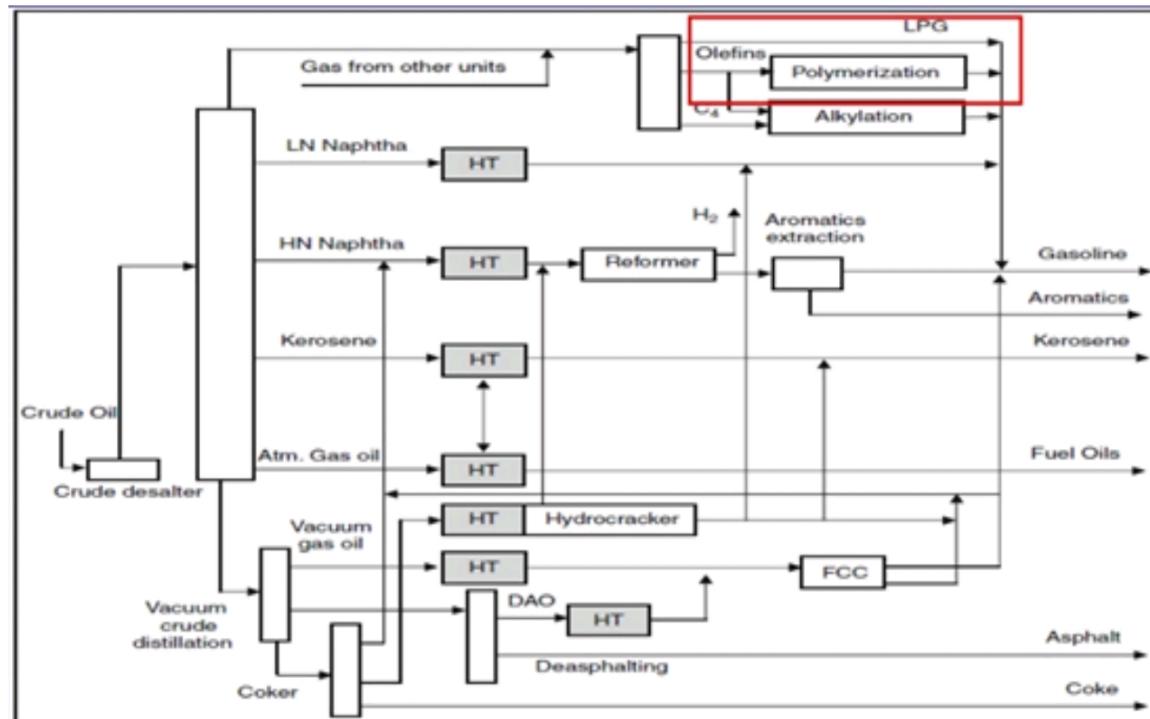


البلمرة في الصناعات النفطية هي عملية تحويل غازات الأولفين الخفيفة الحاوية على الإيثيلين والبروبيلين والبوتيلين إلى هيدروكربونات ذات وزن جزيئي أعلى ورقم أوكتان أعلى في مدى الكازولين. تجمع البلمرة بين اثنين أو أكثر من جزيئات أوليفين متطابقة لتشكيل جزيء واحد مع نفس العناصر بنفس نسب الجزيئات الأصلية اي عكس عملية التكسير. يمكن إنجاز البلمرة حرارياً أو في وجود عامل حفاز عند درجات حرارة منخفضة



مخطط رقم (٤٨) موقع وحدة البلمرة في المصفاة النفطية

وتعتبر البلمرة اقل كلفة من الالكلة غير إن برميل الكازولين الناتج من البلمرة يحتاج إلى حوالي برميل ونصف أولفينات - بينما لا يحتاج البرميل الناتج من الالكلة إلا إلى نصف هذه الكمية تقريبا .

وتلخص الفاعلات الرئيسية في البلمرة فيما يلي :-

يتخد جزيئان من البروبيلين (C₃) وينتاج جزئ من الايزوهكسين (C₆-i) ويتجز جزيئان من الايزوبوتيلين (C₄-i) وينتج الايزواوكتين (C₈-i) .

