

## **عمليات البلمرة والالكلة ( Polymerization and Alkylation )**

البلمرة هي عملية تجميع الجزيئات الصغيرة الغير مشبعة الاوليفينات Olefins إلى جزيئات اكبر ذات سلاسل أطول من ذرات الكربون .

وتشتمل هذه العملية في المصافي في الاستفادة من الاوليفينات في الغازات البترولية مثل البروبيلين والبيوتيلين وتجميئها لإنتاج مواد في مدى الكازولين .

والالكلة .. معناها العام إدخال مجموعة الكيل ( R ) إلى مركب عضوي .. أما في المصافي فالمقصود بالالكلة تفاعل الاوليفينات الخفيفة مع الايزوبيوتان ( i-C4 ) لإنتاج كازولين أيضا ذو رقم اوكتان مرتفع .

وتشتمل هذه العمليات في مفاعلات خاصة سنتعرض لها بایجاز عند مناقشة هذه العمليات .

## **المعالجة الكيميائية ( Chemical Treatment )**

قد يحتاج الأمر أيضا إلى معالجة بعض المنتجات البترولية بعمليات كيميائية حيث يتم فيها أكسدة الشوائب بحامض الكبريتيك المركز وذلك لتحسين خواص هذه المنتجات من حيث اللون والرائحة والثبات وقد يضاف إليها بعض المواد ضد التآكل وضد الأكسدة حتى يضمن ثباتها لمدة طويلة قبل استعمالها .

## **وحدة التكرير الجوي**

- i. إزالة الملوحة .
- ii. عملية التقطر الجوي .
- iii. التقطر الفراغي .

تقطر النفط الخام :- يتم فصل النفط الخام إلى عدة منتجات رئيسية في وحدات تقطر النفط الخام . وتشمل هذه الوحدات :

عملية التقطر الجوي ، والتقطر الفراغي ، ووحدة تثبيت الكازولين وغالبا ما تشمل أيضا وحدة لإزالة الملوحة من النفط الخام . واهم المنتجات التي يمكن الحصول عليها من هذه الوحدات هي :

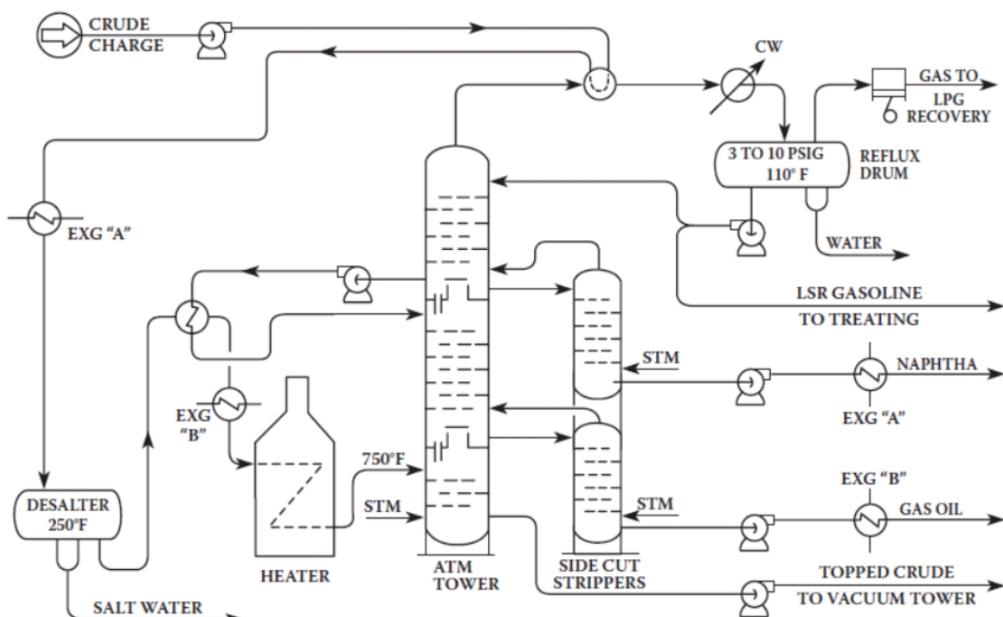
غاز الوقود والكازولين والنفاثا والكيروسين وزيت الغاز وزيت الوقود .

