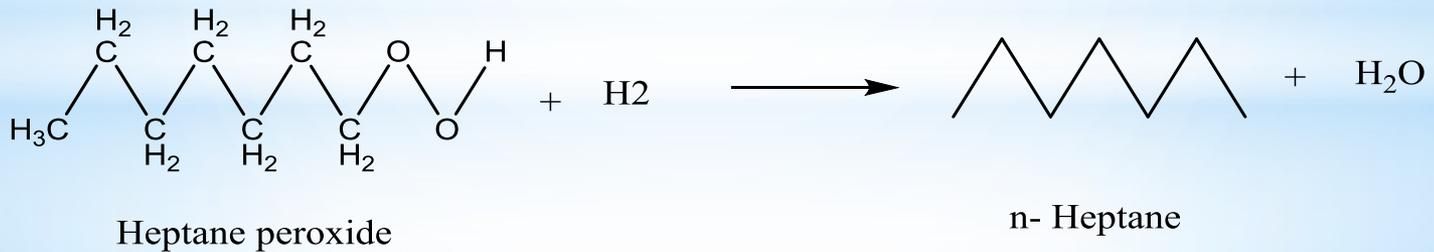
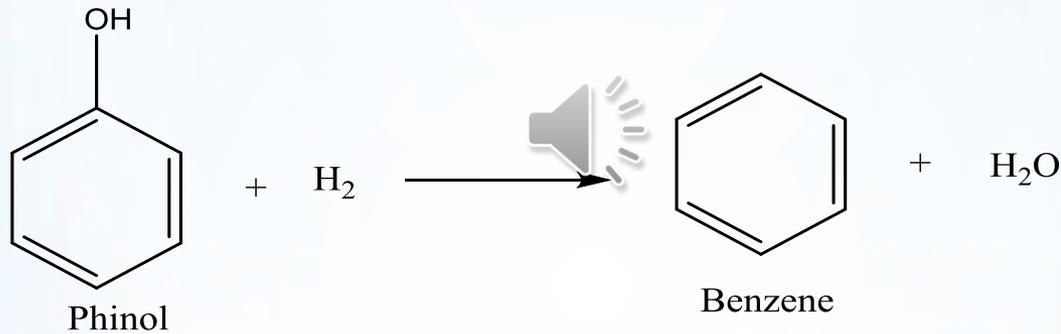
٢- إزالة النتروجين Denitrogenation

حيث يتفاعل الهيدروجين مع نيتروجين البايرون (C_4H_4NH) والبريدين (C_5H_5N) وينطلق على هيئة امونيا



٣- إزالة الأوكسجين Deoxidation

يتحد الهيدروجين مع الأوكسجين في مركبات مثل الفينول (C_6H_5OH) والبيروكسيدات ($C_7H_{13}O_2H$) وينطلق على هيئة بخار وماء .

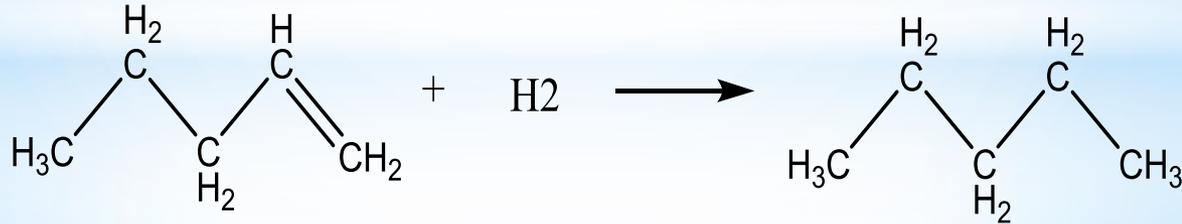


٤- إزالة الهالوجينات Dehalogenation

حيث يتفاعل الهيدروجين مع الهالوجين في مركباته الموجودة في الزيت ويخرج على هيئة غاز كلوريد الهيدروجين

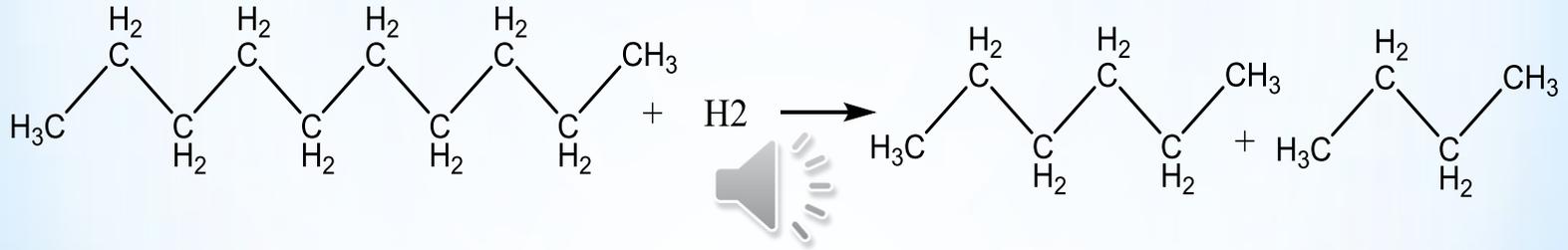


٥- الهدرجة Hydrogenation في هذا التفاعل يتم تشبيع المركبات الغير مشبعة مثل البنزين (C_5H_{10}).



٦- التكسير الهيدروجيني Hydro cracking :

- حيث يتم تكسير البرافينات الكبيرة في وجود الهيدروجين .
فمثلا يتكسر الديكان C10H22 الى هكسان و بيوتان



وأما بقية الفلزات الموجودة في الزيت فإنها تمتاز على سطح العوامل الحفازة المستخدمة في المعالجة لتعجيل التفاعلات المذكورة.

العوامل الحفازة Hydro treating Catalysts :

تعتبر أكاسيد الكوبلت والمولبدينيوم المحمولة على الألومينا أكثر أنواع العوامل الحفازة المستخدمة في عمليات المعالجة الهيدروجينية ذلك لأنها تقاوم التسمم بدرجة كبيرة وكذلك يسهل إعادة تنشيطها Regeneration بالبخار أو الهواء الساخن الذي يؤكسد المواد الهيدروكربونية المترسبة عليها . وعندما تكون كميات النتروجين في الزيت كبيرة فإنه يضاف أكسيد النيكل أيضا إلى الحفازات المذكورة حتى يمكن التخلص من النتروجين . وتتراوح كمية العوامل الحفازة بين رطل واحد إلى سبعة أرطال لكل ألف برميل من الزيت . وفي هذه العمليات يوضع العامل الحفاز على هيئة طبقة ثابتة Fixed-bed في برج اسطواناني رأسي كما في الشكل (٢٠) على هيئة عدة طبقات يحمل كل منها قرص

مثقوب Support وتدخل المادة المغذية الساخنة من أعلى المفاعل ويوزع على طبقة الحفاز العليا ثم يعاد توزيعه عند كل طبقة ، ثم تخرج نواتج المعالجة من أسفل البرج

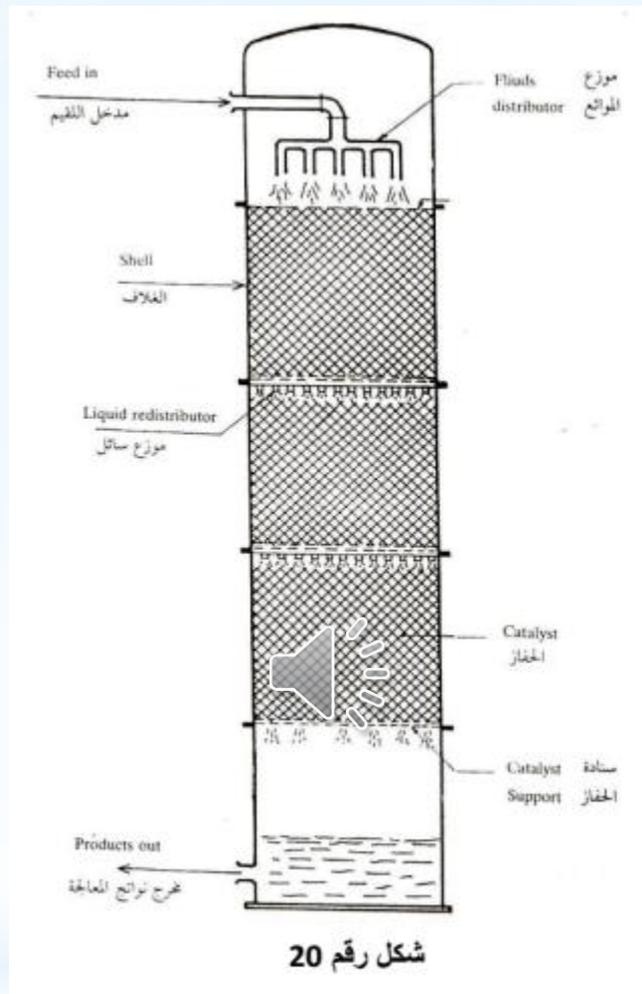
العوامل التي تؤثر على المعالجة Process Variables :

تتأثر عمليات التنقية الهيدروجينية بدرجة الحرارة والضغط وكمية الهيدروجين والسرعة البينية Space Velocity . وتتراوح درجة الحرارة المستخدمة بين ٣٠٠-٨٠٠ F وكلما ارتفعت درجة الحرارة ارتفعت كفاءة التخلص من الكبريت والنتروجين وبالطبع يزيد استهلاك الهيدروجين ، بيد انه لا يجب رفع درجة الحرارة اكثر لانه قد نصل الى نقطة التفحيم .

وتستخدم ضغوط تتراوح بين ١٠٠-٣٠٠ psig ورفع الضغط يؤدي إلى زيادة تشبع الأولفينات وثنائي الأولفينات ، ويقلل من فرص تكون الكوك . ويتراوح استهلاك الهيدروجين بين (٢٠٠-٨٠٠ bb/Scf) وأما الهيدروجين المعاد Recycle فيصل إلى (٢٠٠٠ bb/Scf) ويرتفع استهلاك الهيدروجين برفع درجة الحرارة وزيادة الضغط وإما السرعة البينية فتعرف بحجم الشحنة (أو وزنها) التي تمر خلال العامل الحفاز في الساعة الواحدة مقسوما على حجم العامل الحفاز (أو وزنه) الذي تمر الشحنة خلاله . والسرعة البينية هي مقلوب الزمن .

$$\text{Space velocity} = 1 / \text{Time}$$

لذلك فانه كلما زادت السرعة البينية كلما قل الزمن المطلوب لمرور الشحنة خلال المفاعل .

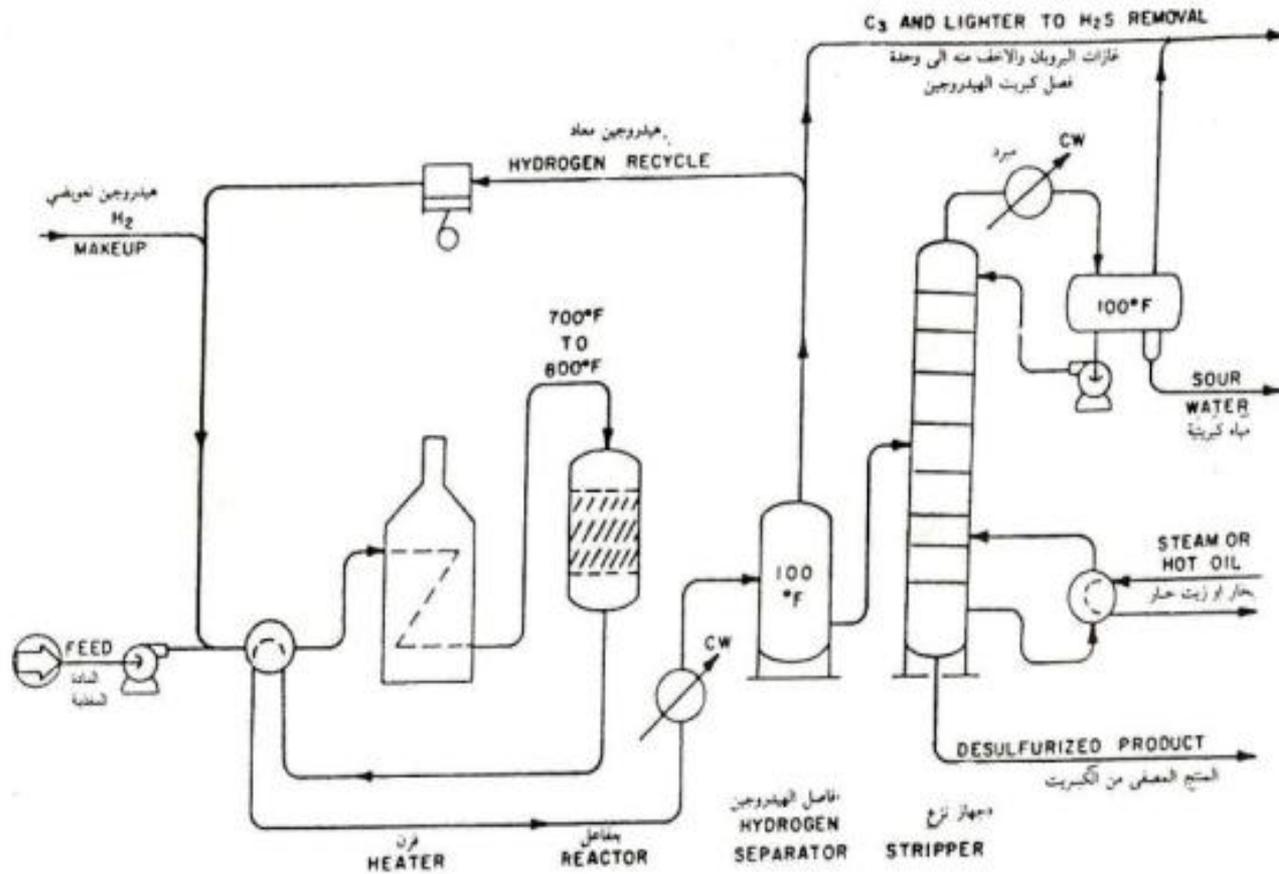


شكل ٢١ يوضح المفاعل ذات المهد الثابت المستخدم في وحدة المعالجة الهيدروجينية

وصف العملية Process Description :

الشكل (٢١) يوضح عملية التنقية الهيدروجينية تستخدم لمعالجة مادة مغذية للتخلص أساسا من الكبريت . ويوضح الشكل إن الزيت يخلط أولا بالهيدروجين المعاد - مع كمية أخرى تضاف لتعويض المستهلك منه - ثم يدفع الخليط إلى الفرن عبر مبادل حراري مع نواتج المفاعل المعالج ، ثم تخرج المادة المغذية من الفرن بين (٧٠٠- ٨٠٠ F) ويمر عبر طبقات العامل الحفاز في جهاز المفاعل ذو الطبقة الثابتة ثم من المفاعل إلى المبادل الحراري (حيث يتبادل مع المادة المغذية) . ثم إلى مبرد - ثم إلى فاصل راسي لفصل الهيدروجين والغازات الأخرى عن السوائل

ما السوائل فتدفع إلى جهاز نزع بخاري (Steam stripper) لفصل المواد الخفيفة عن الزيت الذي تمت معالجته . ويفصل الهيدروجين عن الغازات الأخرى - بسهولة لأنه أخف منها كثيرا ، وتوجه الغازات إلى وحدات لتنقيتها من كبريتيد الهيدروجين . أما الهيدروجين فيدفع إلى ضاغط مناسب لإعادة خلطه مع المادة المغذية من جديد .



