

وحدات التكسير / التكسير الحراري :Thermal Cracking

مقدمة : تمثل البقايا المختلفة 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 حقيقة

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 ، فتكسر الجزيئات الكبيرة وتعطي مركبات أصغر في مدى غليان أقل وتسمى هذه العملية بالتكسير الحراري .

ولو فرضنا – كمثال للتبسيط – إن زيتا ثقيلا يتكون من مركب واحد فقط ، هو (C₂₉H₆₀) ، قد تعرض لدرجة حرارة أعلى من (538°C⁰) فانه يتكسر إلى جزيئات صغيرة ، بعضها قد يكون غير مشبع فيتجمع Polymerize ويكون مركبا كبيرا ، ثم يتكسر هذا ، وتتجمع بعض نواتجه ، وهكذا حتى تكون مركبات ثابتة في الفترة الزمنية التي يتعرض لها هذا الزيت للتكسير .

والعدد الاوكتاني للكازولين الناتج من هذه العملية يتراوح بين (72-82RON) وهو أفضل من كازولين وحدة التقطير الجوي ، وكلما ارتفعت درجة الحرارة وانخفض الضغط أمكن الحصول على كازولين أجود (95RON) او 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 .

غير إن المخلفات الثقيلة للزوجة التي تتكون أثناء عملية التكسير مثل الإسفالت والقار والفحm والصمعg Resins كل هذه تجمع - باستمرار العملية - في ملفات التسخين في فرن التكسير وترسب على جدران الملفات فيرتفع مقدار هبوط الضغط Pressure drop فيها وتختفي معدلات انتقال الحرارة إلى الشحنة في الملفات ويؤدي ذلك إلى تأكل هذه الملفات وتكسرها.

ويمكن معرفة الميل إلى التفحيم Coking tendency لشحنة من الزيت بتعيين رقم القار Tar او الكربون المتبقى لها Carbon residue Number.

وبسبب مشاكل تفحيم الزيوت في ملفات التسخين وانسدادها والحاجة المستمرة لاستبدالها ، لم تعد عمليات التكسير الحراري تستخدم بهدف تحويل المنتجات الثقيلة إلى كازولين حيث استبدلت بالتكسير الحفازي Catalytic Cracking . ويتم 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 سمية 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 ، وهناك نوع آخر من التكسير الحراري يستخدم لتخفيف لزوجة الزيوت الثقيلة يسمى تكسير الزوجة .

-: **التحفيم البطيء Delayed Coking**

تصلح هذه العملية لمعالجة المخلفات الثقيلة الناتجة من التقطر الفراغي والقار الحراري Thermal Tars ، وتنتمي العملية ببطء حتى يتوفّر الوقت الكافي لتحويل القار والمواد الصمغية والإسفلتيّة إلى كوك ، وينتج عن التكسير أيضاً كميات من الكازولين وزيت الغاز . ويعتبر زيت الغاز هو المنتج الرئيسي المطلوب ، حيث يصلح كمادة مغذية لعمليات التكسير الحفازي .

