جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ميسان – كلـــية العلوم

قسم : علوم الكيمياء

م/ التكسير الحراري في المصافي النفطية

بحث تخرج

مقدم الى قسم الكيمياء في كلية العلوم / جامعة ميسان وهو جزء من

متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في قسم علوم الكيمياء.

اعد من قبل

الطالبة :- هدى صلاح خماس الطالبة :- حوراء محمد كريم

اشراف الدكتور :- احمد مجيد

١٤٤٦هـ ٢٠٢٥ م

يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا
مِنكُمْ وَالَّذِينَ
أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ
بسم الله الرحمن الرحيم
بسم الله الرحمن الرحيم
سورة المجادلة - من آية ١١

الاهـــــــــــداء

إلى من أرسل رحمة للعالمين، إلى خير خلق الله ، نبينا محمد صلى الله عليه وسلم، إليك يا من كنت نورًا أضاء ظلمات الجهل ، وهديت القلوب بعد الضياع

أهدي ثمرة جهدي وعلمي ، عربون حب ووفاء، وإلى أمة الإسلام ، أمة "اقرأ،" أسأل الله أن يجعل عملي هذا نافعا لها،

وإلى الأئمة الأطهار من أهل بيته الطيبين الطاهرين الاثني عشر مصابيح الهدى وسفن النجاة

إليكم يا من كنتم أنوارًا تهدي في زمن الظلمة ، وعلما يهدي في متاهات الجهل

أهدي ثمرة جهدي ، وسعي سنواتي لعلها تنال رضاكم، وأسأل الله أن يجعل هذا العمل في ميزان حسناتي ببركتكم وشفاعتكم إلى من كانت لهم البصمة الأعمق في مسيرتي

إلى والدي العزيزين ، سندي ودعائي ، ونبع عطائهم الذي لا ينضب

. إلى أساتذتي الكرام ، الذين لم يبخلوا بعلمهم وتوجيهم

إلى أصدقائي وزملائي الذين شاركوني هذه الرحلة بتحدياتها وأفراحها

الطالبة :- هدى صلاح خماس الطالبة :- حوراء محمد كريم

شـــــكر وتقـــدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام علـــى سيد المرسلين محمد (صلى الله علية واله وسلم)

بعد ان وفقني الله سبحانه وتعالى بإنجاز بحثي هذا بين يدي اساتذتنا الافاضل اجد من الوفاء ان اقدم شكري وامتناني الى كل من مد يد العون لي عرفاناً لجميلهم ووفاءً لفضلهم سائلين المولى سبحانه وتعالى ان يمن علينا وعليهم بالأجر والثواب. وأخص بالشكر والتقدير الدكتور المشرف على بحثي (د. احمد مجيد) الذي اشرف على البحث وزودني بالمعلومات الازمة له. وكذلك شكر موصول الى جامعة ميسان / كلية العلوم / قسم الكيمياء. والى لجنة المناقشة المحترمة والى كل من ساعدني وارشدني لإتمام بحثي المتواضع هـــذا.

الطالبة :- هدى صلاح خماس الطالبة :- حوراء محمد كريم

اقرار المشرف على البحث

اقرأ ان اعداد هذا البحث الموسوم (التكسير الحراري في المصافي النفطية) والمقدم من قبل الطالبتان (هدى صلاح خماس - حوراء محمد كريم) قد جرى تحت اشرافي في جامعة ميسان / كلية العلوم / قسم الكيمياء. وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء.

المشرف على البحث :- الدكتور احمد مجيد

التوقيع

الاسم

الدرجة العلمية

التاريخ : / / ٢٠٢٥

الخـــــــلاصة

في جيولوجيا النفط والكيمياء التكسير cracking، هي عملية بواسطتها يتم تكسير الجزيئيات العضوية المعقدة مثلاً الهيدروكربونات الثقيلة إلى جزيئات أكبر مثل الهيدروكربونات الخفيفة، عن طريق تكسير روابط كربون-كربون .معدل التكسير والمنتجات النهائية تعتمد بقوة على درجة الحرارة ووجود المحفزات. التكسير هو تفكيك للألكانات الكبيرة إلى ألكانات أصغر، وأكثر استخداماً. بشكل أكثر تبسيطاً، تكسير الهيدروكربونات هو عملية تكسير للهيدروكربونات طويلة السلسلة إلى أخرى قصيرة السلسلة.

بصورة أشمل مصطلح "تكسير" يستخدم لوصف أي نوع من فصل الجزيئات تحت تأثير الحرارة، المحفزات والمذيبات، مثل عملية التقطير الإتلافي أو التحلل الحراري.