## ن- إزالة الملوحة (Crude Desalting)

تنشر الأملاح في النفط الخام على هيئة محلول ملحي Brine . وهذه الأملاح هي السبب الرئيسي في انسداد المبادلات الحرارية Heat exchangers plugging وفي ترسيب بعض المواد Deposits التي تترسب في أنابيب التسخين في الأفران Pipe still tubes ، وبذلك تؤدي إلى انخفاض كبير في معامل انتقال الحرارة Heat transfer coefficient وكذلك في ارتفاع قيمة هبوط الضغط Pressure drop مما يؤثر على المضخات التي تدفع النفط الخام خلال المبادلات الحرارية والأفران . ويتم إزالة الملوحة في وحدة إزالة الماء والأملاح desalter unit التي تم شرحها في الفصل الثاني .

## ii- عملية التقطر الجوي : Atmospheric Distillation

بعد إزالة الملوحة يضخ النفط الخام - كما مبين في الشكل ( ٢٥ ) - خلال مجموعة من المبادلات الحرارية ، حيث يتم تسخين النفط الخام إلى حوالي ( ٥٣٠ F ) بالتبادل مع المنتجات الساخنة الخارجة من برج التقطر الجوي والتي يراد تبریدها لتخزينها بعد ذلك .



شكل رقم ٢٥

ثم يضخ النفط إلى فرن Fired heater لتصل درجة حرارته إلى حوالي ( ٣٥٠ °M ) وهي درجة كافية لتبخير مكونات البترول الخفيفة والمتوسطة وجزءا آخر من المواد الثقيلة قد يصل إلى

( ٢٠ % ) منها . ثم يدفع الخام الساخن إلى منطقة الوميض ( Flash zone ) في برج التقطر

وبرج التقطير عبارة عن اسطوانة راسية تحتوي على عدد من الصواني يتراوح بين (30-50 Plates). وينفصل الخام في هذا البرج إلى حوالي خمسة أو ستة منتجات بترولية (لاحظ جدول رقم ٥) فالغازات والكافالولين يسحب من قمة البرج وزيت الوقود الثقيل أو ما يسمى بالباقيا الجوية Atmospheric residue تسحب من قاع البرج . وأما باقي المنتجات فتسحب من جانب البرج بين كل منها حوالي ( 5-8 Plates ) ،

ويضخ بخار مباشر أسفل صينية القاع Bottom tray ليعمل على انتزاع أي بقايا من زيت الغاز oil تكون موجودة في زيت الوقود Fuel oil ، وكذلك يعمل البخار على تخفيض الضغط الجزئي Partial pressure للزيت وبذلك تنخفض درجة غليانه . وجدير بالذكر أن عملية التقطير التجزئي Fractionation التي تتم في برج التقطير تعتمد على وجود تدرج حراري Temperaturegradient في البرج حيث تختلف درجة الحرارة من صينية إلى أخرى أقلها هي درجة حرارة صينية القمة Top tray وأعلاها تقريبا هي درجة حرارة صينية القاع . Bottom tray

جدول رقم (٥) منتجات برج التقطير مع درجات الحرارة

القطفة	درجة الحرارة
بيوتان والاخف	القل من ٣٢ م
النفاثا الخفيفة (وقود السيارات البنزين )	١٠٥-٣٢
النفاثا الثقيلة	١٨٠-١٥٠
الكريوسين	٢٥٠-١٥٠
زيت الغاز بنوعيه (الخفيف والثقيل)	٣٥٠-٢٥٠
مخلفات برج التقطير الجوي	٣٥٠- واعلى

ويتم إحداث هذا التدرج الحراري بإزالة معظم الحرارة من المنتج عند قمة البرج وذلك بسحبه من البرج ودفعه إلى المكثف Condenser حيث يبرد وتتكاثف الأبخرة في هذا المنتج وتحتول إلى سائل يعاد جزء منه إلى البرج فوق صينية القمة ويسمى هذا الجزء بالرائع ( Reflux ) ويسحب الجزء الباقي كمنتج .