شكل رقم 21

الواجب

- س١ ما الغاية من عملية المعالجة الهيدروجينية ؟
- س٢ وضح بالمعادلات الكيميائية عملية إزالة مركبات الكبريت، النتروجين، الاوكسجين، الاولفينات من المشتقات النفطية ؟
- س٣ ما هي عملية التكسير الهيدروجيني ؟
- س٤ وضح تأثير الضغط و درجة الحرارة والسرعة البينية على المعالجة الهيدروجينية

ترسل الواجبات اما على الايميل Arkam99@gmail.com

او الماسنجر واخر موعد هو الأربعاء ٢٧-٥-٢٠٢٠

تكرير النفط – المحاضرة الثانية

قسم الصناعات الكيماوية
فرع تكرير النفط

اعداد ا.م.د. هدى عبد الرزاق البكري
ارقم خيري ايوب

المحاضرة الثانية

تصنيع ومعالجة المشتقات النفطية

تقسم العمليات الصناعية النفطية الى



١ عمليات الفصل

٢ العمليات التحويلية

٣ المعالجة الكيماوية

○ عمليات الفصل تشمل

○ التقطير، الامتصاص ، الامدصاص (الامتزاز) ،
الاستخلاص

○ يعرف التقطير بانه العملية التي يمكن من خلالها فصل خليط من السوائل الذائبة في بعضها البعض وذلك برفع درجة حرارة الخليط حيث يتطاير السوائل ذات درجات الغليان الأقل ثم تتطاير السوائل ذات درجات الغليان الأعلى او يحصل الفصل بالاعتماد على الفروق بالضغط البخارية.

الامتصاص Absorption

هي عملية فصل غاز من خليط من الغازات بواسطة سائل يستطيع اذابة ذلك الغاز من الخليط دون الغازات الأخرى ويمكن استرجاع المذيب بعد ذلك بعملية عكسية تسمى النزاع Desorption او Stripping وذلك باستخدام البخار او الهواء الساخن. ويستخدم الامتصاص في مصافي النفط في فصل الغازات ذات الخطورة والضرر والتركيز العالي نسبيا مثل كبريتيد الهيدروجين وثاني أوكسيد الكربون من الغازات البترولية بمذيبات مثل محاليل امينية Amine solution او كربونات البوتاسيوم K_2CO_3 ويتم الامتصاص في أبراج ذات حشوة

تم عملية الفصل بالامتصاص باستخدام طرق فيزيائية
وطرق كيميائية

١ الطرق الفيزيائية وتتم باستخدام سوائل عبارة عن
مذيبات عضوية مثل سيليكسول Selexol او سلفينول
Sulphinol او بيوريسول Purisol او فلورور Fluor
الخ ويتخدم في تحلة الغاز الطبيعي من الغازات
الحامضية مثل CO و H₂S وكذلك تستعمل مادة النفط
لفصل الغازات النفطية السائلة (مثل البروبان
والبيوتان) من الغازات المطروحة من الوحدات
التشغيلية في قسم الزيوت الخفيفة .

٢ الطريقة الكيماوية

وتتم باستخدام سوائل مذيبة حيث يحدث تفاعل كيميائي بين المذيب والمادة المذابة وتعتمد كفاءة العملية على سرعة التفاعل العكسي لتحرير الغازات المذابة مثلا استعمال الصودا الكاوية NaOH لتحلية الغازات والغاز السائل للتخلص من غاز كبريتيد الهيدروجين H₂S والمركبات الخفيفة.



المواصفات المطلوبة في المذيب

- ١ يجب ان تكون قابلية المذيب على امتصاص الغاز عالية مما يزيد من معدل الامتصاص مما يؤدي الى زيادة معدل الامتصاص ويقلل من كمية المذيب المطلوبة
- ٢ يجب ان يكون للمذيب ضغط بخاري واطئ (تطايرية واطئة) وذلك لكي لا يفقد او يتطاير مع الغازات الخارجة من البرج
- ٣ يجب ان لا يسبب التاكل ولا يساعد عليه
- ٤ يجب ان يكون متوفرا وتكلفته اعتيادية

- ٥ ٥ تفضل اللزوجة الواطئة وبذلك يكون معدل الامتصاص سريعا وتقل حالات الفيضان Flooding في برج الامتصاص وانخفاض الحمل Load على المضخات وتكون خواص انتقال الحرارة جيدة
- ٦ ٦ يجب ان يكون غير سام وغير قابل للاشتعال ومستقر كيميائيا (أي لا يتحلل بالحرارة ولا يتاثر بمكونات الخليط الغازي) وان تكون درجة انجماده واطئة



اما قابلية ذوبان الغاز او الغازات المراد فصلها بعملية الامتصاص فتعتمد على

١ درجة حرارة الامتصاص: اذ ان قابلية الامتصاص تقل
بارتفاع درجة الحرارة لذلك يجب ان تكون درجة الحرارة
عبر برج الامتصاص ثابتة

٢ الضغط : كلما زاد الضغط داخل برج الامتصاص زادت
عملية الازابة وكلما كان الضغط الجزئي للغاز المذاب
اعلى كلما كانت عملية الامتصاص اكبر

الامدصاص (الامتزاز) Adsorption

تصلح هذه العمليات الى فصل بقايا المواد ذات التركيز
الواطئ التي لا تزال موجودة في خليط معين وتسبب
تغيرا في لونه او رائحته او تسبب عدم استقرار
مكونات الخليط او تغيرا في خواصه الكيميائية وذلك
عبر تنشيط الاكسدة والتاكل في المعدات
المستخدمة



وعادة ما يتم فصل هذه البقايا الموجودة في نسب
صغيرة جدا بواسطة مواد صلبة مسامية حيث يتم
امتزاز هذه البقايا على سطوح ومسامات هذه المواد
الصلبة

واهم المواد المستخدمة في عمليات الامتزاز هي الفحم المنشط Activated Carbon والسليكا جل Silica gel والمناخل الجزيئية Molecular sieves مثل الزيولايت وهي عبارة عن مناخل فيها فتحات صغيرة جدا تشبه المناخل تستطيع احتجاز بعض الجزيئات وتسمح بمرور جزيئات أخرى التي يكون قطرها مقاربا لقطر هذه الفتحات



الاستخلاص Extraction

بعض المخاليط لا يمكن فصلها بالتقطير لاسباب منها على سبيل المثال: ان هذه المخاليط تتأثر بالحرارة او ان درجات غليان هذه المخاليط تتأثر بالحرارة او ان درجات غليان هذه المخاليط متقاربة فتتطاير مع بعضها عند مدى صغير من درجات الحرارة او ان هذه المخاليط تكون مع بعضها ما يسمى بالمخاليط ذات درجات الغليان الثابتة Azeotropic Mixtures أي ان هذا المخلوط يتصرف وكأنه سائل نقي ولذلك لا يمكن فصل مثل هذه المخاليط بالتقطير لذلك نلجأ الى عملية الاستخلاص

الاستخلاص : وهي عملية استخلاص السوائل حيث يضاف الى الخليط المراد فصله سائل اخر يستطيع اذابة بعض مكونات الخليط فقط ولا يختلط ببقية مكوناته فيسهل فصله بما ذاب فيه عن المكونات الخرى تماما كما يفصل الماء عن الزيت بالجاذبية.



وتستخدم هذه العملية في تنقية الكازولين والكيروسين من المواد الكبريتية باستخدام محاليل الصودا الكاوية او حامض الكبريتيك او محلول دكتور Na_2PbO_2

وتستخدم أيضا عمليات استخلاص السوائل في فصل الاسفلت عن زيوت التزييت وكذلك في فصل الشمع منها والمواد الراتنجية بمذيبات مناسبة ويتم الاستخلاص في مصافي النفط عادة في أبراج يمكن ان تكون من نوع أبراج الصواني Plate towers او أبراج حشوة او أبراج الأقراص الدوارة Rotating Disc Contactors

الواجب

- س ١ عرف الامتصاص ، الاستخلاص ، الامتزاز؟
- س ٢ ما هي اهم الشروط الواجب توفرها في المذيب؟
المستخدم في عملية الامتصاص؟
- س ٣ ما الفرق بين الامتصاص والامتصاص (الامتزاز)؟
- س ٤ متى يتم اللجوء الى عملية الاستخلاص؟

تكرير النفط الخام



ا.م.د. هدى عبد الرزاق البكري
ارقم خيري ايوب

الفصل الاول

تصنيع ومعالجة المشتقات الخفيفة

تصنيع ومعالجة المشتقات الخفيفة

تقسم العمليات الصناعية النفطية الى :

١ - عمليات الفصل

٢ - العمليات التحويلية

٣ - المعالجة الكيماوية



عمليات الفصل :

التقطير ، الامتصاص ، الامدصاص (الامتزاز) ،
الاستخلاص .

العملية التشغيلية بصورة عامة هي عملية ذات طبيعة فيزيائية وتتبع القوانين
الفيزيائية المعروفة ومنها :



١ قانون حفظ الطاقة

٢ قوانين انتقال الغازات والسوائل والمواد الصلبة

٣ الحجم الجزيئي والوزن الجزيئي

٤ قوانين القوى والميكانيك

٥ قوانين انتقال الحرارة في الاجسام وفي المواد في حالاتها المختلفة وبالطرق
المعروفة (التوصيل ، الحمل ، الاشعاع) .

اما اهم العمليات الاساسية في الصناعة النفطية فكما يلي :

التقطير Distillation :

يعرف التقطير بانه العملية التي يمكن بواسطتها فصل خليط من السوائل الذائبة في بعضها (Miscible Liquids) وذلك برفع درجة الحرارة للخليط حيث يتطاير بعضها قبل الاخر اعتمادا على الفرق في درجات الغليان او الفرق في الضغوط البخارية .

والتقطير انواع منها ما يشابه تقطير (ASTM) حيث يعرض الخليط للغليان وتجمع ابخرة الناتج بعد تكثفها . وهذه العملية ليست مستمرة (Batch) ولا تعطي درجة نقاوة عالية للمنتجات ..

واهم انواع التقطير هو التقطير التجزيئي ويسمى

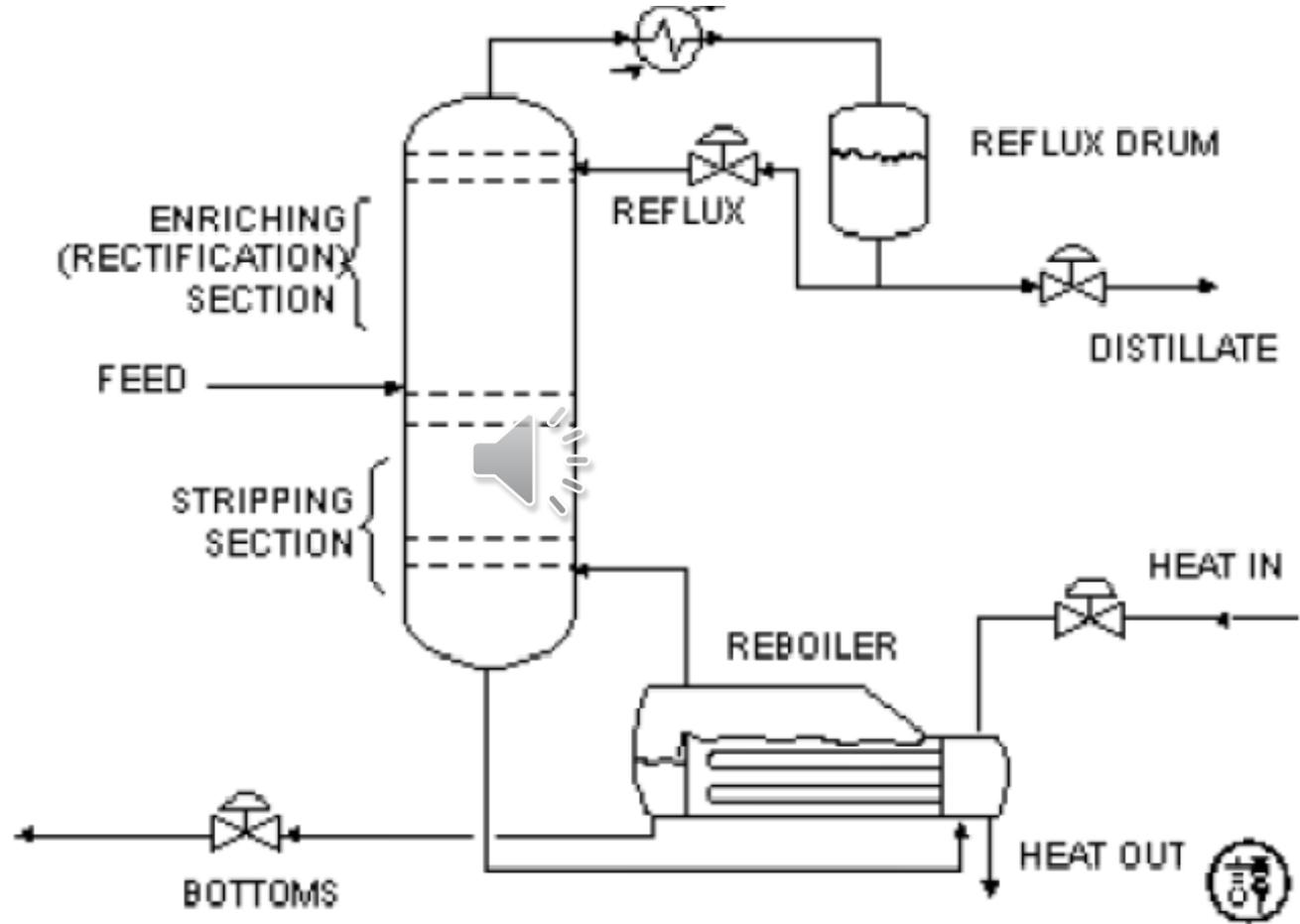
(fractionation) او (Fractional distillation)

ويؤدي الى درجة فصل عالية . وهو المستخدم في ايجاد درجات التقطير الحقيقية
TBP للنفط الخام.