منتجات التكسير التحفيزي المائع تنتج منتج عالي الجودة من الگازولين والغاز النفطي المسال، بينما يعتبر التكسير الهيدروجيني مصدر هام للوقد النفاث، الديزل والنافثا، والغاز المسال.

الفصل الاول

عمليات التكسر الحراري :- وتقسم الى عدة انواع

التكسير الهدام (أنقاص اللزوجة) :- ان التكسير الهدام هو شكل معتدل من التكسير الحراري ويؤدي الى انقاص نقطة انسكاب المتبقيات الشمعية وانقاص لزوجة المواد لأولية دون التأثير على مجال درجات غليانها يحطم بصوره معتدلة المتبقي المنحدر من برج التقطير الجوي في مسخن غي جو مضغوط ومن ثم يبرد بواسطه زيت غاز التبريد وذلك للسيطرة على التكسير المفرط وتموميضة في برج التقطير.

٢-التكسير البخاري : -ينتج هذا النوع من التكسير الاوليفينات عن طريق التكسير الحراري للجزيئات الهيدروكاربونية الكبيرة عند ضفط أعلى قليلا من الضغط الجوي ودرجات حرارة عالية جدا بمزج المتبقي الناتج عن التكسير البخاري مع الوقود الثقيل والنفثا الناتجة عن التكسير البخاري تحتوي عاده على البنزين والذي يستخلص بالمعالجة المائية..

٣-التكويك :- يعتبر التكويك شكلا قاسيا من التكسير الحراري ويستخدم للحصول على كارولين التقطير المباشر وكذلك لانتاج العديد من الاجزاء المقطرة بصورة معتدلة ليصار الى استخدام لاحقا كم ادفع التكسير التحفيزي وهذي العملية تنقص تماما الهيدروجين في الجزيئات الهيدروكاربونية وهناك نوعين من التكويك هما المعوق والمستمر

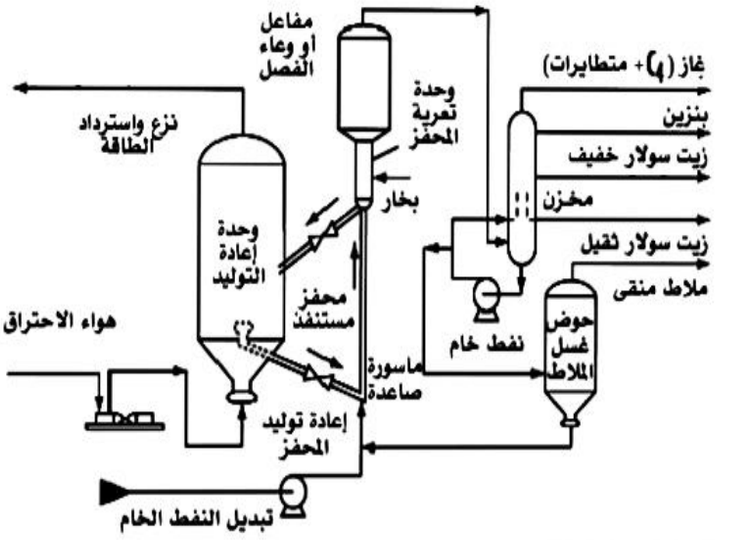
A - التكويك المعوق :حيث تساق المادة الاولية الى مجزئ لفصل الهيدروكربونات الخفيفة ومن ثم يجري اتحداها مع النفط الثقيل المعاد تدويرة وتفرغ المادة لأوليه الثقيلة في فرن التكويك وتسخن عند درجات حرارة عالية وبتطبيق ضغوط منخفضة وذلك لتجنب احتجاز الكوك في انابيب المسخن

B - التكويك المستمر :وذلك بوجود سير عمليات متحرك يعمل عند الضغط ادنى ودرجات حرارة اعلى بالمقارنة مع التكويك المعوق .

في التكويك المستمر يحدث التكسير الحراري باستخدام الحرارة المنقولة من جسيمات الكوك الحارة والمعاد تدويرها الى المادة المعالجة في الخلاط الدائري والذي يسمى بالمفاعل .

عمليات التكسير الحراري التحفيزي :- يحطم التكسير التحفيزي الهيدروكاربونات المعقدة ويحولها الى جزيئات ابسط وذلك من اجل زيادة نوعية وكمية المشتقات الاخف كامنتجات مرغوبة بصورة اكثر وبالتالي انقاص كمية المتبقيات ..وهناك ثلاث وظائف اساسية في كل عمليات التكسير التحفيزي وهي.