ويستخدم حامض الفوسفوريك (H₃PO₄) الصلب محمول على قاعدة خاملة (inert support) مثل الكوارتز المطحون- كعامل حفاز .

وللحافظة على نشاط الحفاز لمدة طويلة يجب معالجة المادة المغذية من المركبات الكبريتية والأوكسجين وبقايا الفلزات قبل دفعه إلى وحدة البلمرة .

فالكربون يسم الحامض (الحفاز) والأوكسجين يسبب تحلل المركبات المتبلمرة – أي يجعل التفاعل عكسيًا.

وأما بقایا الفلزات فتعمل على تعادل الحامض وتجعله ضعيف التأثير. ويستهلك الحامض بمعدلات تقع بين ثلث إلى ثلثين رطل لكل برميل من الناتج.

ويتم التفاعل بين (300-425F) تحت ضغوط من (400-1500psi) على أنه عادة تستخدم الضغوط المرتفعة عند درجات الحرارة المنخفضة. وأما السرعة البنية فهي حوالي (0.3gal/lb).

وتكون المادة المعدنية من البرافينات والأولفينات الخفيفة (C4,C3) .. ويجب غسلها بمحلول الصودا الكاوية لإزالة مركبات الكربون (RSH) ثم تعالج بمحلول أمين لإزالة كبريتيد الهيدروجين، ثم الماء لإزالة بقایا الصودا والأمين. ثم تجفف الشحنة بواسطة جل السليكا أو المناخل الجزئية.

المقارنة بين عملية الالكلة والبلمرة

البلمرة	الالكلة	العملية
بلمرة البروبان والبيوتان إلى كازولين عالي الاوكтан	انتاج الكازولين ذو أوكتان عالي الناتج من تفاعل الأولفينات الخفيفة مع مركبات الأيزو برافين الخفيفة	الغرض
بروبان+بيوتان حرارة 300-450F ضغط 200-1200psi	(بروبلين+بيوتلين) مع أيزو بيوتان درجة حرارة واطنة مع حامض قوي	التغذية ظروف التشغيل
حامض الفسفوريك	حامض HF OR H ₂ SO ₄ بنتركيز 88%	العامل المساعد
مع نفاثا ذو اوكتان عالي L.P.G	L.P.G مع نسبة عالية من سائل البروبان+سائل البيوتان الاعتيادي C5+	النتج
RON 97&MON83	RON 94-99&MON 88-94	مواصفات الكازولين

وصف العملية :-

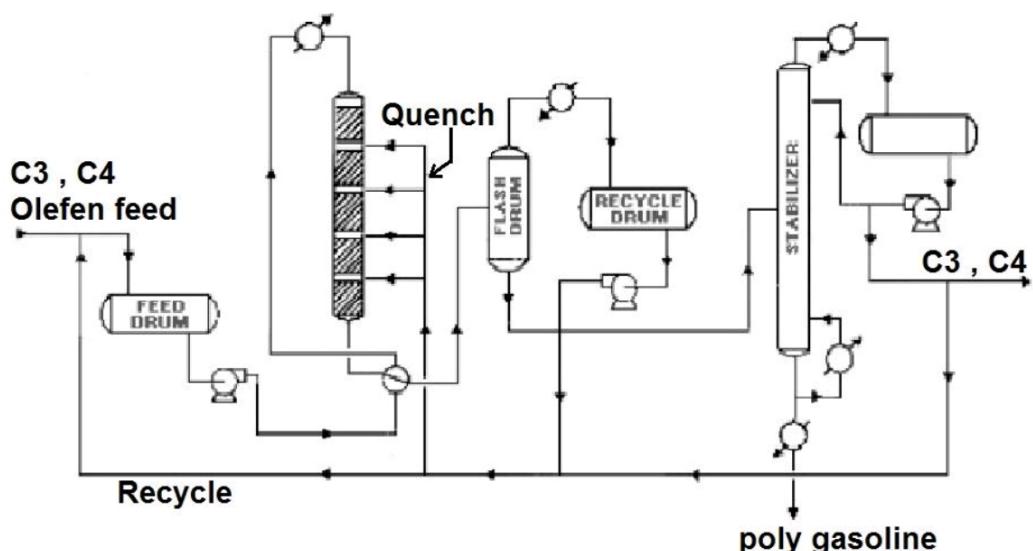
قبل ضخ المادة المغذية الى مفاعل البلمرة(يزال الكبريت من المادة المغذية كونه مسمى للعامل المساعد) يضاف اليها كمية من الماء تعاد (300-400ppm) لتنشيط تاين الحامض . ثم تسخن المادة المغذية الى حوالي (400F) ثم تضخ الى المفاعل الذي يحتوي على الحفاز (الحامض الصلب) على هيئة طبقة ثابتة ، كما مبين في الشكل (٤٩) .