والشكل ١ يوضح هذا النوع من التقطير .



مخطط يوضح طريقة التقطير التجزيئي



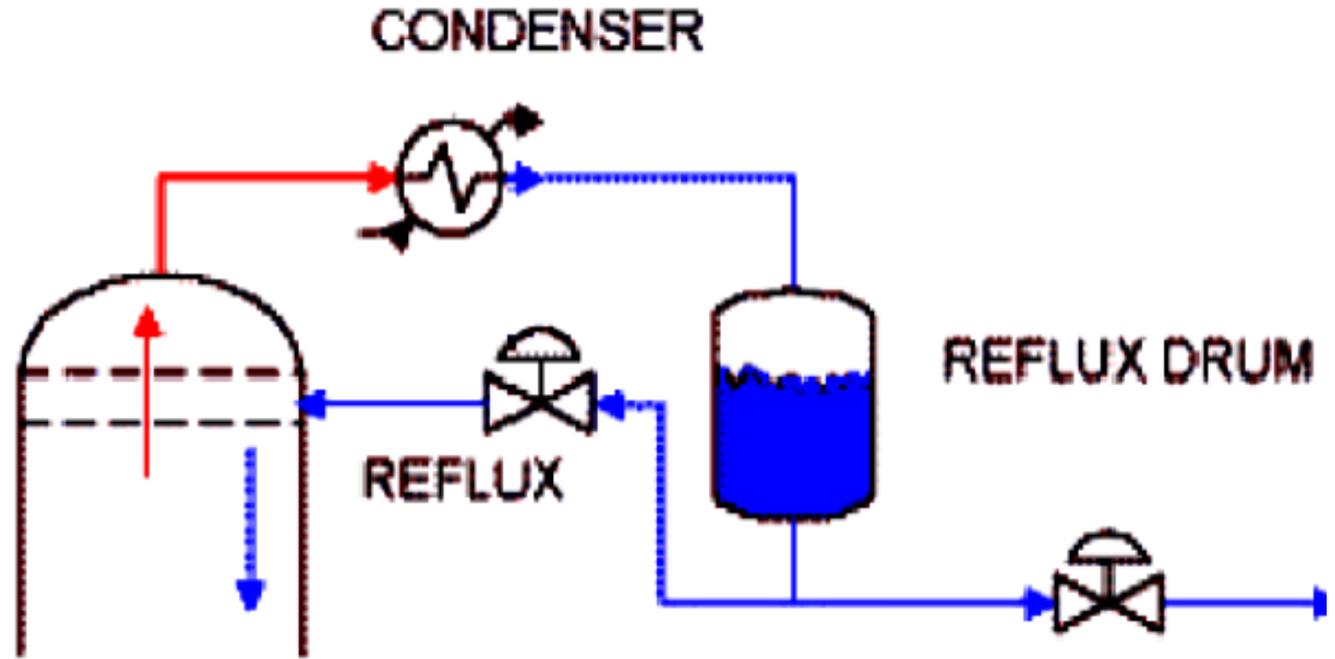
شكل ١ يوضح عملية التقطير

حيث تضخ المادة بعد تسخينها في فرن الى منتصف برج اسطواناني حيث يتجزأ النفط الى جزئين الأول هو بخار يتصاعد الى الاعلى ويسحب من قمة البرج ، ثم ان البخار يوجه الى مكثف يتحول معظمه الى سائل يعاد جزء منه الى البرج مرة اخرى ويسمى هذا الجزء بالراجع Reflux ، وجزء آخر يؤخذ كنواتج :

والثاني عبارة عن سائل يتجمع في اسفل البرج و يسحب من قاع البرج.

الشكل رقم ٢

منظومة الراجع اعلى برج التقطير



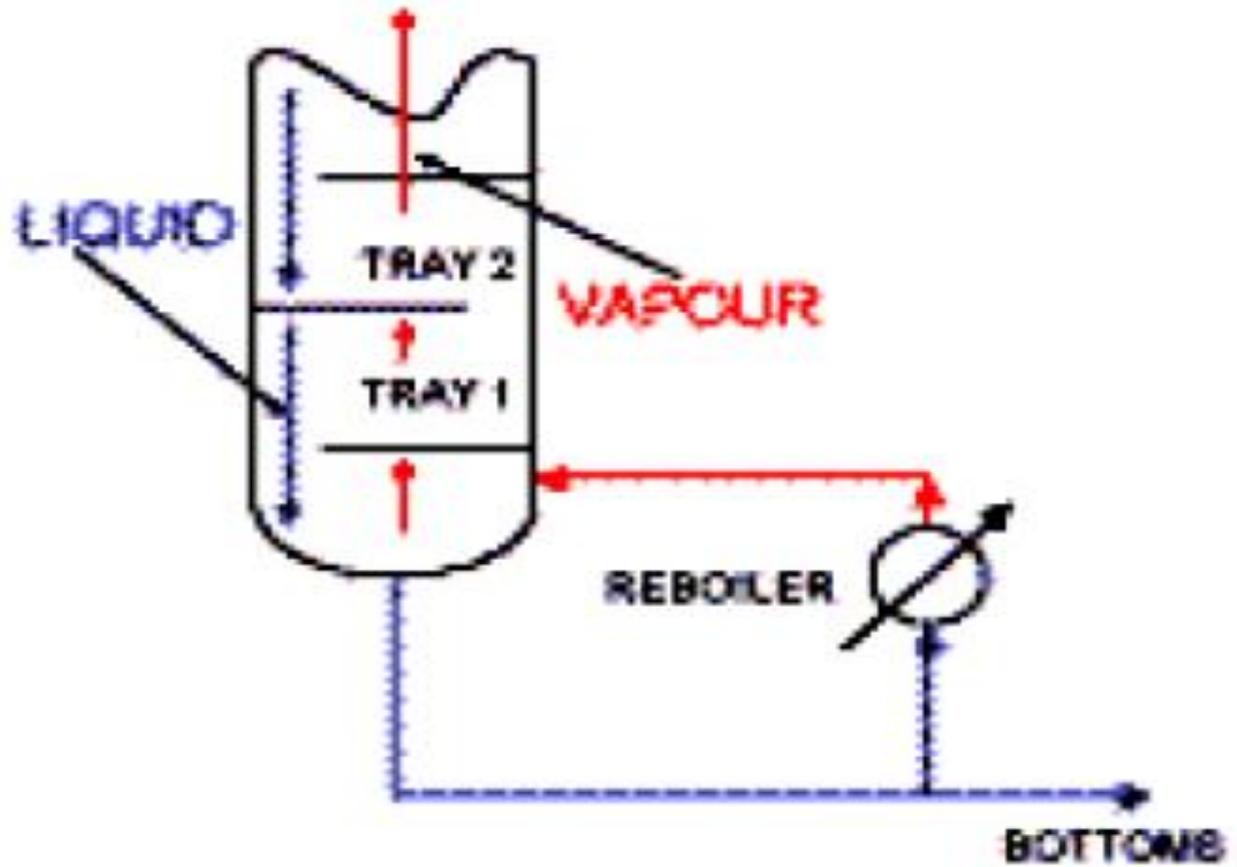
شكل ٢

أما الراجع فله مهمة أساسية وهي تكثيف ابخرة السوائل الثقيلة التي لايراد لها ان تخرج مع ابخرة المواد الخفيفة وبذلك يعمل على تنقية المنتج العلوي.

ويظل الراجع مستمرا في اداء هذه الوظيفة خلال جريانه الى الاسفل ،وكذلك فان الراجع يحافظ على حرارة أعلى البرج .

ان عملية التقطير التي تجري على سطح الصينية تمثل عملية تكثف وتبخر في نفس الوقت حيث عند تلامس الابخرة الصاعدة مع السائل النازل على سطح الصينية يحصل تبادل حراري نتيجة الفرق في درجات الحرارة حيث يعتبر السائل النازل وسيلة التبريد للابخرة المتصاعدة والابخرة وسيلة تسخين الى السوائل النازلة وبذلك فان الابخرة الثقيلة في تيار الابخرة سوف تتكثف بسرعة بسبب انخفاض درجة حرارة السائل بالنسبة اليها اما المواد الخفيفة الموجودة في السائل فسرعان ما تتبخر بسبب اكتساب السائل حرارة من الابخرة المتكثفة .

وتوجه سوائل قاع البرج الى مرجل اعادة الغليان (Reboiler) لانتراع المكونات الخفيفة التي قد تكون موجودة في هذه السوائل لاحظ الشكل رقم ٣ .



شكل ٣ يوضح منظومة الراجع

غير انه في معظم ابراج التقطير في المصافي يتم ذلك باستخدام بخار مباشر يضخ اسفل البرج ليقوم بوظيفة هذا المرجل .

والشكل التالي رقم ٤ يوضح سريان البخار والسوائل في البرج ويبين ايضا ما يسمى بوحدة التوازن Equilibrium stage ويتكون البرج من عدد من هذه الوحدات التي يحدث في كل منها اتزان للمواد الداخلة اليها والخارجة منها .

وينشأ هذا الاتزان عن انتقال المواد Mass Trasfer بين البخار الصاعد الى هذه الوحدة والسائل النازل اليها . حيث يعمل السائل على تكثيف جزء من البخار فيفقد حرارته الكامنة ويكتسبها جزء من السائل فيتبخر ، وبذلك يحدث تبادل مادي بين السائل والبخار ينشأ عن التبادل الحراري بينهما . وهذا جوهر غاية التجزئة والتي تعتمد اساسا على الراجع النازل من قمة البرج والبخار المتصاعد من المرجل . فالبخار الصاعد ينزع المواد الخفيفة من السائل النازل فيجعل البخار المتصاعد اغنى بالمواد الخفيفة ، والسائل النازل يكتف المواد الثقيلة المتصاعدة في البخار ، فيجعل السائل النازل اغنى بهذه المواد الثقيلة .

وبذلك تتم التنقية من مرحلة الى اخرى حتى يصبح
البخار الخارج من قمة البرج يكاد يكون نقيا من المواد
الثقيلة ، والسائل النازل من قاع البرج يكاد يكون نقيا من
المواد الخفيفة .

وجدير بالذكر ان سعة وحدة الاتزان يجب ان يكون كافيا
لاتمام عمليات الانتقال الحراري Heat Transfer ،
والانتقال المادي Mass Transfer بين البخار والسائل
حتى يحدث الاتزان ، وبذلك يخرج البخار والسائل من
هذه الوحدة في حالة توازن ، وتسمى هذه العملية التجزئة
Fractionation او التصفية Rectification.

وتتم اساسا في الجزء العلوي من البرج بين مدخل المادة
المغذية وقمة البرج ولذلك يسمى هذا الجزء **Rectifying**
Section. اما الجزء السفلي من البرج فيتم فيه اساسا
انتزاع المواد الخفيفة من السائل النازل الى القاع ولذلك
يسمى جزء النزاع **Stripping Section**. وفي العادة
يتم وضع مواد حشو او حواجز داخل البرج تتيح وقتا
اطول للبخار الصاعد والسائل النازل للتلامس والتبادل
الحراري المادي . ومواد الحشو المستخدمة تكون خاملة
من الفخار او الفولاذ ويسمى البرج في هذه الحالة
Packed Tower.