- **التفاعل: حيث تتفاعل المادة لاولية مع المادة المحفز وتتحطم الى هيدروكربونات مختلفة.**
- **اعادة التوليد: حيث ينشط المحفز عن طريق حرق الكوك.**
- **التجزئة :حيث يفصل دفق الهيدروكاربونات المكسرة الى منتجات متنوعة.**



تعتبر العمليات الموظفة في التكسير التحفيزي من العمليات المرنة (قابلة للتكييف) جداً ويمكن معايرة بارامترات تشغيلها لإحداث التبدلات المطلوبة في المنتج. إن النماذج الأساسية الثلاثة في عمليات التكسير التحفيزي هي:

- التكسير التحفيزي السائل (Fcc)
- التكسير التحفيزي بالسرير المتحرك
- التكسير التحفيزي الحراري

١-التكسير التحفيزي السائل : تحتوي وحدة التكسير التحفيزي ذات السرير السائل على قسم التحفيز وقسم التجزئة ويعملان سويتك حدة عمليات متكاملة يستخدم التكسير التحفيزي السائل محفزات على شكل بودرة ناعمة تعلق في ابخرة النفط او الغازات .

٢-التكسير التحفيزي بالسير المتحرك :يتشابه هذا النوع من التكسير التحفيزي السائل مع تمايز شكل المحفز الذي يستخدم على شكل كريات عوضا عن الدورة الناعمة .تساق الكريات وبصورة مستمرة عن طريق ناقل او عن طريق انابيب مصعديه تعمل بالهواء في الجانب العلوي من الوحدة .ويفصل منتج التكسير الى غاز ويعاد تدويره .نفط، ، قطارة ، نفثا وغاز رطب .

٣-التكسير التحفيزي الحراري: هنا تساق المادة الاولية المسخنة بصورة مسبقة بفعل الجاذبية الى سرير المفاعل التحفيزي ،تفصل الابخرة عن المحفز وترسل الى برج التجزئة ،يجدد المحفز المستهلك ومن ثم يبرد ويعاد تدويرة وترسل الغازات المتولدة من عملية التجديد الى مراجل اول أوكسيد الكاربون من اجل استعادة الحرارة.

١- العمليات التحويلية الحراري :

أ-التكسير الحراري: تعد عمليات التكسير في جوهره من العمليات التأثير الحراري حيث تستخدم الحرارة العالية في تقسيم جزيئات الزيت الثقيلة او الكبيرة بعد ترتيبها الى جزيئات صغيرة لحصول على بنزين اضافي من نوع جيد.

$$C_{24}H_{50} \longrightarrow \underset{\text{بارافين}}{C_{12}H_{26}} + \underset{\text{أوليفين}}{C_{12}H_{24}}$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_{14} + C_6H_{12}$$

$$\downarrow$$

$$C_3H_8 + C_3H_6$$

$$\downarrow$$

غازات

أما الأوليفينات الناتجة فتكون غير مستقرة وتحدث فيها التفاعلات الآتية :

١. مزيد من التكسير إلى أوليفينات صغيرة .
٢. بلمرة الأوليفينات الصغيرة المتكونة .
٣. الأوليفينات الكبيرة تتحول إلى أيدروكربونات حلقية "نافثينية ."
٤. نزع الأيدروجين من النافثينات وتكوين العطريات .
٥. تكاثف العطريات؛ مما يؤدي في النهاية إلى تكوين الكوك .

ب. التفحيم COKING

تتم عملية تفحيم المازوت المتبقي عند درجات حرارة عالية، وذلك لإنتاج فحم كوك بترولي. وبالاعتماد على نوعية المواد الأولية وظروف العملية يمكن أن تنتج ١٥-٣٨% كوك تجاري، ٤٩-٧٧% منتجات سائلة، منها ٧-١٧ %قطفة بنزين، وكذلك ٥-١٢% غازات حتى ذرة كربون ٤. وقد تطورت عملية التفحيم لمقابلة الطلب على إنتاج الكوك المستخدم في أقطاب التحليل الكهربي .

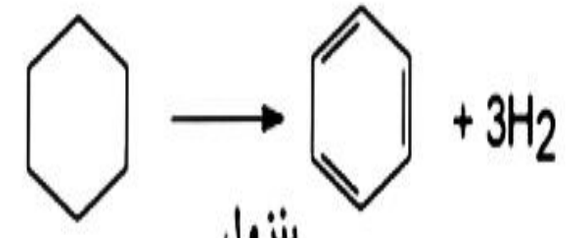
ج. البيروليز PYROLYSIS

تتم عملية البيروليز على الغازات مثل الإيثان وحتى البيوتان، وكذلك على المقطرات الخفيفة مثل البنزين منخفض الأوكتان "النافتا ."وغالبًا ما تتم عند درجة حرارة عالية تصل إلى ٨٥٠ م، والهدف الرئيس منها إنتاج غازات الإيثيلين والبروبلين والبيوتيلين، وهي المواد الأولية لصناعة البتروكيماويات، وكذلك إنتاج العطريات مثل البنزول والطولوين والزيلين .