وتجدر بالذكر ان تفاعلات البلمرة باعث للحرارة بشدة ، لذلك فانه يتم التحكم في درجة الحرارة بضخ بروبان بارد . واما البرافينات في المادة المغذية فتعمل على تهدئة التفاعل ، وبذلك ترتفع درجة حرارته عن المعدل المطلوب . درجة حرارة التفاعل من ٣٠٠-٢٠٠ درجة فهرنهايتية اما الضغط من ٢٠٠ الى ١٢٠٠

المنتج المتفاعل الخارج من المفاعل يرسل الى برج الثبات (Stabilization) وبرج التجزئة (Fractionator) لغرض فصل الغازات المشبعة والغير متفاعلة من منتج الكازولين المتبلمر وتوجه نواتج التفاعل الى اجهزة تقطير لفصل البيتان والمواد الخفيفة عن الكازولين المتبلمر (polymer gasoline) .

المادة المغذية (الغازات الاليفينية) قادمة من معمليات التكسير

المادة المنتجة (نفاثات اوكتاناعالي) تدفع الى وحدة مزج الكازولين



شكل رقم (٤٩) وحدة البلمرة

عملية أنتاج الهيدروجين

ان الغرض من هذه العملية هو أنتاج الهيدروجين لاستخدامه في وحدات التعامل بالهيدروجين للمصافي كوحدات المدورة والتكسير بالهيدروجين.

المادة المغذية : غاز طبيعي، غازات ناتجة من عمليات التصفية، غاز سائل، نفاث.

المادة المنتجة: هيدروجين عالي النقاوة(%) ٩٩,٩، CO₂، CO، بخار ضغط عالي

مصدر الهيدروجين:

أ- مختبرياً: عن طريق تحليل الماء كهربائياً باستخدام جهاز الالكترو لايزر.

ب- صناعياً: كما في وحدة أنتاج الهيدروجين.

مراحل أنتاج الهيدروجين في الوحدة:

المرحلة الأولى: مرحلة تهيئة المغذي ، وتتضمن تنقية المواد المغذية لتفاعل الرئيسي والمسؤوله عن تفاعل انتاج الهيدروجين من المواد الكبريتية والكلور التي تسبب تسمم العامل المساعد.

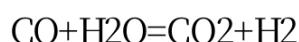
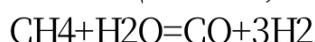
المرحلة الثانية: دخول المواد المتفاعله الى قسم (الريفورمر) والبدء بانتاج الهيدروجين مع تولد غازات عرضيه من التفاعلات وهي CO₂,CO .

المرحلة الثالثة : التنقية ويقصد بها التخلص من الغازات المصاحبة للهيدروجين(CO₂,CO) وطرحها خارج الوحدة.

أقسام الوحدة الرئيسية:

١- قسم أزالة الكبريت مع ملحق لازالة الكلور.

٢- قسم فرن التهذيب (الريفورمر)، وفيه يتم انتاج الهيدروجين مع غازات اخرى CO₂,CO واهم تفاعل فيه هو



٣- قسم أنتاج البخار.