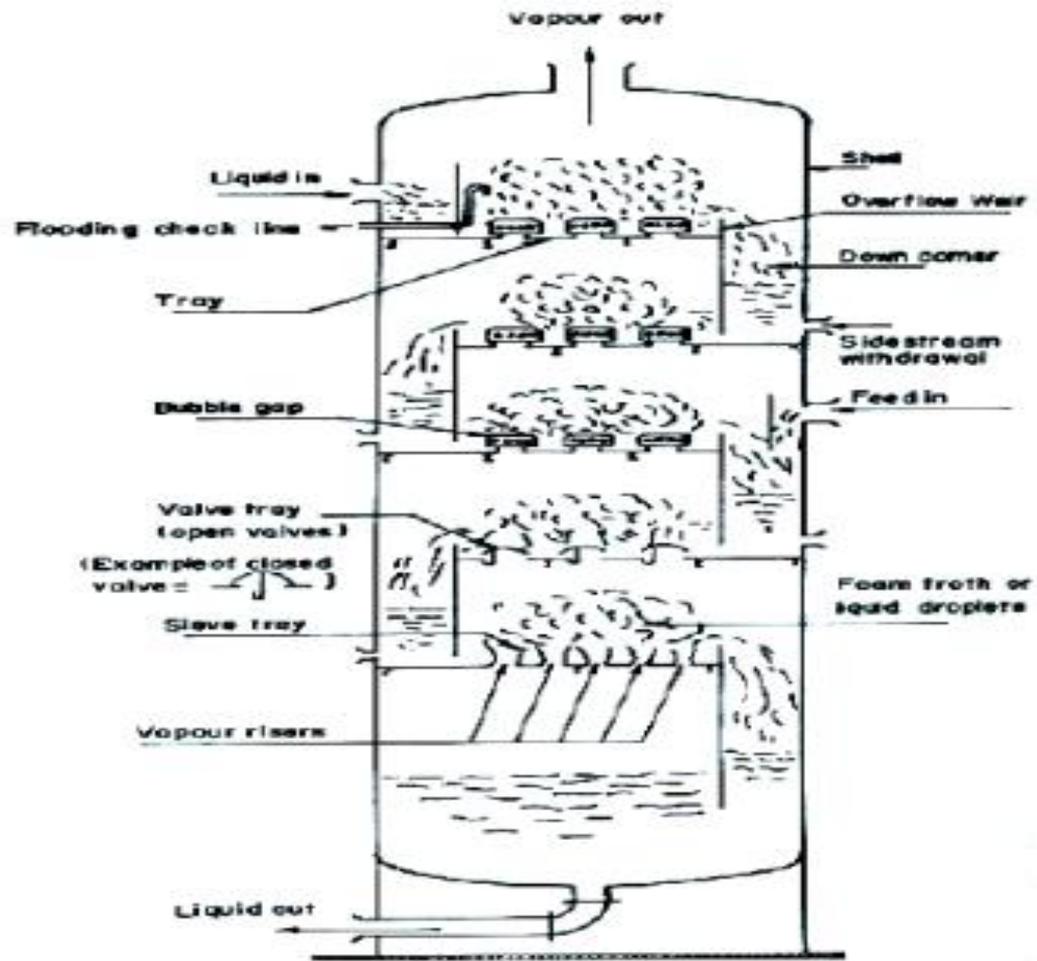
وتستخدم في بعض الأبراج حواجز عبارة عن اقراص
مثقبة المعدن تسمى صواني Plate or tray tower
ويسمى البرج في هذه الحالة الصواني Plate or tray
tower واشهر انواع الصواني المستخدمة في الصناعة
هي :

١ الصواني المثقبة Sieve plates

٢ صواني الصمامات Valve plates

٣ صواني اكواب الفقائيع Bubble cup plates

والشكل رقم ٤ يوضح برج تقطير يحتوي على صواني
مختلفة .



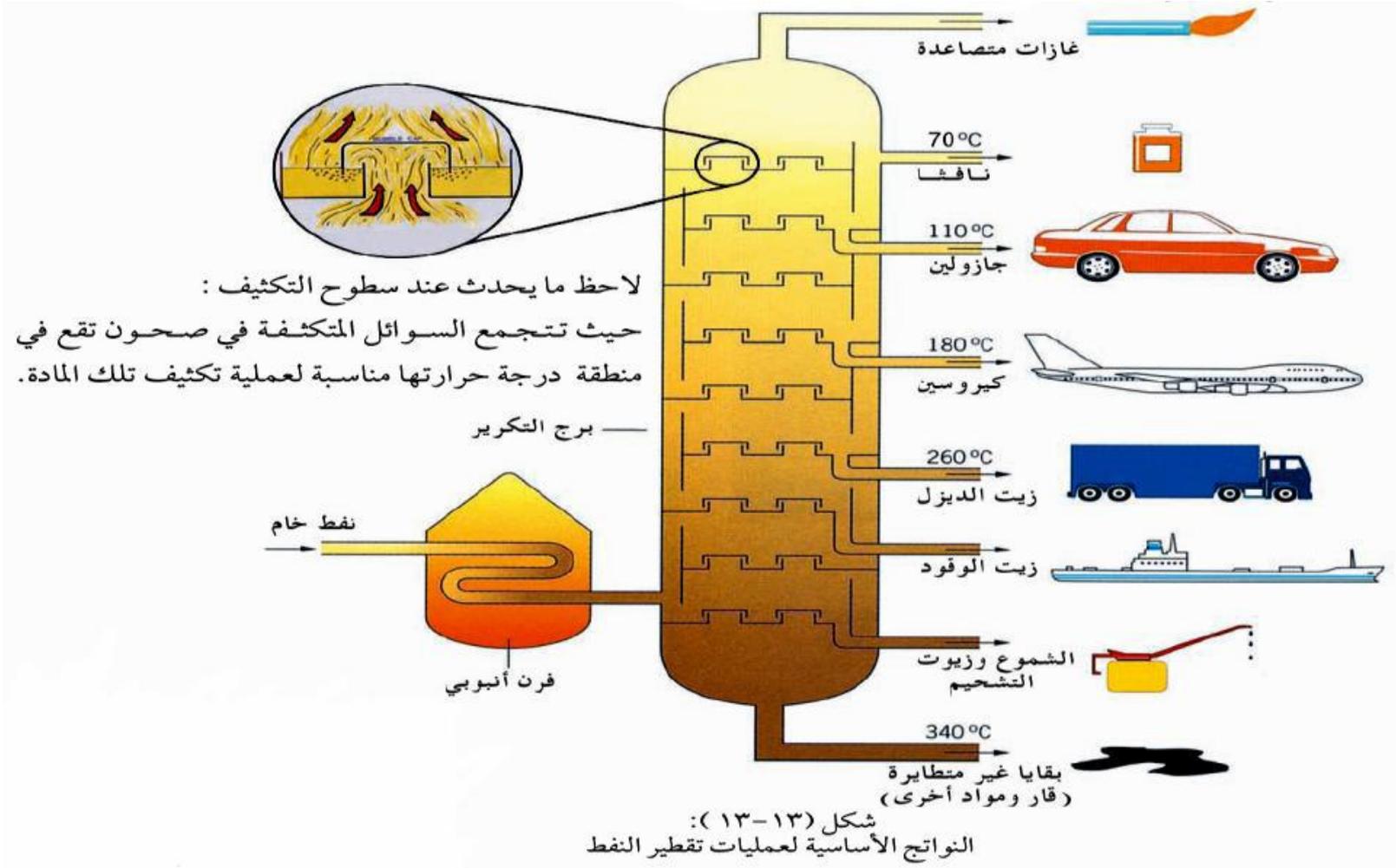
شكل ٤ يوضح برج التكرير

ويوضح الشكل ٤ ايضا انطلاق البخار خلال فتحات
الصواني Plate Perforations فيلتيقي بالسوائل
المحجوزة على الصواني بواسطة الحاجز Over flow
weir فيتم التبادل الحراري والمادي ثم ينتقل السائل الى
اسفل خلال انابيب النزول Down Comers. ويستمر
البخار في انطلاقه الى الصواني الاعلى . وفي حالة
الصواني المثقبة (صواني المناخل) يمكن للسائل ان
ينزل من فتحات الصواني اذا قل ضغط البخار الصاعد
وبذلك لا يتم التبادل الحراري والمادي بكفاءة .

ومن الجدير بالذكر ان عملية التقطير التجزيئي التي تتم في برج التكرير تعتمد على وجود تدرج حراري في البرج حيث تختلف درجة الحرارة من صفيحة الى أخرى اقلها هي درجة حرارة صفيحة القمة واعلاها هي درجة حرارة صفيحة القاع وما بين هذه الصفيحتين يوجد صفائح أخرى يتم من خلالها جمع المشتقات النفطية كل حسب درجة غليانه وكما موضح في الجدول الاتي

القطفة	درجة الحرارة
بيوتان والاحف	القل من 32 م
النفثا الخفيفة (وقود السيارات البنزين)	105-32
النفثا الثقيلة 	150-105
الكيروسين	235-150
زيت الغاز بنوعيه (الخفيف والثقيل)	425-235
مخلفات برج التقطير الجوي	425-واعلى

فيما يبين الشكل ٥ رسماً توضيحياً لبرج التكرير ويظهر فيه شكل الصفائح المستخدمة في البرج والدرجات الحرارية لكل مشتق نفطي



شكل ٥

التقطير الفراغي

يستخدم التقطير الفراغي لتجزئة المواد الثقيلة مثل مخلفات التقطير الجوي اذ ان تسخين هذه المخلفات الثقيلة الى درجات حرارة عالية اعلى من ٣٥٠ م سوف يؤدي الى تكسير هذه المواد ويفقدتها خصائصها ويؤدي الى تكون الفحم . لذلك يتم اللجوء الى التقطير الفراغي عبر تقليل الضغط مما يؤدي الى تبخر المشتقات الوسطية عند درجات حرارة اقل. الا ان هذه العملية تكون معقدة اكثر من عملية التقطير الاعتيادي بسبب ما تطلبه من معدات إضافية من اجل تقليل الضغط ويكون الضغط داخل برج التقطير الفراغي بحدود ٠.٣ - ٠.٤ غم/سم^٢ علما ان الضغط الجوي الاعتيادي هو ١ غم/سم^٢ ودرجة الحرارة في قمة البرج هي 65 م وعند اسفل البرج ٣٢٦ م

ان الضغط الفراغي داخل البرج يتم توليده بواسطة مولدات الفراغ Steam Ejectors وبوجود المكثفات البارومترية Barometric Condenser

معدات وحدات التقطير

ان من اهم معدات وحدات التقطير هي

١ - الخزانات

٢ - والمضخات



٣ - والمبادلات الحرارية

٤ - والافران ،

٥ - وابراج التقطير

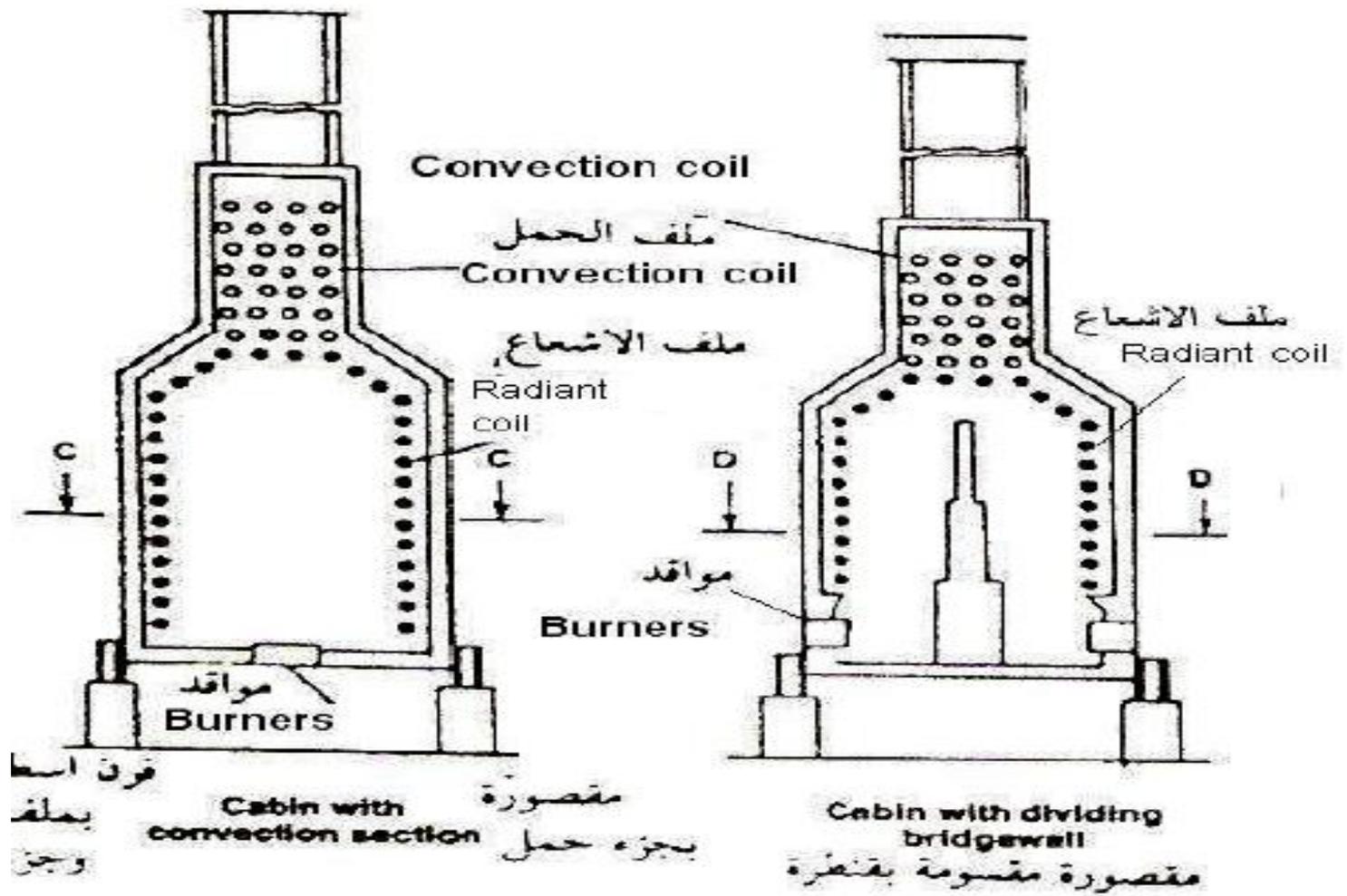
الافران يطلق على الافران المستخدمة في مصافي النفط