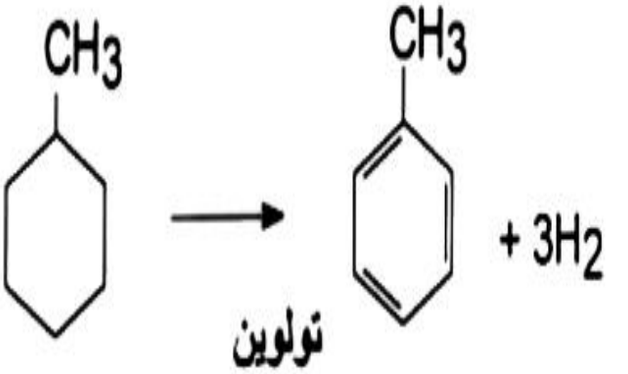
مخطط رقم (٢) عمليات التحويل الحراري

نوع اجود مما ينتج في التكسير الحراري وبدون الحاجة الى ضغط عال ، ويتحقق ذلك باستخدام عامل حفاز وهو مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي دون ان تتعرض لأي تغير كيميائي.

أ. نزع الأيدروجين من النافثينات "الأيدروكربونات الحلقية المشبع :"



بنزول



تولوين

٣ - الأصلاح الحفري للبنزين: يسمح الاصلاح الحفز بتحويل البنزين ذي العدد الأوكتان المنخفض الناتج من التقطير او كن التكسير الحراري او من التكسير بالعامل المساعد الى بنزين ذي عدد اوكتاني مرتفع والى جانب ذلك يمكن الحصول على الهيدروكربونات الاروماتية التي تعد خامات مهمة في صناعة البتروكيماوية..

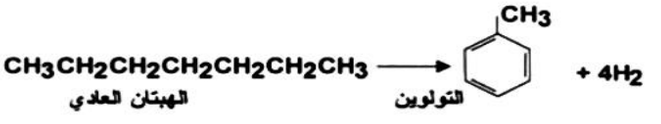
والعمليات التكسير الهيدروجين والتفاعلات الكيميائية التي تحدث في عملية الاصلاح الحفري هي

ب - التكسير بالأيدروجين :

$$C_9H_{20} + H_2 \rightarrow \underset{\text{بيوتان}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{بنتان}}{C_5H_{12}}$$

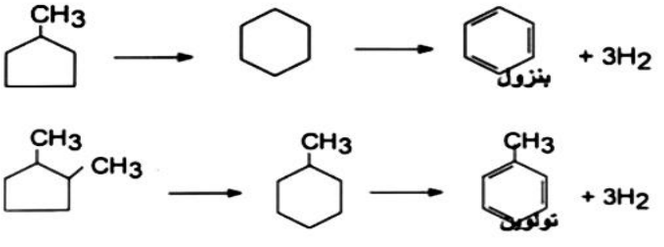
وعملية الأزمرة ملازمة لعملية التكسير بالأيدروجين لتكوين بارافينات متفرعة .

ج. تكوين المركبات الحلقية من الأيدروكربونات البارافينية مع نزع الأيدروجين :



د. تفاعلات الأزمرة :

وتتم للأيدروكربونات البارافينية ذات الوزن الجزيئي المنخفض، مثل تحول البيوتان العادي والبنتان العادي إلى الأيزوبيوتان والأيزوبنتان. كذلك أزمرة النفثينات الحلقية ذات الحلقة الخماسية إلى الحلقة السداسية مثل :



بالإضافة إلى التفاعلات السابقة تجري أيضاً، أثناء عملية الإصلاح الحفزي، تفاعلات هدرجة المركبات الكبريتية والنتروجينية

$$R\text{-}S\text{-}R + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S\uparrow$$

$$R_2NH + 2H_2 \rightarrow 2RH + NH_3\uparrow$$

وهذه المركبات الكبريتية والنتروجينية تسبب تسممًا "إقلال كفاءة العامل المساعد"، لذلك تجري هذه العملية "المعالجة بالأيدروجين" لإزالة المركبات الكبريتية والنتروجينية منفصلة قبل عملية الإصلاح .

والبنزين الناتج من عملية الإصلاح الحفزي" البنزين المحسن"، يكون غنيًا بالأيدروكربونات المتفرعة وكذلك الأروماتية، وهذا هو السبب في ارتفاع رقمه الأوكتاني، وغالبًا لا يحتوي على الكبريت؛ وبذلك تكون له خواص جيدة مانعة للخبط .