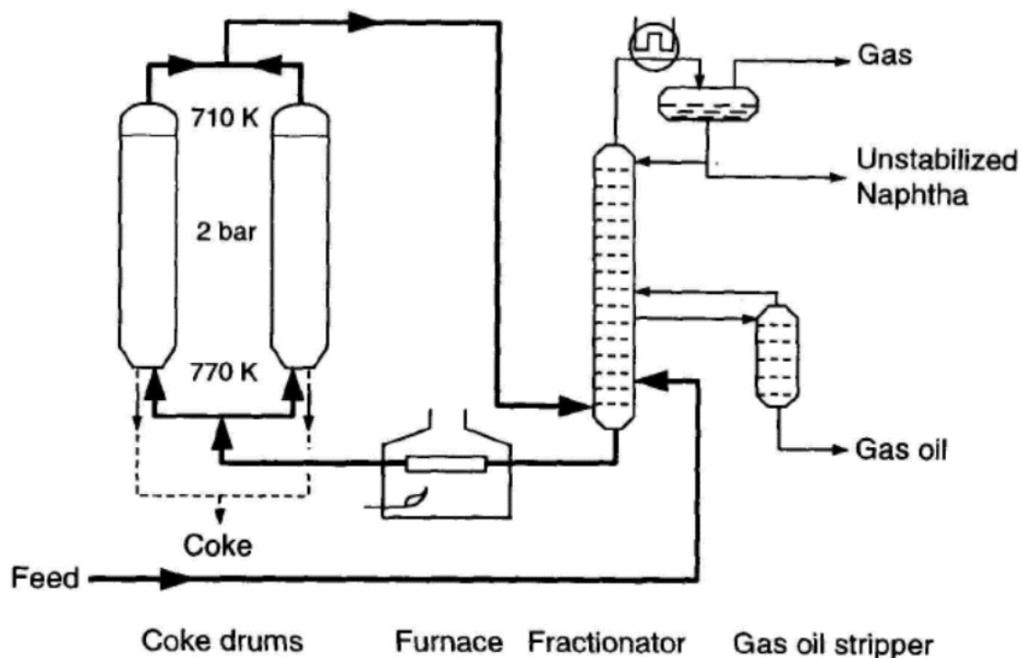
ولا يتم التكسير الحراري في ملفات التسخين في الفرن حتى لا يؤدي إلى انسدادها ولكنه يتم بعد خروج الشحنة من الفرن في اسطوانات خاصة واسعة تسمى اسطوانات الكوك Coke Drums .

والشكل (٣١) يوضح خطوات عملية التفحيم البطيء حيث تضخ المادة المغذية الثقيلة إلى الجزء السفلي من برج التقطر أعلى 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 ويُضخ معه بخار ليجعل من سرعة الزيت خلال ملفات التسخين ، ويخرج الزيت عند حوالي (496°C) إلى إحدى اسطوانات الكوك وهناك يتم تفحيم الأجزاء الثقيلة ويتكون الكوك وتنصاعد

الاجزاء الخفيفة على هيئة أبخرة وتدفع إلى برج التجزئة عند (437°C⁰) ، حيث يتم فصلها إلى غازات وكازولين وزبيوت الغاز ، أما الأجزاء الثقيلة فتعاد إلى الفرن مع المادة المغذية الجديدة .

وعند امتلاء اسطوانة الكوك إلى مستوى معين يوجه الزيت الساخن إلى الاسطوانة الأخرى – بعد عزل الأولى -تمهيداً لتفريغها من الكوك وذلك بدفع كمية من البخار لإزالة بقايا الهيدروكربونات التي عادة ما تكون مرتبطة مع الكوك . ثم تبرد الاسطوانة بمائها ، ثم يصفى الماء ويكسر الكوك بحفار ميكانيكي Mechanical drill او باستخدام نفاثات الماء Water jets عند ضغط يصل إلى (25000psig) حيث يتم تقطيع الكوك على هيئة شرائح صغيرة (Slices) ثم تدفع مع الماء إلى أجهزة لفصل الكوك عن الماء .

والكوك الناتج عادة ما يكون على هيئة بلورات أبالية Needle coke ويستخدم في صناعة الحديد والألمنيوم



شكل رقم ٣١

التكسير بالعامل المساعد

تبين أن عملية التكسير الحراري ليست انتقائية Selective not لإنتاج الكازولين فانه ينتج أيضا منها غازات وزيوت الغاز والوقود 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 الاوكتان . مثل هذه المواد تسمى العوامل الحفازة (المساعدة) Catalysts غير إن هذه الطفلة سرعان ما يغطيها البقايا الثقيلة والقطران والفحم ففقد نشاطها وفعاليتها .