pipe stills , tube stills

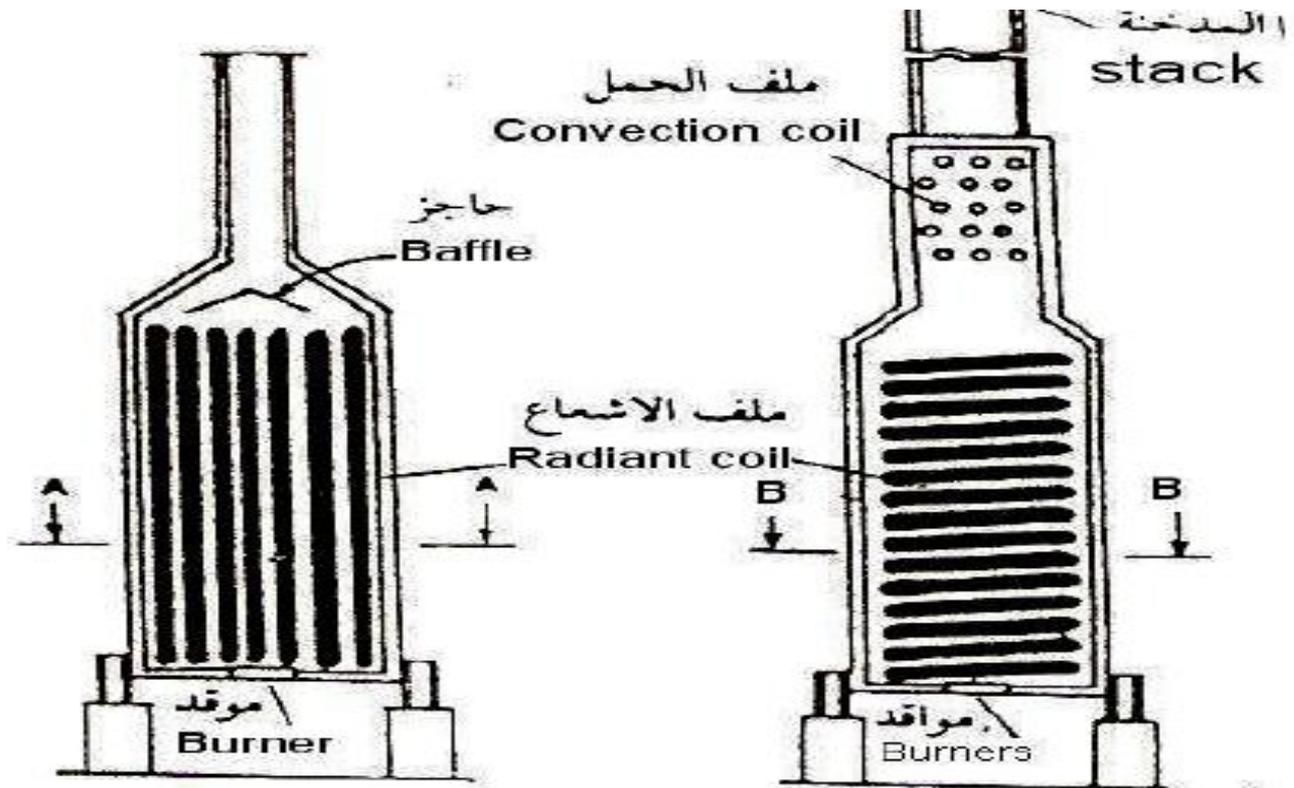
ومعظم الافران تتكون من جزئين : جزء اشعاعي (الذي تصله الحرارة من لهب المواقد) وجزء حمل (الذي تصله الحرارة من الغازات الساخنة من عملية الاحتراق اثناء اتجاهها الى المدخنة)

واهم أنواع الافران هي الافران الرأسية الاسطوانية vertical cylindrical و الافران ذات المقصورة cabin وهناك افران تتألف من غرفتي احتراق tow cell box او اكثر تحتوي كل غرفة على ملفات تسخين بالاشعاع ثم تلتقي غازات الاحتراق في جزء واحد يحتوي على ملفات التسخين بالحمل ثم ينتهي هذا الجزء بالمدخنة مباشرة

كما في الشكل ٦ و ٧



شكل ٦



Vertical-cylindrical, all radiant
 فرن اسطواناني رأس اشعاعي

Vertical-cylindrical, helical coil, with convection section
 راني رأس لولبي حمل

شكل ٧

المراجل البخارية

تقوم المراجل البخارية بإنتاج البخار اللازم للمصفاة بتسخين الماء. والمرجل عبارة عن فرن عادي يتكون من جزء اشعاع وجزء حمل اذ يتم تسخين الماء بواسطة الافران ويتم انتاج البخار ويضاف اليه في العادة جزء اخر يحتوي على ملف اخر يسمى موفر الوقود يقوم باسترجاع اقصى ما يمكن من حرارة غازات الاحتراق.

المضخات

المضخات الطاردة المركزية centrifugal pump تستخدم لضخ الزيوت الباردة ومياه الغلايات (المراجل) وفي وحدات التكسير

فيما تستخدم المضخات الدوارة Rotary Pump لضخ زيوت الوقود الى الافران حتى يكون السريان فيه منتظما ولا يسبب نفخا Blowing ولا

خفوتا Puffing اثناء ضخ الوقود في المواقد  واما المواد الثقيلة مثل الاسفلت وزيوت الوقود فيمكن استخدام مضخات

ترددية بخارية في ضخها Reciprocating steam pumps

الخزانات

تقسم الخزانات في مصافي النفط على أساس الضغط المتوقع لمحتويات الخزان غازية او سائلة

١ **خزانات جوية Atmospheric Pressure Tanks** : وهي خزانات راسية تصمم لتخزين المواد عند الضغط الجوي الاعتيادي وتستخدم لتخزين الكازولين والزيوت والنفط. الخام والمياه

٢ **خزانات تحت ضغوط منخفضة Low Pressure Tanks** : يقصد بالضغوط المنخفضة التي تتحمل ضغط يصل الى ٢.٥ psig ومعظم هذه الخزانات كروية الشكل وتصلح لجميع المواد البترولية عدا الغاز الطبيعي

٣ خزانات الضغوط المتوسطة Medium Pressure Tanks

تتراوح الضغوط المتوسطة بين ٢.٥ - ١٥ Psig وتستخدم لتخزين النفط الخام والبيوتان والغازات البترولية المسالة والمبردة

٤ خزانات ضغوط مرتفعة High Pressure Tanks

عبارة عن خزانات اسطوانية او كروية الشكل تستخدم لتخزين المواد الخفيفة مثل البروبان والايثان والغاز الطبيعي وسوائل الغاز الطبيعي NLG حيث تكون ضغوط هذه المواد اعلى من الضغوط المتوسطة



من الجدير بالذكر ان جميع هذه الخزانات اما ان تكون ذات سقف ثابت Fixed-roof او ذات سقف عائم Floating roof حيث يكون السقف طافيا على سطح سائل الخزان ويرتفع وينخفض تبعا لمستوى السائل في الخزان

وعادة ما يتم عزل سطح الخزان للاحتفاظ بدرجة حرارة محتوياته ويستخدم في ذلك الخزانات المبردة Refrigerated Tanks

المبادلات الحرارية

يمثل المبادلات الحرارية حوالي ٤٠% من معدات مصافي النفط وو ضيقتها الأساسية هي تبادل الحرارة بين مائع ساخن يراد تبريده واخر بارد يراد تسخينه حيث تتم هذه العملية بواسطة المبادلات الحرارية واهم أنواع المبادلات الحرارية في المصافي هي:

المبادلات ذات الغلاف والانابيب



يتكون المبادل من غلاف اسطواني معدني يحيط بحزمة من الانابيب وله رأسان يثبتان في طرف الغلاف ويمكن ان يمر المائع في المبادل لمرة واحدة

Single pass فيسمى

ويمكن ان يصمم المبادل على ان يمر السائل في الانابيب اكثر من مرة فيسمى multipass

المبادلات مزدوجة الانابيب

يتكون المبادل في هذه الحالة على شكل حرف U

افقي مغلف بغلاف اسطواني ذو قطر اكبر كم الانبوب الداخلي يمكن ان يكون عدد الانابيب داخل الغلاف اكثر من واحد وفي هذه الحالة يسمى

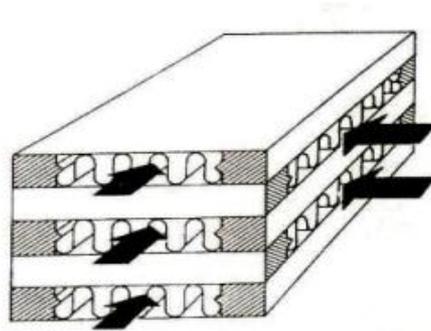
Multi tube

مبادل اللوح والزعنفة Plate-Fin H.E

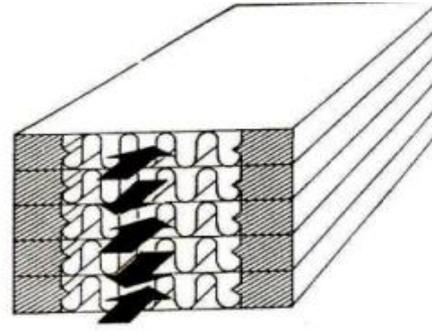
تتكون هذه المبادلات من صفوف من الزعانف يفصل بينها الواح و يعد هذا



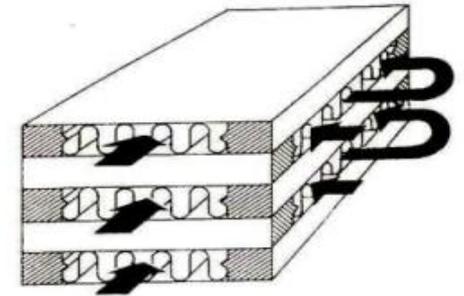
النوع ذو كفاءة العالية كما في الشكل 8



سريان متعامد
CROSS-FLOW



سريان متضاد
COUNTER-FLOW



سريان متعدد المرور
MULTI-PASS-FLOW

المحاضرة الرابعة

قسم الصناعات الكيماوية

فرع تكرير النفط

اعداد

د. هدى عبد الرزاق البكري

أرقم خيرى ايوب

التكسير الحراري Thermal Cracking :

مقدمة : تمثل البقايا المتخلفة عن عملية التقطير الفراغي حجما يعادل أكثر من ثلث النفط الخام المعالج في وحدات التقطير . وقيمة هذه البقايا تكاد لا تذكر ، والتصرف فيها يمثل مشكلة حقيقية . غير أن جهود الباحثين الدؤوبة توصلت إلى أنه يمكن تحويل هذه الزيوت الثقيلة إلى مواد خفيفة ذات قيمة عالية، وذلك بتسخينها عند درجات حرارة عالية ، فتتكسر الجزيئات الكبيرة وتعطي مركبات اصغر في مدى غليان اقل وتسمى هذه العملية بالتكسير الحراري

ولو فرضنا - كمثال للتبسيط - إن زيتا ثقيلًا يتكون من مركب واحد فقط ، هو (C₂₉H₆₀) ، قد تعرض لدرجة حرارة أعلى من (F₁₀₀₀) فإنه يتكسر إلى جزيئات صغيرة ، بعضها قد يكون غير مشبع فيتجمع Polymerize ويكون مركبا كبيرا ، ثم يتكسر هذا ، وتتجمع بعض نواتجه ، وهكذا حتى تتكون مركبات ثابتة في الفترة الزمنية التي يتعرض لها هذا الزيت للتكسير

والعدد الاوكتاني للكارولين الناتج من هذه العملية يتراوح بين (RON₇₂₋₈₂) وهو أفضل من كارولين وحدة التقطير الجوي ، وكلما ارتفعت درجة الحرارة وانخفض الضغط أمكن الحصول على كارولين أجود (RON₉₅) أو أكثر. وكلما كانت المادة المغذية لوحدة التكسير ثقيلة كانت عملية التكسير أسهل وتحدث عند درجة حرارة أقل

وتسمى المواد الخفيفة بالمواد الحرارية Refractory لأنها تحتاج إلى حرارة عالية لتكسيرها .

مساوئ عملية التكسير الحراري

١- إن المخلفات الثقيلة اللزجة التي تتكون أثناء عملية التكسير مثل الإسفات والقار والفحم والصمغ Gum والراتنجات Resins كل هذه تتجمع - باستمرار العملية - في ملفات التسخين في فرن التكسير وتترسب على جدران الملفات فيرتفع مقدار هبوط الضغط Pressure drop فيها وتنخفض معدلات انتقال الحرارة إلى الشحنة في الملفات ويؤدي ذلك إلى تآكل هذه الملفات وتكسرها .

ويمكن معرفة الميل إلى التفحيم Coking tendency لشحنة من الزيت بتعيين رقم القار Tar Number او الكربون المتبقي لها Carbon residue. وبسبب مشاكل تفحم الزيوت في ملفات التسخين وانسدادها والحاجة المستمرة الى استبدالها

٢- وكذلك فان نواتج التكسير الحراري تكون نواتج عشوائية وغير انتقائية

لذلك لم تعد عمليات التكسير الحراري تستخدم بهدف تحويل المنتجات الثقيلة إلى كازولين حيث استبدلت بالتكسير الحفازي Catalytic Cracking

التكسير الحفازي Catalytic Cracking

التكسير في هذه العمليات باستخدام حفاز Catalyst وهو مادة صلبة نشيطة ترفع من معدلات التكسير آلاف المرات .

غير أن هذه الحفازات تفقد نشاطها بسبب ترسب المواد اللزجة والصلبة عليها . ولذلك يجب أن تكون المادة المعالجة في عمليات التكسير الحفازي نظيفة ، أي لا تحتوي قدر الإمكان على مواد ثقيلة تسبب تسمم Poisoning العوامل الحفازة.