٤. عمليات باستخدام الغازات البترولية

تستخدم قطفات غازات "البروبان -بروبلين "و"البيوتان - بيوتيلين" الناتجة من تجزئ الغازات البترولية في إنتاج بنزين عالي الأوكتان؛ وذلك بعمليات البلمرة والألكله :

أ. عمليات الأزمرة للبارافينات الخفيفة

تستخدم عملية الأزمرة لتحويل الأيدروكربونات ذات التركيب العادي إلى أيدروكربونات ذات بناء متفرع .

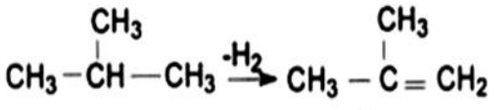
ومن أمثلة ذلك أزمرة البيوتان العادي "قليل النشاط" إلى الأيزوبيوتان

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

بيوتان عادي **أيزو-بيوتان**

والأيزوبيوتان الناتج يستخدم، بعد ذلك، في عملية الألكلة والبلمرة، ومن أهم العوامل الحفازة المستخدمة في عمليات الأزمرة كلوريد الألمنيوم، مع منشط مثل غاز كلوريد الأيدروجين .

بعد ذلك، يتم نزع الأيدروجين بالعوامل الحفازة، مثل أكاسيد بعض الفلزات، من الأيزوبيوتان لإنتاج الأيزوبيوتيلين

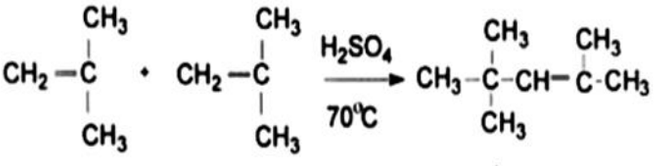


أيزو-بيوتيلين

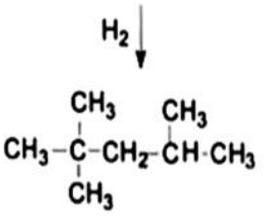
ب. عمليات البلمرة Polymerization

البلمرة - كما هو معروف - هي اتحاد جزيئين أو أكثر من مركب ما، لتشكيل مركب آخر ذي وزن جزيئي أكبر. أي أن البلمرة هي عكس التكسير. ففي أي عمليات للتكرير تتكون هيدروكربونات غازية، ويتم ذلك بوضوح وبشكل بارز في عمليات التكسير. وإذا عرضت الغازات لدرجات حرارة مرتفعة ولضغوط عالية يمكن التحكم فيها، فإن جزيئاتها تتحد "تتبلمر" في جزيئات أكبر مكونة منتجات سائلة تسمى البلمراتPolymers ، وفي بعض الحالات تستخدم غازات معامل التكرير والغازات من المصادر الطبيعيه سويًا في عمليات البلمرة، والمنتج النهائي في هذه العملية قد يكون مركزًا عالي الأوكتان "الجازولين البوليميري"، وهي خامة للخليط تستخدم في إنتاج البنزين عالي الأوكتان

والجازولين البوليميري ينتج من بلمرة البيوتيلين



داي أيزو بيوتيلين



٤،٢،٢ ـ ثلاثي ميثيل بنتان

"أيزو أوكتان، الجازولين البوليميري"

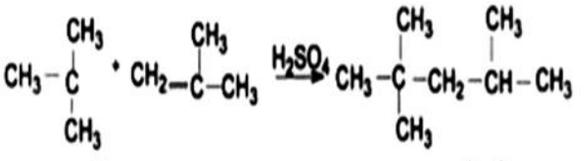
ج. ألكلة الأيزوبيوتان بواسطة الأوليفينات

تعدّ عملية الألكلة إحدى العمليات العالية الفعالية المستخدمة في الحصول على مركبات البنزين ذات العدد الأوكتاني المرتفع، ويمكن التعبير عن تفاعل الألكلة بالاوليفينات بالمعادلة العامة الآتية :

$$C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

أوليفين بارافين

وتجري الألكلة عند درجات حرارة وتحت ضغوط معتدلة في وجود العوامل الحفازة، ويعدّ حمض الكبريتيك وحمض الأيدروفلوريك أو كلوريد الألمنيوم أكثر العوامل الحفازة فعالية في عمليات الألكلة



ايزوبيوتيلين ايزواوكتان

إيزوبيوتان

" مركز عالي الأوكتان يستخدم في عمليات الخلط "

وحيث إن ظروف إجراء تفاعل الألكلة هي ظروف مناسبة لسريان تفاعل بلمرة الأولفينات، ولمنع التفاعل الأخير، تجري عملية الألكلة في وجود فائض كبير ٤-٨ مرات من الأيزو بارافينات .