٤- قسم التحويل، ويقصد به تحويل غاز CO إلى CO₂ في مفاعلين منفصلين.

٥- قسم البنفيلد، تتم في هذا القسم عملية تنقية الهيدروجين عن طريق امتصاص غاز CO₂ ليترك الهيدروجين نقىًّا. والبنفلد هو خليط من مواد كيميائية تخلط مع الماء بنسب كآلاتي:

مادة كاربونات البوتاسيوم K₂CO₃ تخلط بنسبة ٣٠٪ ومادة الامين الثنائي

تخلط بنسبة ٣٪ ومادة خامس أوكسيد الفناديوم V₂O₅ بنسبة ٥٪ وتكون أفضل

درجة حرارة الامتصاص لمادة البنفيلد هي ٧٠ درجة مئوية بعدها يتم دفع البنفيلد

المشبع بثاني أوكسيد الكربون إلى برج التنشيط ليتم فصل الغاز عنه بواسطة البخار

٦- قسم مكون الميثان، في هذا القسم يتم اختزال الكميات العابرة من غاز CO₂,CO مع الهيدروجين وتحويلهما إلى CH₄ ويعتبر هذا القسم الاخير في وحدة أنتاج الهيدروجين

- ١

قسم أزالة الكبريت (De Sulphurisation Section)

يتم أزالة الكبريت من النفاثا في هذا القسم وذلك عن طريق خلطه بالهيدروجين وإمراره الى الفرن ومن ثم الى المفاعل والذي يتكون من طبقتين من العامل المساعد الاولى تحتوي على (COMO) وفيها يتم تحويل المركبات الكبريتية الى (H₂S) كما في المعادلة التالية:



أما الطبقة السفلی فتحتوي على (ZNO) وتقوم هذه الطبقة بأمتصاص ال (H₂S) على سطحها وتحول الى (ZNS) كما في المعادلة التالية:

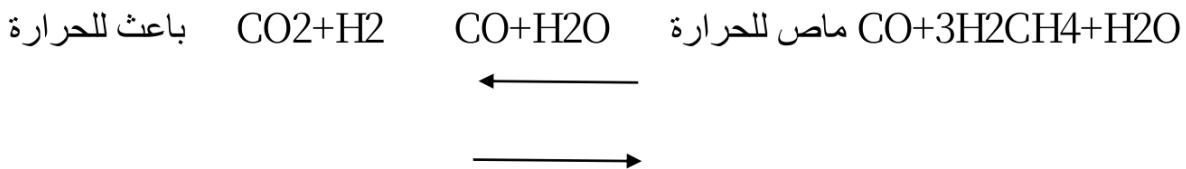


حرارة التفاعل في هذا القسم هي ٤٠٠ درجة مؤية أما الضغط فهو بحدود ٢٥ KG/Cm ويتم السيطرة على نسبة الكبريت الخارجة بحيث لاتتجاوز ٠,٥ PPM ويتم أخذ جزء من الخارج من المفاعل الى منظومة (SPILL BACK) حيث يتم تبریده في المبادرات ومن ثم الى وعاء الفصل حيث يتم فصل الغازات وأرسالها الى الشعلة أما النفاثا السائلة فيتم خزنها في الضخ والخزن.

٢- قسم التهذيب (Steam Reforming Section)

يعتبر اهم قسم في الوحدة والذي يتم فيه إنتاج الهيدروجين حيث يتم خلط النفاثا الخارجة من مزيل الكبريت (FDS) مع البخار المتولد من الفرن والذي هو من نوع (Super-Heated Steam) ويدخل هذا المزيج الى أنابيب الفرن بضغط KG/Cm ٢٣ وبحرارة ٤٩ درجة مؤية ويعتبر هذا الفرن مفاعل في نفس الوقت حيث تكون المشاعل فيه من الاعلى (top fire) ويحتوي الفرن على ٩٠ مشتعل وتعمل هذه المشاعل بثلاثة أنواع من الوقود(غاز الوقود، النفاثا، البيوتان) و ٣٢٠ أنبوب بطول ١٠ متر لكل أنبوب مزودة بنوعين من العامل المساعد الطبقة العليا(NiO&K₂O) والطبقة الثانية (NiO) وتكون حرارة المنتج الخارج منه بحدود ٨٢٠ درجة مؤية ويتم زراعتها بحسب كمية ال(H.C) الغيرمتولة أما ضغط المنتج الخارج منه بحدود ٢٠ KG/Cm و من الامور المهمة الواجب مراعاتها في الفرن نسبة البخار للكربون S/C والتي تكون بحدود ٤,٣٦ ونسبة هواء الاحتراق ١٢% وكذلك حرارة الانابيب لاتتجاوز ٩١٧ درجة مؤية.