وللوصول إلى هذا الهدف فإن المخلفات الثقيلة يمكن معالجتها أولاً في عمليات تكسير حراري خاصة للتخلص مما تحتويه من مواد صلبة ، قبل إدخالها إلى وحدات التكسير الحفازي . وتسمى وحدات التكسير التي تقوم بهذه المهمة، وحدات التفحيم البطيء Delayed Coking ، وهناك نوع آخر من التكسير الحراري يستخدم لتخفيض لزوجة الزيوت الثقيلة يسمى تكسير اللزوجة Visbreaking.

التفحيم البطيء Delayed Coking :-

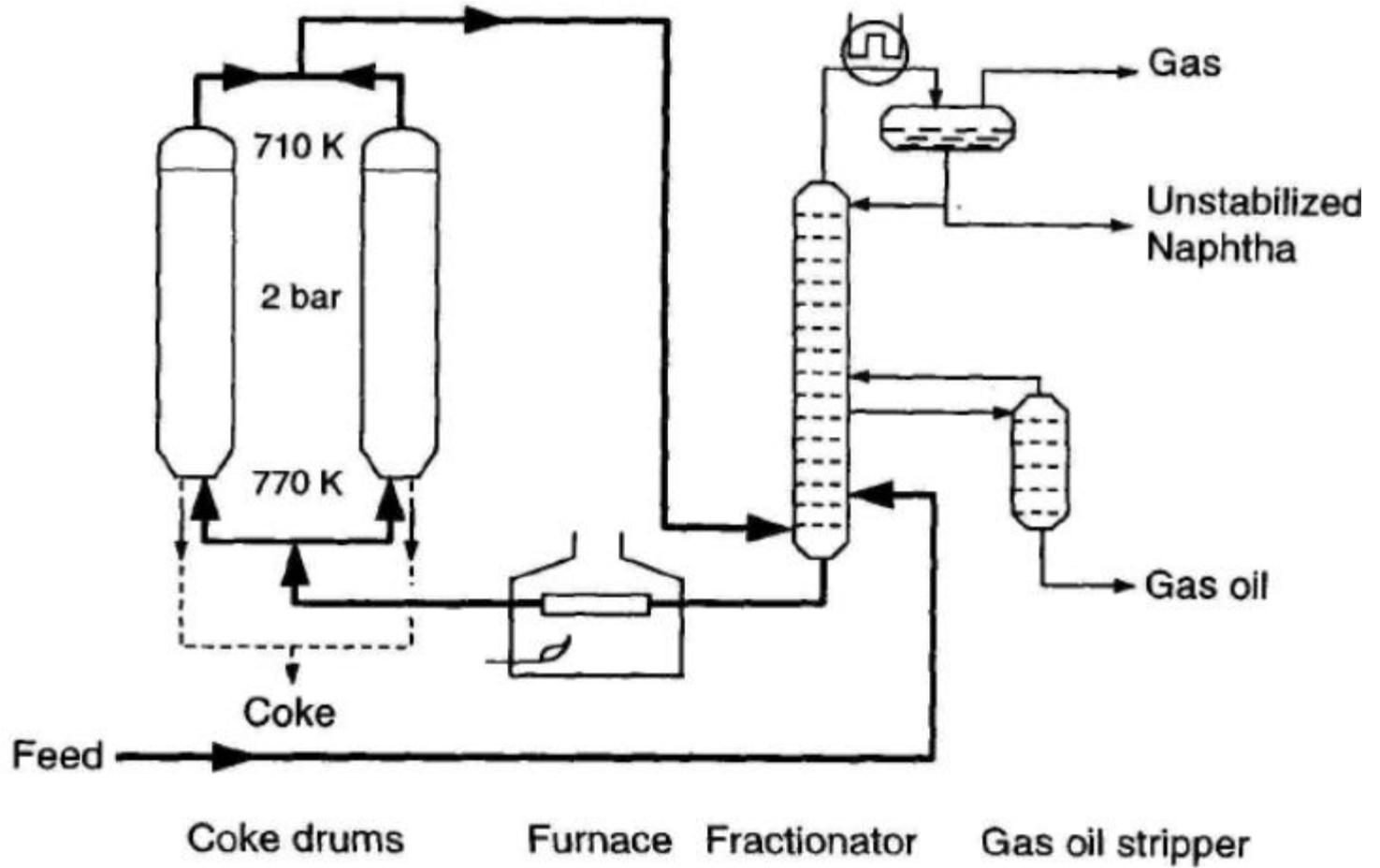
تصلح هذه العملية لمعالجة المخلفات الثقيلة الناتجة من التقطير الفراغي والقار الحراري Thermal Tars ، وتتم العملية ببطء حتى يتوفر الوقت الكافي لتحويل القار والمواد الصمغية والإسفلتية إلى كوك ، وينتج عن التكسير أيضا كميات من

الكازولين وزيت الغاز. ويعتبر زيت الغاز هو المنتج الرئيسي المطلوب ، حيث يصلح كمادة مغذية لعمليات التكسير الحفازي . ولا يتم التكسير الحراري في ملفات التسخين في الفرن حتى لا يؤدي إلى انسدادها ولكنه يتم بعد خروج الشحنة من الفرن في اسطوانات خاصة واسعة تسمى أسطوانات الكوك Coke Drums .

حيث تضخ المادة المغذية الثقيلة إلى الجزء السفلي من برج التقطير (اي في أعلى جزء من منطقة التبخير السفلي) حيث يسخن وفي نفس الوقت يعمل على تكثيف الأبخرة الثقيلة من شحنة جرى عليها التكسير من قبل ، ثم يسحب من قاع البرج إلى الفرن ويضخ معه بخار ليعجل من سرعة الزيت خلال ملفات التسخين ، ويخرج الزيت عند حوالي (F٩٢٥) إلى إحدى اسطوانات الكوك هناك يتم تفحيم الأجزاء الثقيلة ويتكون الكوك وتتصاعد الأجزاء الخفيفة على هيئة أبخرة وتدفع إلى برج التجزئة عند (F٨٢٠) ، حيث يتم فصلها إلى غازات وكازولين وزيوت الغاز ، أما الأجزاء الثقيلة فتعاد إلى الفرن مع المادة المغذية الجديدة .

وعند امتلاء اسطوانة الكوك إلى مستوى معين يوجه الزيت الساخن إلى الأسطوانة الأخرى - بعد عزل الأولى تمهيدا لتفريغها من الكوك وذلك بدفع كمية من البخار لإزالة بقايا الهيدروكربونات التي عادة ما تكون مرتبطة مع الكوك . ثم تبرد الاسطوانة بملئها بالماء ، ثم يصفى الماء ويكسر الكوك بحفار ميكانيكي Mechanical drill او باستخدام نفاثات الماء Water jets عند ضغط يصل إلى (٢٥٠٠٠ psig) حيث يتم تقطيع الكوك على هيئة شرائح صغيرة (slices) ثم تدفع مع الماء إلى أجهزة الفصل الكوك عن الماء . والكوك الناتج عادة ما يكون على هيئة بلورات أبرية Needle coke ويستخدم في صناعة الحديد والألمنيوم والشكل ٢٦ الاتي يوضح عملية التفحيم البطيء

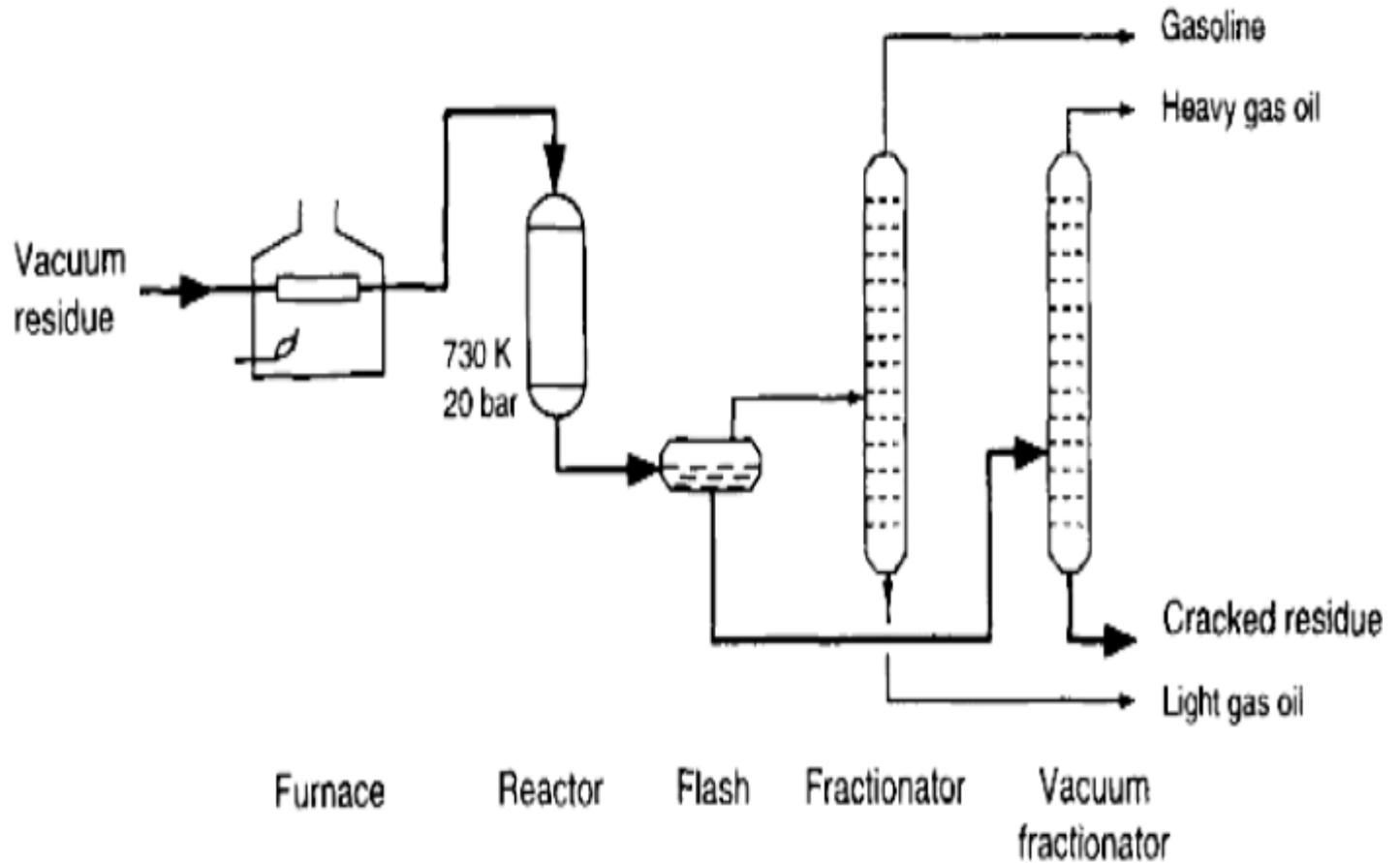
● شكل ٢٦ يوضح عملية التفحيم البطيء



تخفيض اللزوجة Viscosity Breaking

- يعتبر أهم استخدام زيوت الوقود هو كمصدر للطاقة في الأفران غير أن اللزوجة العالية لهذه الزيوت تجعل ضخها إلى الأفران واحتراقها في المواقد صعبا للغاية . ويتم تخفيض لزوجة هذه الزيوت بعملية تسمى (Visbreaking) وهي عملية تكسير حراري بدرجة ضعيفة ينتج عنها كميات بسيطة من الغازات والكازولين وزيت الغاز ، غير أن هذه المنتجات ليست مقصودة لذاتها ، ويمكن فصلها عن زيت الوقود الناتج من التكسير ذو اللزوجة المنخفضة والشكل (٢٧) يوضح إن عملية تحطيم اللزوجة تتم في فرن التكسير ثم تخرج المنتجات لفصلها في برج تجزئة .

شكل ٢٧ يوضح عملية تقليل اللزوجة



تبين أن عملية التكسير الحراري ليست انتقائية not selective لإنتاج الكازولين فانه ينتج أيضا منها غازات وزيوت الغاز و الوقود وكذلك بقايا ثقيلة. ومنذ منتصف القرن العشرين اتضح أن خلط المادة المغذية لوحدة التكسير بكميات من طفلة خاصة من نوع Fullers earth يرفع معدل التفاعلات بدرجة كبيرة

ويؤدي إلى إنتاج كميات جوهرية من الكازولين عالي الأوكتان . مثل هذه المواد تسمى العوامل الحفازة (المساعدة) Catalysts غير إن هذه الطفلة سرعان ما تغطيها البقايا الثقيلة والقطران والفحم فتفقد نشاطها وفعاليتها

العوامل الحفازة المستخدمة في عملية التكسير المحفز

يمكن تقسيم العوامل الحفازة الى ثلاثة اقسام

١. سليكات الالمنيوم الطبيعية : وهي مواد طبيعية لكن يجب معالجتها بالاحماض لزيادة مساماتها مثل الطفلة