ين البارافينات المتفرعة، وكذلك الأيدروكربونات العطرية ذات رقم الأوكتان العالي .

الفصل الثاني

١.٢ - المعالجة والتنقية تهدف عمليات الإزالة الشوائب غير المرغوب فيها في المنتجات البترولية او تحويلها ،فمن المعروف ان زيت البترول الخام يحتوي على بعض الشوائب تتراوح نسبتها بين (١-٤%) وفقا لنوع الخام ومصدره وتتكون هذي الشوائب عادة من المركبات الكبريتية والأكوسجينية.

تبذل معامل البترول جهودا كبيرة لتنقية المنتجات البترولية من الشوائب فبل تسويقها وذلك للتغلب على المشكلات تأكل الأجهزة وتلوث الهواء

والمنتجات البترولية من عمليات التكسير الحراري على الأوليفينات ومركبات كبريتية واكوسجينية وهي تسبب عدم ثبات المنتجات وكذلك تكوين رواسب كربونية داخل الأت الاحتراق ،وتعطي للمنتجات الوانا ورائح غير مرغوب فيها .فعمليات التنقية هي العمليات النهائية للمنتجات البترولية وهي اما كيميائية او الفيزيائية ،والكيمياويات المستخدمة في العمليات التنقية كثيرة منها محلول الصودا الكاوية الذي يستخدم في تنقية البنزين من كبريتيد الهيدروجين وحامض الكبريتيك المركز الذي يستخدم في تنقية الكيروسن من المواد الكبريتية والعطرية التي تسبب تصاعد الدخان لاسود كما يستخدم في تنقية وقود النفاثات وغيرة كذلك يستخدم غاز الهيدروجين في إزالة عديد من الشوائب.

١-إزالة كبريتيد الهيدروجين

الغازات والمقطرات الخفيفة الغازات البترولية والمسالة والبنزين والكيروسين غالبا ما تحتوي على كبريتيد الهيدروجين وهو موجود اساسا في الخام او تكون من تحلل المركبات الكبريتية خلال العمليات المخالفة وهو غير مرغوب فية بسبب رائحتة الكريهة وهناك طريقتان لإزالة H2S

أ-اذا كانت النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا الكاوية

$$2Na\,OH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O$$

ب. أما إذا كانت النسبة عالية فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز كبريتيد الأيدروجين، وبعد ذلك يستخدم السائل مرة أخرى بعد التخلص من الغاز، ويوجد لذلك طريقتان تقليديتان.

١. طريقة "شل فوسفات"، وفيها يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

$$K_3PO_4 + H_2S \rightarrow K_2HPO_4 + KHS$$

فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

٢. أما الطريقة الثانية فتتم باستخدام الأمينات العضوية مثل أحادي الإثيانول أمين أو ثنائي الإيثانول أمين

$$NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \rightarrow CH2CH_2OHNH_3HS.$$

$$NH(CH_2CH_2OH)_2 + H_2S \rightarrow (CH_2CH_2OH)_2NH_2HS.$$

٢ .إزالة مركبات المركبتان :

المركتبانات الموجودة في المنتجات البترولية غير مرغوب فيها؛ نظرًا لرائحتها الكريهة، فتعالج هذه المنتجات للتخلص منها أو تحويلها إلى مركبات أقل ضررًا أو مقبولة .

والمركتبانات الموجودة في المنتجات التي تغلي حتى أقل من ١٠٠ م، يمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية التي تكون مركبات مذابة في الصودا الكاوية .

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

أما المركتبانات الثقيلة الموجودة في المقطرات العالية التي تغلي أعلى من ١٠٠ م، فهي لا تذوب في الصودا الكاوية .

عملية التحلية" Sweetening :طريقة "Doctor treatment

$$2NaOH + PbO(litharge) \rightarrow Na_2PbO_2 + H_2O$$

بلومبات الصوديوم أكسيد الرصاص

$$RSH + Na_2PbO_2 \rightarrow 2NaOH + Pb(SR)2$$

مركبتايد الرصاص

$$Pb(SR)_2 + S \rightarrow PbS + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R$$

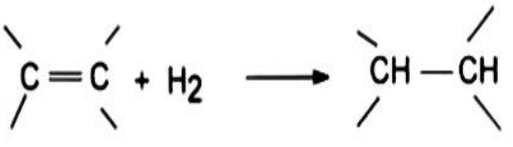
ثنائي الكبريتيد الذائب	راسب الكبريتيد	كمية محسوبة بعناية

تحول فيها المركتبانات الضارة إلى ثنائي الكبريتيد الأقل ضررًا أو المقبولة والمسموح بوجودها في المنتجات. فبالرغم من أن الكبريت لم تتم إزالته، إلا أن المنتج خضع لعملية تحلية بتحويل المركبتان إلى ثنائي الكبريتيد. وذلك باستخدام محلول الصودا الكاوية مع أكسيد الرصاص وبإضافة كمية محسوبة بعناية من الكبريت .