وأمكن فيما بعد إعادة تنشيط الطفلة Regeneration وذلك بمعالجتها بالهواء الساخن الذي يوكسد المواد العضوية المترسبة عليها ويحولها إلى بخار ماء وثاني أوكسيد الكربون تتطاير وتترك الطفلة نظيفة .

وجدير بالذكر أن العوامل الحفازة ، هي مواد تعجل من سرعة التفاعلات ولكنها لا تساهم في هذه التفاعلات ، مثلها مثل إبرة المخيط التي تساعد على إدخال الخيوط في القماش ، فإذا تراكم على طرف الإبرة المدبب بعض الصدا فإنها تفقد قدرتها على انجاز مهمتها بسرعة ، ووجب استبدالها .

وكذلك فان ترسب المواد مثل الكبريت والنتروجين والكربون والصمغ والقطران وغيرها على العوامل الحفازة يسبب تسممها ويؤدي إلى ضعف أدائها وقدان نشاطها . لذلك فان نظافة المادة المغذية من مثل هذه المواد وكذلك من الفلزات الثقيلة مثل الزرنيخ (As) يؤدي إلى إطالة عمر استخدام هذه المواد بدون حاجة إلى تنشيطها ، وقد يستغرق ذلك سنين عديدة .

وتنظف المادة المغذية المراد تكسيرها بالحفاز بمعالجتها في وحدات التفحيم البطيء للتخلص من القطران والكوك والصمغ والبقايا الثقيلة ثم يؤخذ زيت الغاز الناتج ويعالج بتقنيته هيدروجينيا لتخلصه من الكبريت والنتروجين والأوكسجين والفلزات الثقيلة .

العامل الحفازة المستخدمة في التكسير (Catalysts) :-

يمكن تقسيم العوامل الحفازة المستخدمة في التكسير الحفازي إلى ثلاثة أقسام :

(أ) سيليكات الألمنيوم الطبيعية Natural alumino Silicates :

وهي مواد طبيعية ، ولكن يجب معالجتها بالاحماض قبل استعمالها حتى يتم تنظيف مساماتها – مثل الطفلة (Fullers earth) . وجدير بالذكر أن العوامل الحفازة تقوم بجانب تعجيلها بالتفاعلات – بامتزاز الفلزات الثقيلة في مساماتها .

وستهلك هذه المواد بسرعة وتحتاج إلى تجديد نشاطها لمرة واحدة او اثنين ثم تستبدل مرة أخرى .

(ii) السليكا- ألومنيا المصنعة غير المتبلمرة Amorphous Synthetic Silica-alumina : Combinations

(iii) السليكا- ألومنيا المصنعة المتبلمرة Crystalline Synthetic Silica-alumina

وتسمى أيضاً الزيولait Zeolites أو المناخل الجزيئية Molecular Sieves وهي مواد اصطناعية مساماتها تعادل حجم جزيئات المواد المراد إزالتها .. أو أصغر وهي أكثر الحفازات المستخدمة حالياً نظراً 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 الممبع Fluidized-bed . وسيتم مناقشة الطريقتين عند وصف كل عملية .

-: Reactions Mechanism ميكانيكية التفاعلات

تعرض البرافينات الكبيرة الموجودة في الزيت للتكسير وتعطي مواد أصغر منها :



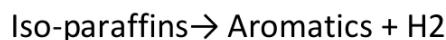
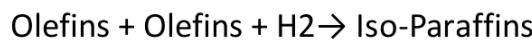
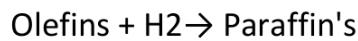
وأما النفثينات فتنكسر كما يلي :



وأما المواد الاروماتية فتنكسر كما يلي :



ثم أن هذه النواتج تتعرض لتفاعلات أخرى كما يلي :



و معظم نواتج هذه التفاعلات تكون في مدى الكازولين (C5-C8) و معظمها مواد اروماتية او برافينات متفرعة وكلها ذات رقم اوكتان مرتفع .