Fullers Earth

٢. السليكا- ألومينا المصنعة غير المتبلرة -

Amorphous Synthetic Silica

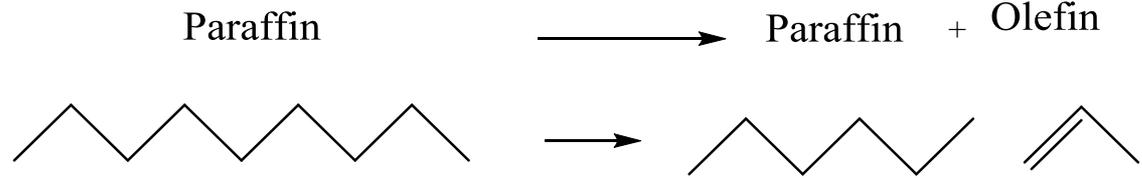
٣. السليكا- ألومينا المصنعة المتبلرة - Crystalline

alumina Synthetic Silica

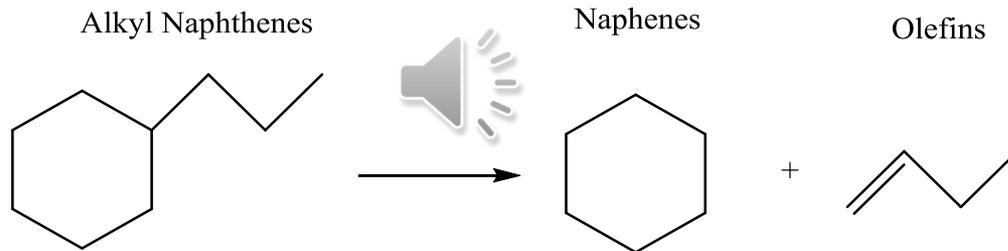
ويسمى النوع الثالث أيضا الزيولايت zeolites أو
المناخل الجزيئية Molecular Sieves وهي مواد
اصطناعية مساماتها تعادل حجم جزيئات المواد المراد
ازالتها .. أو اصغر وهي أكثر الحفازات المستخدمة حاليا
نظرا لقدرتها على تحمل درجات الحرارة العالية،
ونشاطها الكبير وعدم احتياجها للتنشيط إلا بعد فترات
طويلة، ويمكن استخدامها بعد تنشيطها عدد من المرات
قبل استبدالها . وعادة يكون الحفاز على هيئة كرات
صغيرة Beads أو بودرة Powder . ويتم التعامل مع
الحفاز الصلب أما بطريقة المهد المتحرك Moving
bed أو المهد المميع Fluidized bed

ميكانيكية التفاعلات

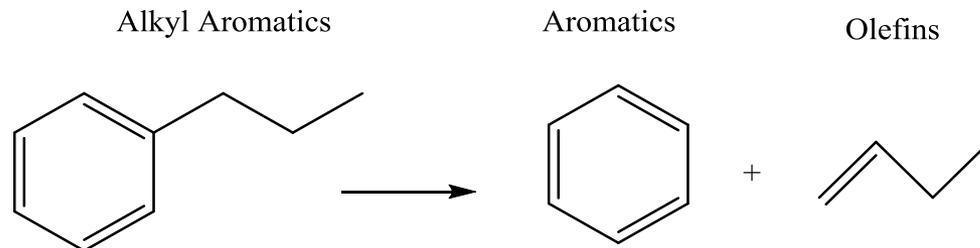
١- تتعرض البارافينات الكبيرة الموجودة في الزيت للتكسير فتعطي مواد اصغر منها



٢- اما النفثينات فتتكسر كما يلي



٣- اما المواد الاروماتية فتتكسر كما يأتي



ثم ان هذه النواتج تتعرض لتفاعلات أخرى

Naphthenes → Aromatics + H₂

Olefins + H₂ → Paraffin's

Olefins + Olefins + H₂ → Iso-Paraffins

Olefins + Paraffin's → Iso-Paraffins

Iso-paraffins → Aromatics + H₂

ومعظم نواتج هذه التفاعلات تقع في مدى الكازولين
(C5-C8) ومعظمها مواد اروماتية او برفينات متفرعة ذات رقم اوكتاني
مرتفع

متغيرات التكسير الحفازي Process Variables

أهم المتغيرات التي تؤثر في عملية التكسير الحفازي هي درجة الحرارة ونسبة الحفاز إلى الزيت ونشاط الحفاز.

وأما الضغط .. فهو في العادة يتراوح بين (١٥ - ٢٠ psig) ورفعه يؤدي إلى تكوين الكوك وانخفاض اوكتان الكازولين . وتتراوح درجة حرارة التفاعل بين (٨٥٠ - ٩٥٠ F) ورفعه يؤدي إلى ارتفاع نسبة التحويل Conversion الذي يعرف كما يلي :

$$\text{Conversion} = (F - R) / F * 100$$

حيث F = معدل الشحنة بالحجم .

R = معدل المواد الثقيلة التي لم تنكسر - ويمكن إعادتها إلى المفاعل.

وارتفاع نسبة التحويل يؤدي إلى ارتفاع كميات الغاز والكوك ولكنه يؤدي إلى انخفاض كميات الكازولين بالرغم من ارتفاع جودته . وتقدر نسبة الحفاز إلى الزيت (oil ratio/Catalyst) بكمية الحفاز بالرطل لكل رطل من المادة المغذية ويمكن أن تقدر بكمية الحفاز بالرطل لكل برميل من المادة المغذية، وتختلف هذه النسبة حسب طريقة التعامل مع الحفاز

، ويعبر عن نشاط الحفاز بقدرته على تكسير زيت الغاز إلى نواتج خفيفة ذات درجة غليان منخفضة. وأما السرعة البينية فيعبر عنها بالحجم أو بالوزن كما يلي :-

h LHSV=Liquid hour space velocity

h ، WHSV=Weight hour space velocity و

وجدير بالذكر إن هناك بعض المؤشرات الأخرى التي يمكن بها معرفة كفاءة عمليات التكسير الحفازي مثل الكفاءة (Efficiency) ودرجة الشدة (severity).

وتعرف الكفاءة بأنها نسبة الكازولين الناتج إلى نسبة التحويل .

$$\text{Efficiency} = ((\% \text{ gasoline}) / (\% \text{ conversion})) * 100$$

وأما درجة الشدة **Severity** فيمكن تعريفها بأنها درجة الشدة في ظروف تشغيل وحدة ما أو أنها تعرف بالرقم الاوكتاني للكازولين الناتج أو بدرجة تحول المادة المغذية أي نسبة التحويل **Conversion** . وتعرف أيضا بنسبة الحفاز إلى الزيت مقسوما على السرعة البيئية :

$$\text{Severity} = \text{Cat./Oil} (\text{lb/lb}) / \text{Space velocity} ((\text{lb/h})/\text{lb})$$

الواجب

- س ١ وضح تأثير درجة الحرارة والضغط على جودة الكازولين المنتج في وحدة التكسير الحراري؟
- س ٢ ما هي مساوئ عملية التكسير الحراري؟
- س ٣ ما الفرق بين التكسير الحراري والحفازي؟
- س ٤ وضح بالمعادلات ميكانيكات عمليات التكسير؟
- س ٥ ما الغاية من عملية تقليل اللزوجة **Visbreacking**؟

- الإجابة على الواجب مهمة لأنها تدخل في تقييم درجات الطالب وفي درجة السعي
- فعلى كل طالب الإجابة عن كل واجب على حدا مع ذكر رقم الواجب مثلا (واجب المحاضرة الثالثة)
- ترسل الواجبات على الايميل Arkam99@gmail.com
- او الماسنجر
- اخر موعد لتسليم الواجب يوم ١٦/٥/٢٠٢٠

المحاضرة الثالثة

تكرير النفط

اعداد

د. هدى عبد الرزاق البكري

ارقم خيرى ايوب

العمليات التحويلية

وهي عمليات كيميائية تندرج تحت العمليات الكيميائية الموحدة Unit Process حيث تتعرض المواد فيها لتغيرات كيميائية تؤدي الى تكون مواد مختلفة كيميائيا و فيزيائيا عن المواد الاصلية



واهم العمليات

عمليات التكسير ، عمليات التهذيب الحفازي Reform (تحسين البنزين)
عمليات البلمرة، عمليات الالكلة ، عمليات الازمرة

عمليات التكسير

تبين انه عند تعريض جزء بارافيني كبير لدرجة حرارة عالية فانه يتكسر وتتحول سلسلته الطويلة الى عدد من السلاسل الأصغر. ويؤدي ذلك الى تكون مواد خفيفة مختلفة كل الاختلاف عن المادة الاصلية مثل هذا التكسير يسمى بالتكسير الحراري Thermal Cracking ويمكن الإسراع بمعدل التكسير اذا تمت العملية في وجود عامل حفاز وتسمى عندئذ بالتكسير الحفازي Catalytic Cracking وإذا تم التكسير في وجود الهيدروجين أيضا تسمى العملية بالتكسير الهيدروجيني Hydro cracking جميع هذه العمليات تتم في مصافي النفط ، وتستخدم لتحويل المنتجات الثقيلة إلى منتجات أخف وانفع وذات قيمة أعلى.

فالتكسير الحراري يستخدم لتحويل زيت الوقود الثقيل إلى زيت الغاز فيما يسمى بعملية التفحيم البطيء Delayed Coking وفي تخفيض لزوجة زيوت الوقود يسمى viscosity Breaking

اما التكسير الحفازي والهيدروجيني يستخدمان في تحويل زيوت الغاز إلى كازولين. وتتم عمليات التكسير الحراري في ملفات التسخين في الأفران heaters Coils -Fire، حيث يتم التكسير الحفازي والهيدروجيني في مفاعلات خاصة يمكن أن تكون على مبيعة طبقة ثابتة bed -Fixed أو طبقة مميعة bed -Fluidized وسنناقش أنواع المفاعلات هذه عند التعرض لعمليات التكسير

عمليات التهذيب الحفازي

Catalytic Reforming Processes

. يقصد بالتهذيب إعادة تشكيل بعض الجزيئات بتحويلها إلى جزيئات أخرى ذات خواص أفضل . فمثلا يمكن تحويل البرافينات المستقيمة إلى برفينات متفرعة ذات اوكتان أعلى ، ويمكن تحويل النفثينات إلى مواد اروماتية أفضل . وهذه العمليات الكيمياوية تتم في وجود عوامل حفازة وحرارة مرتفعة وضغط عالي وتستخدم في المصافي في تحويل النفط الثقيلة الناتجة من وحدة التقطير الجوي إلى كازولين عالي الجودة ..أي كازولين ذات رقم اوكتاني مرتفع ، وتتم عمليات التهذيب عدة في مفاعلات ذات طبقة ثابتة

ويعتبر هذا النوع من الكازولين المسمى بالكازولين المحسن Reformat متطلبا أساسيا لأنواع السيارات المستخدمة حاليا . وفي هذه العملية يتم إعادة ترتيب جزيئات النفط التي تكون معظمها من برافينات مستقيمة (٤٠%) وبنفثينات (٥٠%) إلى برافينات متفرعة ومواد اروماتية تصل نسبتها إلى حوالي (٥٥%) وهي بالطبع ذات اوكتان أعلى بكثير من البرافينات المستقيمة والنفثينات . وجدير بالذكر أن الكازولين الخفيف (C5 - 180F) لا يصلح كمادة مغذية لعمليات التهذيب لأنه يتكون من مركبات أوزانها الجزيئية صغيرة وعند تعرضها للتهذيب تتكسر وتعطي البيوتان (C4H10) و المواد الأخف منه . وأما الهيدروكربونات أثقل من النفط الثقيلة أي التي تغلي عند درجات أعلى من ٤٠٠ F فإنها تتكسر هيدروجينيا إلى مدى بعيد حيث يترسب الكربون على العوامل الحفازة ويقلل من نشاطها .

ميكانيكية التفاعل

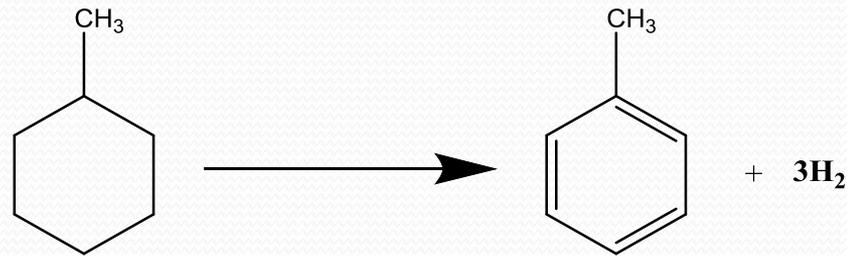
كلما زادت الاواصر الثنائية (خصوصا المركبات الاروماتية) في المركب
ازداد الرقم الاوكتاني

وكلما زاد التفرع زاد الرقم الاوكتاني

تبين من دراسة التفاعلات التي تحدث أثناء عمليات التهذيب أن هناك أربعة
تفاعلات رئيسية هي :



١- تفاعلات إزالة الهيدروجين :: Dehydrogenation وفيه تحول
المركبات الحلقية المشبعة إلى مواد اروماتية وينتج عن ذلك هيدروجين - مثل



Methyl cyclohexane

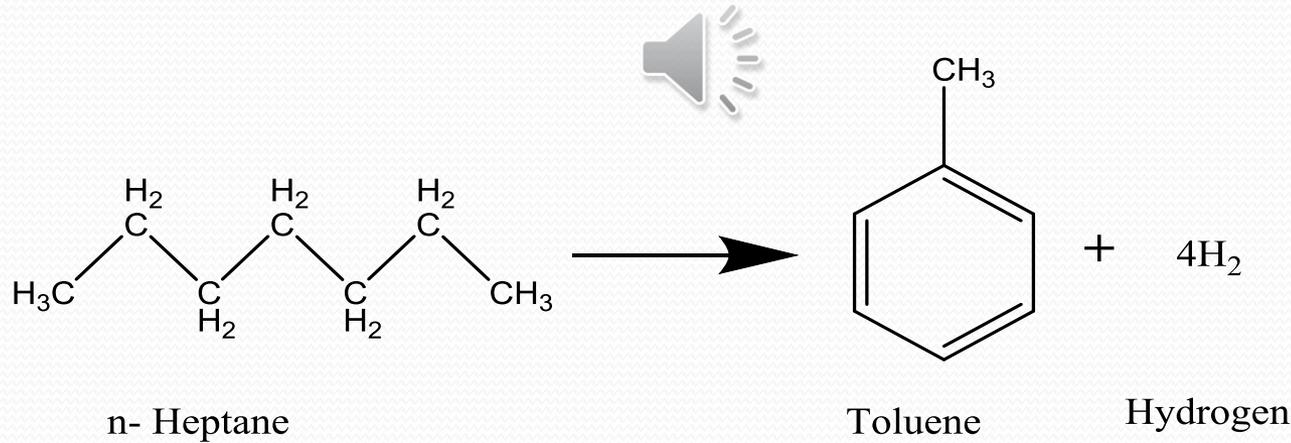
Toluene

Hydrogen

٢- ازالة الهيدروجين مع تكون حلقة المواد الأروماتية

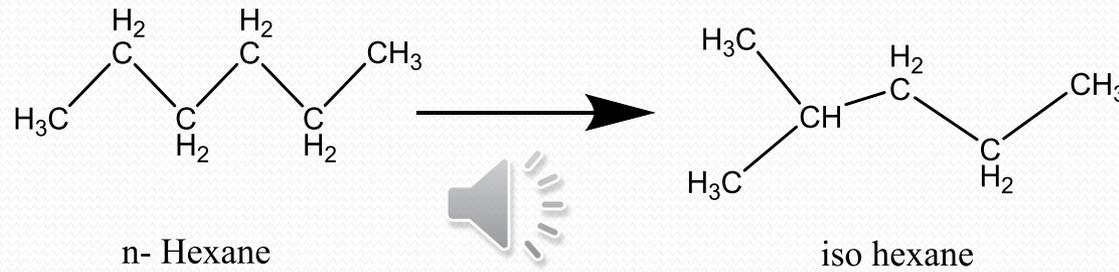
Dehydrocyclization

وفيها يتم تحول البرافينات المستقيمة إلى مواد أروماتية وينتج الهيدروجين كما في المثال الآتي