٣. التنقية بالايدروجين

تطورت في السنوات الأخيرة عملية تنقية المنتجات البترولية بواسطة الأيدروجين تطورًا كبيرًا، وذلك مع توافر غاز الأيدروجين بوصفه منتجًا ثانويًا رخيصًا ناتجًا من عمليات الإصلاح الحفزي، حيث إن الغاز الناتج من هذه العمليات يحتوي على ٨٠% أيدروجين. ولذلك نجد أن عمليات التكسير والإصلاح والمعالجة تتم في وجود الأيدروجين، وتنقسم العمليات المستخدم فيها الأيدروجين إلى التكسير بالأيدروجين وتنقية بالأيدروجين. وتستخدم التنقية بالأيدروجين الآن تجاريًا على نطاق واسع، نظرًا لأنها عملية متعددة الوظائف، فهي تزيل المواد الكبريتية المحدثة للتآكل بتحويلها إلى كبريتيد أيدروجين، بالإضافة إلى ذلك عملية التنقية بالأيدروجين تؤدي إلى إزالة المواد النتروجينية والأكسجينية والهالوجينية .

كذلك إزالة الشوائب المعدنية الموجودة في الزيت، كما يتم تشبع الأوليفيات؛ مما يؤدي إلى ثبات المنتجات .



الهدرجة مع ازالة الكبريت.

1- للمركتبانات

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

٢- للكبريتيد

$$R_2S + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$$

٣- للثيوفين

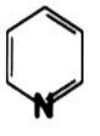
$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

ب.الهدرجة مع إزالة النتروجين

١- للبيرول

$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + NH_3$$

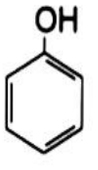
٢- للبيريدين



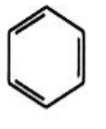
$$+ 5H_2 \longrightarrow C_5H_{12} + NH_3$$

ج.الهدرجة مع إزالة الأكسجين

١- للفينول



$$+ H_2 \longrightarrow$$



$$+ H_2O$$

٢- لفوق الأكاسيد

$$C_6H_{13}OOH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{14} + 2H_2O$$

الفصل الثالث

(الصحة والسلامة في عمليات التكسير الحراري)

اعتبارات الصحة والسلامة تنقسم حسب انواع التكسير الحراري وهي:

١-التكسير الحراري بوجود العامل المساعد .

٢-التكسير الحراري بوجود الهيدروجين .

٣- ١- اعتبارات الصحة والسلامة بوجود العامل المساعد

يجب ان يكون اخذ العينات وإجراء الاختبارات بصورة دورية ويجب مراقبة المنتج وكذلك الدفوق المعاد تدويرها لضمان ان عمليات التكسير تعمل وفق ما وهو المتوقع وضمان عدم تلوث هذة الدفوق بأية ملوثات .ولا سيما وأن وجود المواد الأكالة والتوضعات في المادة المعالجة يلوث غازات الضغط .وعند معالجة النفط الخام الحامضي يتوقع ظهور التأكل عند درجات حرارة اقل من ٤٨٢ درجة مئوية .ويحدث التأكل كنتيجة لوجود الاطوار السائلة والبطارية في ان واحد في المناطق الخاضعة لتبريد موضعي كما هو الحال في الفوهات ودعائم المنصة .

يمكن ان يعرض النظام العلوي في تجهيزات الفولاذ الكربوني في التكسير التحفيزي السائل الى التأكل الى التكسر او الى التنفط الهيدروجيني .

ويمكن الحد من ذلك عن طريق غسل الماء وباستخدام كوابح التاكل ويمكن استخدام الغسل بالماء لحماية الاجزاء العلويه من المكثفات في العمود لاساسي المعرض للتلوث بكبريتات الالمونيوم المائية.

إن الهيدروكاربونات السائلة في المحفر او دخولها الى المحرك الهوائي لاحتراق الحراري يمكن ان تسبب تفاعلات للحرارة في بعض العمليات يجد اخذ الحذر لضمان ان التراكيز الانفجارية لأغبرة المحفز غير موجود في اثناء اعادة الشحن او تخلص وعند تفريغ المحفز المكوك هناك إمكانية لاشتعال كبريت الحديد سوف يشتعل بصورة تلقائية عندما يتعرض للهواء ولهذا يجب ترطيبة بالهواء لتجنب تحولة الى مصدر اشتعال للأبخرة ،ومن المكن تبريد المحفز المكوك الى درجة اخفض من 49 درجة مئوية قبل نقلة من المفاعل او التخلص منة ووضعه في حاويات منظمة بالآزوت الخامل ومن ثم تبريدة فبل استعمالة اللاحق ..