ويعمل السائل الراوح إلى البرج على تخفيض درجة حرارة صينية القمة حيث يتbxر جزء منه وتتكاثف بعض الأبخرة المتتصاعدة من هذه الصينية وتعود إلى أسفل على هيئة سائل بارد ،

ويستمر من صينية إلى أخرى وبذلك يتم حفظ التدرج الحراري في البرج . وبدون هذا الراجع لا تتم عملية التقطير بكفاءة .

وعند سحب المنتجات الجانبية وهي النفاث والكيروسين وزيوت الغاز من البرج ، فإنها تحتوي على مكونات خفيفة Light ends تخفض من نقطة وميضم Flash point هذه المنتجات مما يسبب خطورة عند نقلها أو تخزينها ، لذلك فإنها توجه إلى أجهزة نزع جانبية Side stream strippers وهي أبراج صوانى يحتوى كل منها على حوالي 4-10 plates يتم فيها نزع المواد الخفيفة منها بواسطة بخار مباشر يضخ أسفل الجهاز ، ثم يوجه خليط البخار والمواد الخفيفة المنزوعة إلى برج التجزئة الرئيسي ، أما الكازولين الناتج من قمة البرج فيوجه إلى جهاز التثبيت Stabilizer لفصل المكونات الخفيفة منه مثل البيوتان والمركبات الأخف منه - لأن الضغط البخاري لهذه المواد مرتفع ويخشى من وجودها في الكازولين فقد تسبب حرائق وانفجارات أثناء تداوله . وجهاز التثبيت هو برج تقطير تجزيئي يعمل تحت ضغط مرتفع ( 50-275 psi ) ليحفظ الأبخرة على هيئة سوائل .

وتكون نسبة الراجع إلى المنتج فيه تصل إلى ( Reflux ratio 10-15 ) وهي نسبة عالية لضمان فصل المكونات الخفيفة بدرجة عالية من الكفاءة ، ويستخدم مرجل لإعادة الغليان Reboiler عند أسفل البرج لتسخين الكازولين وانتزاع المواد الخفيفة منه . وجدير بالذكر أن جهاز التثبيت يسمى وفقاً للمواد الخفيفة التي يراد فصلها من قمة البرج ، فإذا كانت البر وبان يسمى الجهاز ( Debutanizer ) وإذا كانت بيوتان يسمى الجهاز ( Deopropanizer ) .

#### العوامل المؤثرة على الانتاج :

- ١- حرارة المادة الخارجة من الفرن transfer line
- ٢- درجة الحرارة والضغط داخل البرج .
- ٣- التدرج الحراري خلال البرج thermal gradient.
- ٤- كفاءة الصوانى .
- ٥- معدل الجريان Flow Rate للمواد المسحوبة من البرج والرواجع .

## آلية التحكم والسيطرة على مواصفات المنتجات الرئيسية لبرج التقطير الجوي في وحدة التكرير الجوي :

### ١- النفاث الخفيف light gasoline

ان كمية الراوح الى قمة برج التقطير تحدد درجة الحرارة في اعلى البرج top temp وزيادة الراوح تؤدي الى تقليل درجة الحرارة في المنطقة العليا من البرج، مما يؤدي الى تكثيف المكونات الثقيلة الصاعدة الى اعلى البرج وتكون المواد الخارجة من قمة البرج مواد خفيفة فقط .

و اذا قمنا برفع درجة حرارة اعلى البرج بواسطة تقليل الراوح فان كمية الابخرة التي تخرج من القمة سوف تزداد نتيجة لزيادة التبخير وبالتالي سوف ترتفع درجة الغليان النهائية للبنزين الخفيف .

اما بالنسبة للضغط البخاري Reid vapor pressure للبنزين الخفيف المثبت والذي يتراوح بين 0.5-0.7atm في موسم الصيف والشتاء فيمكن التحكم به بواسطة تغيير درجة الحرارة اسفل برج التثبيت ، فإذا رفعنا هذه الدرجة فان الغازات الخفيفة سوف تطرد اكثر من البنزين الخفيف مما يؤدي الى خفض الضغط البخاري للبنزين الخفيف .

### ٢- النفاث الثقيلة heavy naphtha

يتم التحكم بدرجة الغليان الابتدائية بالنسبة للنفاث الثقيلة في برج التكرير بواسطة الراوح ، حيث ان زيادة درجة الحرارة في قمة البرج بواسطة تقليل الراوح يؤدي الى زيادة التبخير في المنطقة العليا وزيادة كمية البنزين الخفيف الخارج من اعلى البرج ، وهذا يؤدي الى ارتفاع درجة الغليان الابتدائية للنفاث الثقيلة .