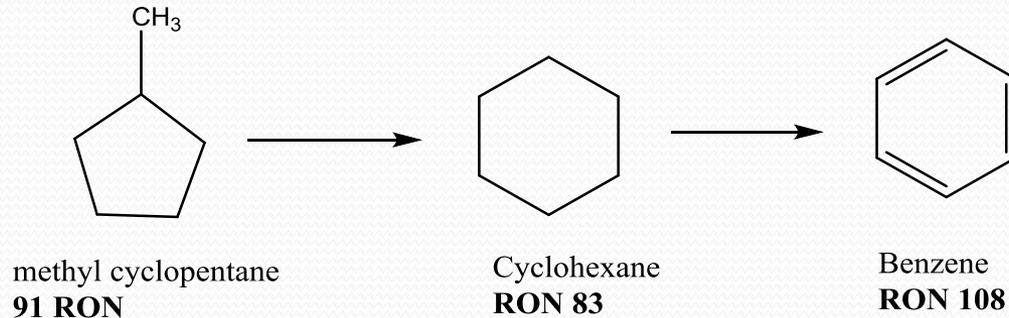


٣- تفاعلات الازمرة Isomerization

وفيها يتم تحويل البارافينات المستقيمة الى بارافينات متفرعة ذات رقم اوكتاني اعلى مثل تحول الهكسان الطبيعي الى ايزوهكسان متفرع

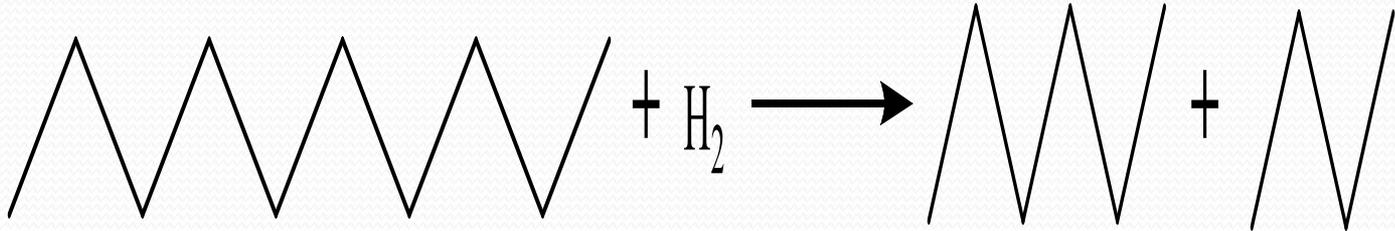


وقد تحدث الازمرة لمركبات النفطينات ثم تتحول الى مركبات اروماتية كما في المثال الاتي



٤- التكسير الهيدروجيني (Hydro cracking) :-

يؤدي وجود الهيدروجين الناتج من التفاعلات السابقة إلى تشبع الأولفينات الموجودة في المادة المغذية او الناتجة من عمليات التكسير . وبسبب الهيدروجين أيضا تفاعلات التكسير التي تحدث للبرافينات الكبيرة مثل الديكان $C_{10}H_{22}$.



العوامل الحفازة في عمليات التهذيب الحفازي

يعتبر البلاتين المحمول على السليكا او السليكا- ألومينا أشهر العوامل الحفازة المستخدمة في عمليات التهذيب حاليا . وأحيانا يضاف الرينيوم إلى البلاتين ويؤدي ذلك إلى استنباط عامل حفاز ثابت يسمح بالتشغيل عند ضغوط منخفضة. ويعتبر البلاتين مسؤولا عن تحفيز تفاعلات الهدرجة وكذلك تفاعلات إزالة الهيدروجين بينما تتم تفاعلات الازمرة والتحلّق Cyclization والتكسير الهيدروجيني بمساعدة الألومينا المكلورة Chlorinated Alumina ويزداد نشاط العامل الحفاز كلما زادت كمية البلاتين والكلور وبتسبب زيادة السطح و حجم المسامات Parevolumes ويقل النشاط بترسب الكوك في المسامات وعلى سطح البلاتين وبفقد الكلور، ويمكن للعوامل الحفازة أن تستمر لمدة تتراوح بين ستة شهور وعامين قبل التنشيط. ويتم التنشيط بأكسدة الكربون ثم بالكلورة Chlorination ويمكن استخدام العامل الحفاز بعد تنشيطه ثلاث مرات قبل التخلص منه واستبداله. وعادة يوضع العامل الحفاز على هيئة طبقة ثابتة bed - Fixed وتمر خلاله المادة المغذية .

متغيرات العملية

هناك ثلاث عوامل تتحكم بعملية التهذيب الحفازي وهي: الضغط ودرجة الحرارة و السرعة البينية

١- تأثير درجة الحرارة

تتراوح درجات الحرارة المستخدمة في هذه العمليات بين (٩٧٥-٩٢٥ F) وتعتبر تفاعلات إزالة الهيدروجين Dehydrogenation تفاعلات ماصة للحرارة Endothermic بدرجة عالية مما يؤدي إلى انخفاض درجة الحرارة، علاوة على ذلك فان هذه التفاعلات تعتبر أسرع تفاعلات التهذيب على الإطلاق ولذلك يلزم استخدام أفران بين كل مفاعل والآخر أي انه يلزم استخدام ثلاثة مراحل او مرحلتين على الأقل لإتمام التفاعلات وأما تفاعلات التكسير الهيدروجيني فهي باعثة للحرارة Exothermic ولكنها تفاعلات بطيئة . وعموما فان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى ارتفاع معدلات جميع التفاعلات في العملية ولكنها تؤدي إلى انعكاس الاتزان الكيميائي ولذلك يجب التحكم في درجة حرارة المفاعل

٢- تأثير الضغط:-

تتراوح الضغوط المستخدمة في مفاعلات التهذيب بين (١٠-٤٠ bars) وبينما يؤدي ارتفاع الضغط إلى زيادة منتجات تفاعلات التكسير الهيدروجيني إلا أن انخفاض الضغط يلائم تفاعلات الازمرة وإزالة الهيدروجين .

٣- تأثير السرعة البينية Space Velocity :-

تتراوح السرعة البينية المستخدمة في عمليات التهذيب بين (٢- ٣ LSHV) ويحبذ استخدام سرعات منخفضة حيث إنها تلائم جميع أنواع التفاعلات في هذه العملية وتساعد على الوصول إلى الاتزان الكيميائي .

وصف عملية التهذيب الحفازي : قبل ضخ النفط الثقيلة إلى عملية

التهذيب يجب أولاً تخليصها من المركبات الكبريتية والاكسجينية والنروجينية والفلزات الثقيلة (لأنها تسمم الحفاز) وذلك بمعالجتها في وحدة التنقية بالهيدروجين Hydrotreating وإذا كانت تحتوي على مواد خفيفة أو ثقيلة درجة غليانها أعلى من (٤٠٠) فيجب فصلها في وحدة تقطير ، فإن وحدة التهذيب تتعامل فقط مع الأجزاء التي تغلي بين (٨٢-١٩٠ سيلزية) .

وأما عمليات التهذيب فإنها تنقسم إلى ثلاثة أنواع : عملية مستمرة
Continuous Process او نصف تنشيطية Semi regenerative او
عملية دوارة Cyclic .

١- عملية التهذيب المستمرة :

في هذه العملية يصمم المفاعل ليسمح باستبدال العامل الحفاز أثناء التشغيل
وتنشيطه باستمرار بحيث لا يفقد نشاطه خلال العملية ، وتعتبر هذه العملية
ذات كفاءة عالية الا انها مكلفة جدا .



٢- العملية النصف تنشيطية :

تتم التفاعلات باستمرار بدون استبدال العامل الحفاز حتى يفقد نشاطه في مدة
تتراوح بين ثلاثة أشهر وستان ، و عندما يوقف التفاعل في هذه الوحدة
وتوجه المادة المغذية الى وحدة أخرى بينما يتم تنشيط العامل الحفاز في
الوحدة التي تم إيقافها . وتعتبر هذه الطريقة اقل تكلفة من الأولى بكثير .

٣- العملية الدوارة :

وتعتمد على أن يكون هناك مفاعل احتياطي (متأرجح) Swing reactor مملوء بالعامل الحفاز النشط، فإذا حدث انخفاض في نشاط العوامل الحفازة في احد المفاعلات الرئيسية استبدل بالمفاعل الاحتياطي بدون إيقاف او عزل الوحدة كلها حتى يتم تنشيط العامل الحفاز في المفاعل الرئيسي ثم يعاد ضخ الشحنة إليه ويعزل المفاعل الاحتياطي يمكن استخدامه كبديل للمفاعلات الأخرى عند الحاجة

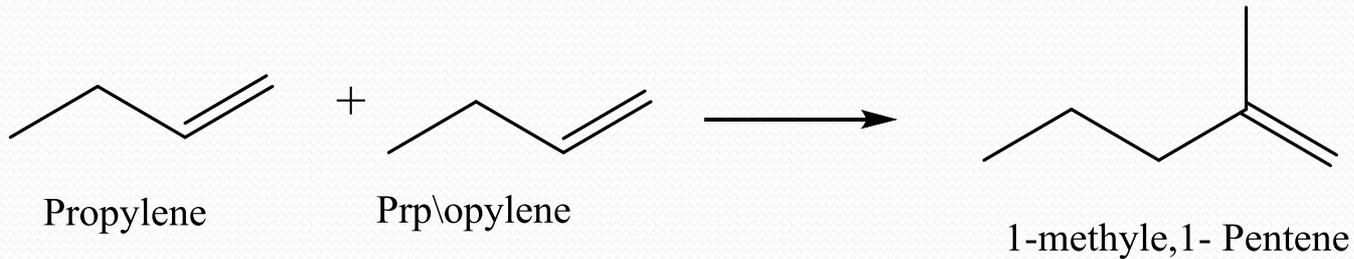
هذا وتأخذ عمليات التهذيب الحفازي اسمها عادة من اسم العنصر الحفاز الرئيسي بها وأشهرها عمليات التهذيب البلاتيني **Platforming** أو التهذيب الرينيومي . **Rheniforming**

البلمرة

هي عملية تجميع الجزيئات الصغيرة غير المشبعة مثل الأوليفينات Olefins إلى جزيئات أكبر ذات سلاسل أطول من ذرات الكربون .

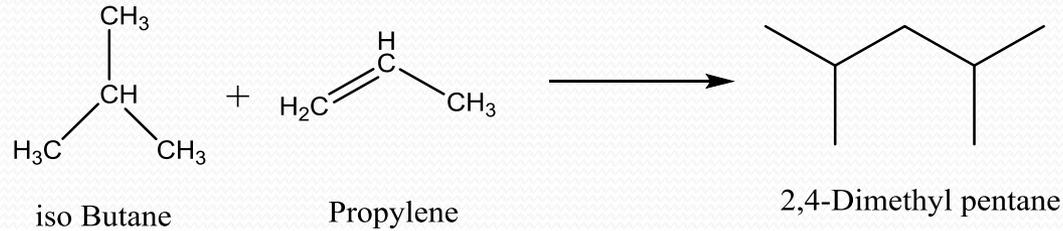
وتستخدم هذه العملية في المصافي في الاستفادة من الأوليفينات في الغازات البترولية مثل البروبيلين و البيوتين وتجميعها لإنتاج مواد في مدي الكازولين .
أي تحويل الغازات الى كازولين

مثلا يتفاعل البروبيلين مع نفسه ليعطي ١ - ميثيل بنتين



الالكلة

معناها العام إدخال مجموعة الكيل (R) إلى مركب عضوي .. أما في المصافي فالمقصود بالالكلة تفاعل الأولفينات الخفيفة مع الأيزوبيوتان مثل تفاعل البروبلين مع الأيزوبيوتان لإنتاج ثنائي مثيل بنتان الذي له رقم اوكتاني عالي كما في المعادلة



الغاية من هذه العملية هي إنتاج كازولين أيضا ذو رقم اوكتان مرتفع

الواجب

س ١ عدد اهم العمليات التحويلية في المصافي النفطية و اشرح احدها؟

س ٢ وضح بالمعادلات الكيميائية عملية البلمرة و عملية الاكلة؟

س ٣ رتب المركبات الكيميائية حسب زيادة الرقم الاوكتاني ؟



الهبتان ، التولوين ، السايكلوهكسان

س ٤ ماهي العملية المتبعة لرفع الرقم الاوكتاني للكازولين مع ذكر مثال لكل

نوع؟

س ٥ ما هي عملية Platforming و Rheniforming