ولغرض تحويل المادة المغذية الى H₂ وبقية الغازات هي كما في المعادلات التالية:



3- قسم تحويل CO₂ الى CO : (SHIFT CONVERTOR)

يتم في هذا القسم وما بعده تنقية الهيدروجين حيث يتم تبريد الغازات الخارجة من الفرن الى ٣٦٠ درجة مؤية ومن ثم يتم أدخالها بالفاعل High Temperature Shift(HTS) والمزود بعامل مساعد نوع أوكسيد الحديد ويتم فيه تحويل الجزء الأكبر من CO₂ الى CO وهو يتفاعل باعث للحرارة ترتفع حرارته الى ٤١٥ درجة مؤية ويرد بعد ذلك بواسطة المبادرات الى ٢٢٠ درجة مؤية وبعد ذلك يدخل المفاعل الآخر(LTS) حيث تكون نسبة أول أوكسيد Shift المزود بعامل مساعد أوكسيد النحاس(CuO) لتحويل بقية الـCO₂ الى CO₂ بحيث تكون نسبة أول أوكسيد الكربون بعد المفاعل الأول ١,٨٧٪ وبعد المفاعل الثاني لا تتجاوز ٤٪، ويستفاد من حرارة المفاعل (LTS) والبالغة بحدود ٢٣٦ درجة مؤية لأعادة تشغيل محلول البنفلد BFD لاحقاً (منع تجزؤ محلول الأمين الثنائي (DEA).

٤- قسم أزالة CO₂ قسم البنفلد BFD:

يتم في القسم التخلص من غاز CO₂ والمترولد من التفاعلات الحاصلة في الـ(SHIFT CONVERTOR) اي المفاعلات في القسم أعلىه وتسمى عملية الازالة هذه بالأمتصاص بواسطة محلول يسمى محلول البنفلد نسبة الى مكتشفه ويكون هذا محلول من النسب التالية:
أ- ثاني أيثانول الأمين (DEA) ويكون تركيزه بحدود ٣٪ ويقوم بإزالة H₂S كما يقوم بتنشيط فعالية محلول

ب- بكاربونات البوتاسيوم(K₂CO₃) ويكون تركيزه بحدود ٣٠٪ ويقوم بالتفاعل مع غاز الـCO₂ وأزالته.
ت- خامس أوكسيد الفناديوم (V₂O₅) ويكون تركيزه بحدود ٥٪ والذي يكون غشاء (FILM) لأجزاء القسم لمنع التأكل كون محلول حامضي مانع الرغوة (ANTI FOAM) لمنع تكوين الرغوة داخل الإبراج.
وبعد خروج الغاز من وعاء الفصل وازالة السوائل منه يدخل برج الأمتصاص من الأسفل ويزال أغلب الـCO₂ بمحلول