اما درجة الغليان النهائية فيمكن التحكم بها بواسطة زيادة سحب النفاث الثقيلة من الصينية الخاصة بها ، حيث ان هذه الزيادة في السحب تؤدي الى تقليل السائل النازل خلال انبوب Down comer الى الصينية التي تليها وهذا يؤدي الى زيادة تبخير المواد الثقيلة وصعودها الى صينية النفاث الثقيلة وللحافظة على مواصفات الكيروسين فيجب تقليل السحب منه وبنفس مقدار الزيادة في سحب النفاث الثقيلة .

### ٣- الكيروسين Kerosene

بالنسبة للوزن النوعي Density للكيروسين فيمكن السيطرة عليها من خلال التحكم بكمية الكيروسين المسحوبة ، حيث كلما زاد سحب الكيروسين من برج التكرير ( من الصينية الخاصة بالكيروسين ) تزداد الكثافة بسبب ارتفاع حرارة الصينية وهذا يؤدي الى ارتفاع درجة الغليان النهائية ، والعكس صحيح .

اما بالنسبة الى درجة الغليان الابتدائية ، فيتم التحكم بها بواسطة زيادة كمية النفاث الثقيلة ( البنزين الثقيل ) المسحوبة من برج التكرير من الصينية الخاصة بها ، حيث ان هذه الزيادة في السحب

تؤدي الى ارتفاع درجة الغليان الابتدائية وارتفاع درجة الوميض للكيروسين وذلك للزيادة في تبخر المواد الخفيفة من صينية الكيروسين .

وذلك يمكن رفع درجة الوميض بزيادة كمية البخار المحمص Stripping Steam الداخلة الى برج النزع Stripper الخاص بالكيروسين ، حيث ان هذه الزيادة سوف تؤدي الى انتزاع كمية اكثـر من المواد الخفـيفة الموجودة في مادـة الكـيروـسـين . ولـلـاحـافـظـة عـلـى موـاـصـفـات زـيـتـ الغـازـ الخـفـيفـ G.Lـ يـجـبـ تقـلـيلـ الـكمـيـةـ المـسـحـوـبـةـ مـنـهـ فـيـ بـرـجـ التـكـرـيرـ بـنـفـسـ مـقـدـارـ الـزـيـادـةـ فـيـ سـحـبـ الكـيـروـسـينـ .

#### ٤- زيت الغاز الخفيف Light gas oil

بالنسبة لكتافة زيت الغاز الخفيف ، فيمكن التحكم بها بواسطة السحب من الصينية الخاصة بها ، حيث ان تقليل السحب من الصينية سوف يؤدي الى انخفاض في الكثافة وذلك بسبب انخفاض حرارة الصينية ، والعكس صحيح .

اما بالنسبة لدرجة الوميض فيتم التحكم بها في برج النزع الخاص بزيت الغاز الخفيف وذلك بزيادة كمية البخار المحمص الداخلة الى برج النزع ، حيث سوف يتم انتزاع كمية اكبر من الابخرة الخفيفة الموجودة في زيت الغاز الخفيف .

#### ٥- زيت الغاز الثقيل Heavy gas oil

عادة يكون ذات مواصفات ثابتة ويخلط مع زيت الغاز الخفيف والنفط الاسود لانتاج زيت дизيل .

#### ٦- النفط المختزل (النفط الاسود) Reduced crude oil

ترداد كثافة النفط المختزل بزيادة التسخين اسفل برج التكرير ، وهذا يتم :