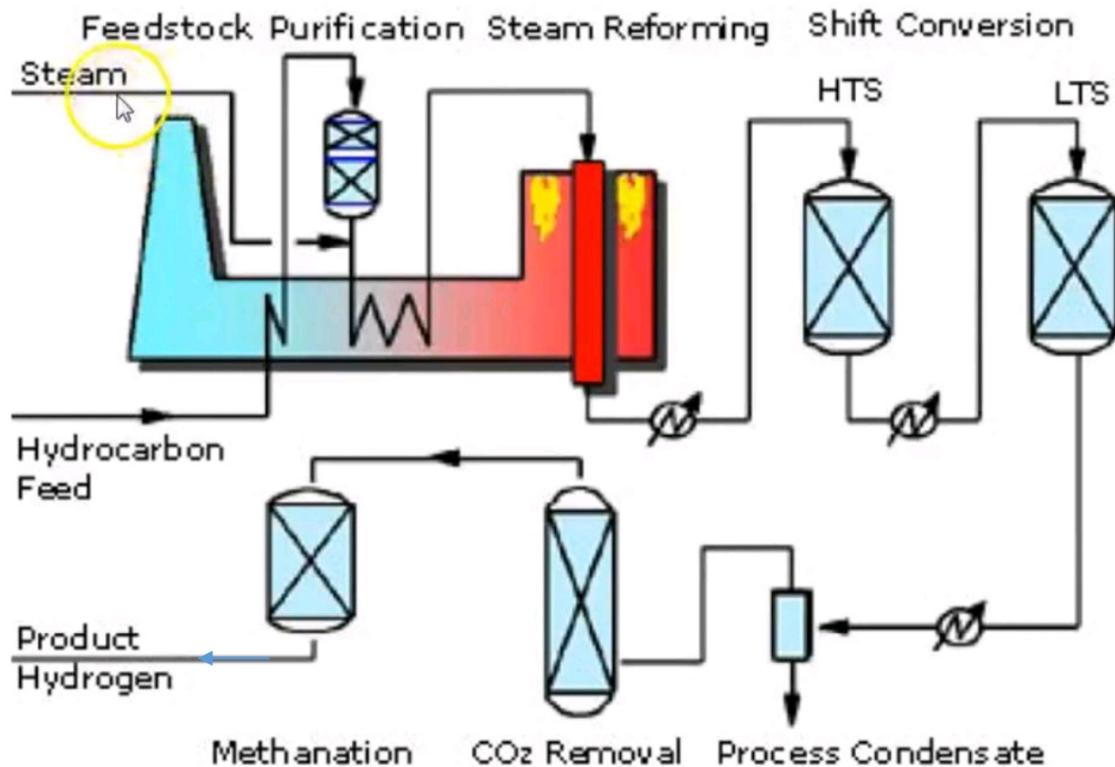
Semi Lean BFD والذي يدخل البرج من منطقتين الأولى من منطقة تحصر البرج وهو محلول (SEMI LEAN) ويكون بحدود أربعة أضعاف محلول النقي (LEAN) والذي يسحب من أسفل برج النزع حيث يتم السيطرة على أعلى درجة حرارة البرج والتي هي بحدود ٧٠ درجة مؤية بواسطة المراوح أما الضغط فيكون بحدود ١٨KG/Cm ويعاد محلول الـBFD اي الغني بالـCO₂ حيث يعاد تسخينه بواسطة البخار ويدخل أعلى برج النزع ويتم طرح غازات الـCO₂ للجو بحيث لا تتجاوز كحد أقصى ٢٪.

٥- قسم أختزال(تحويل) CO₂&CO الى الميثان Methanation Section

يتم في هذا القسم تحويل ما تبقى من الـCO الغير متتحول في الفاعلات HTS<S والـCO₂ الغير ممتص في قسم البنفلد يتم تحويلهما الى غاز الميثان من خلال مفاعل في هذه الوحدة الحاوي على العامل المساعد أوكسيد никل (NiO) حيث يتم تسخين الغازات الخارجية من قسم البنفلد بعد أزالة السوائل منها بو عاء الفصل ان التفاعل الذي يحصل باعث للحرارة كما في المعادلات التالية.



بعدها يتم تبريد الهيدروجين الناتج عن طريق المبادرات الحرارية لتصل درجة حرارته الى ٣٨ درجة مؤية ثم يتم فصل السوائل عن الهيدروجين المنتج من خلال وعاء الفصل ليرسل بعدها الى وحدة التكسير بالهيدروجين



مخطط رقم (٥٠) لوحدة إنتاج الهيدروجين