- ١- بزيادة درجة حرارة النفط الخام الخارجـة من الفـرنـ transfer line temperature .
- ٢- بتـخفـيقـ الضـغـطـ دـاخـلـ البرـجـ .
- ٣- بـزيـادـةـ كـمـيـةـ زـيـتـ الغـازـ التـقـيلـ المـسـحـوـبـ منـ البرـجـ ، حيث انـ هـذـهـ الـزـيـادـةـ فـيـ السـحـبـ تـؤـدـيـ إـلـىـ زـيـادـةـ تـبـخـرـ الـموـادـ خـفـيـفـةـ الـمـوـجـوـدـةـ فـيـ النـفـطـ المـخـتـزـلـ فـتـرـدـادـ الـكـثـافـةـ .
- ٤- بـزيـادـةـ كـمـيـةـ الـبـخـارـ الـمـحـمـصـ الدـاخـلـ إـلـىـ اـسـفـلـ بـرـجـ التـكـرـيرـ ، حيث انـ هـذـهـ الـزـيـادـةـ تـؤـدـيـ إـلـىـ اـنـتـزـاعـ الـموـادـ خـفـيـفـةـ الـمـوـجـوـدـةـ فـيـ النـفـطـ المـخـتـزـلـ .

اما بالنسبة الى درجة الوميض فترداد بزيادة حرارة اسفل البرج Bottom temp او بزيادة كمية البخار المحمص الداخلة الى اسفل برج التكرير .

### iii- التقطر الفراغي ( Vacuum Distillation ) :

ويتم هذا النوع من التقطر بضغط اقل من الضغط الجوي وتستخدم هذه الطريقة عادة لتجزئة المواد الثقيلة كمخلفات التقطر الجوي والتي تسمى نفط خام مختزل Reduced Crude حيث أن عملية تقطر المواد الثقيلة في برج ا التقطر الجوي تتطلب تسخين إلى درجات حرارة عالية جداً أعلى من ٣٥٠ م° مما يسبب تكسير وتحلل للمواد الداخلة إلى البرج ، وهذا التكسير والتحلل يؤدي إلى فقدان المنتجات الوسطية وتكون طبقات من الفحم في أنابيب الفرن وتكلسات أخرى في أنابيب ومعدات الوحدة الإنتاجية ولتفادي هذه التعقيدات يتم تقطر النفط الخام المختزل بضغط اقل من الضغط الجوي في أبراج خاصة يكون شكلها عريض القطر في نصفه السفلي والجزء العلوي يكون ذات قطر اقل . ويكون الضغط فيه بحدود  $0.3\text{-}0.4 \text{ gm/cm}^2$  علماً أن الضغط الجوي الاعتيادي هو  $1\text{ gm/cm}^2$  ودرجة حرارة قمة البرج بحدود  $70^{\circ}\text{M}$  واسفل البرج  $325^{\circ}\text{M}$  .

إن الضغط الفراغي داخل البرج يتم توليده والسيطرة عليه بواسطة مولدات الفراغ Steam Ejectors وبوجود المكثفات البارومترية Barometric Condenser وان عدد هذه المولدات والمكثفات يعتمد على كمية الفراغ المطلوب وعلى كمية الأبخرة المتولدة عند منطقة الدخول إلى البرج . وسيتم تناول الموضوع بالتفصيل في المرحلة الثانية .

### وحدة الهرجة للمشتقات النفطية

#### المعالجة الهيدروجينية ( Hydro treating )

عند خروج المنتجات البترولية من وحدات التقطر والتفحيم البطيء تكون منتجات غير صالحة للاستخدام المباشر raw أي تحتوي على كثير من المواد الضارة التي لا تجعلها صالحة للاستعمال قبل تنفيتها منها . وتم عملية التنقية هذه بالهيdroجين ، ولذلك تسمى . Hydroprocessing أو Hydrotreating

وفي هذه العمليات يمكن التخلص من الكبريت والنتروجين والأوكسجين والكلوريدات وكل هذه المواد تسبب تآكل للمعدات ، ويمكن التخلص أيضاً من الفلزات الثقيلة ، وهي التي تسبب تسمماً للعامل الحفازة في العمليات اللاحقة بعد ذلك .

ونظراً لأن التخلص من كل هذه المواد الضارة يتم في جهاز واحد ، فإنه يطلق أحياناً على هذه العملي Unifying وعلى الجهاز Unifiner .

وإذا كانت المعالجة بهدف التخلص من الكبريت فقط سميت العملية Hydrodesulfurization HDS . هذا ويقوم الهيدروجين أيضاً في عمليات المعالجة هذه بتحويل الهيدروكربونات الغير مشبعة مثل الأولفينات والداي أولفينات وهي المواد المكونة للصمغ إلى برافينات مستقرة لا تكون مواد أخرى إلا إذا تكسرت .