ان التعرض للسوائل الهيدروكاربونية الحارة جدا وللأبخرة هو احتمال موجود في اثناء اخذ العينات او في حال تسرب او ضهور اطلاقات بالإضافة إلى ذلك فأن التعرض للهيدروكربونات العطرية عديدة الحلقات والنفثا العطرية الحاوية على البنزين والغازات الحامضية وكبريتات للهيدروجين وهذا التعرض يمكن ان يحدث كنتيجة للانطلاق المنتج او البخار ،ان التشكيل غير المتعمد لكربونيلات النيكل السامة جذا يمكن ان تظهر في عمليات التكسر عند استخدام المحفزات النيكلية مما يؤدي الى امكانية التعرضات الخطرة .

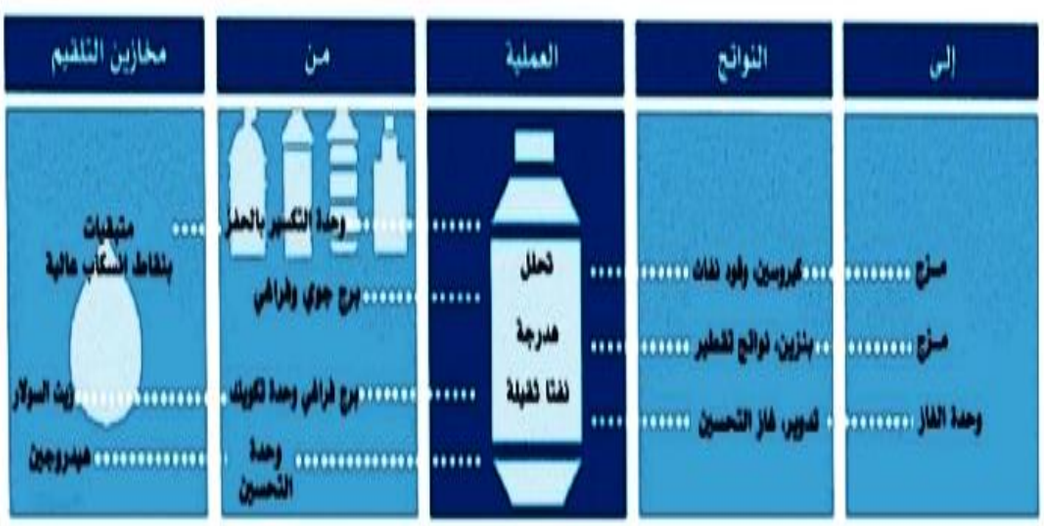
يتضمن تجديد المحفزات تعرية البخار ونزع الكوك مما يودي الى امكانية التعرض للنفايات السائلة الحاوية على كميات مختلفة من المياة الحامضية والهيدروكاربونات ولفينولات ولأمونيا وكبريت الهيدروجين والمركبتان بالاضافة الى مواد اخرى وذلك تبعا للمادة المعالجة والكواشف والعمليات المستثمرة .ويوجد حاجة ماسة لمارسات العمل المأمون وكذلك اشتخدام اجهزة وقاية فردية مناسبة عند معالجة المحفز المستهلك واعادة الشحن بالمحفز او في حال التسربات وظهور الاطلاقات ..

٢-اعتبارات الصحية والسلامة بوجود الهيدروجين

يعتبر تفتيش واختبار اجهزة الأمان من القضايا الهامة وذلك بسبب الضغوط العالية جذا في هذي العمليات ،وهناك حاجة لمراقبة مناسبة للعملية للوقاية من انسداد اسرة المفاعل ،بسبب درجات حرارة التشغيل ووجود الهيدروجين فان محتوى المادة المعالجة من كبريت الهيدروجين يجب ان يبقى وبصرامة في الحدود الدنيا ودلك للتقليل من امكانية التاكل الشديد .كما يجب ان يؤخذ بعين الاعتبار التاكل الناتج عن ثنائي اوكسيد الكاربون في المناطق التكثيف عندما تكون المادة المعالجة عالية التركيز بالازوت،تسبب الامونيا وكذلك كبريت الهيدروجين المتحدران من كبريتات الامونيوم المائية تأكلا جديا عند درجات الحرارة ادنى من نقطة تكثف الماء كما ان كبريتات الامونيوم المائية توجد في تعرية المياة الحامضية .

وبما أن وحدة التكسير بوجود الهيدروجين تعمل عند الضغط ودرجات حرارة عالية فان مراقبة تسربات الهيدروكربونات والباصات الهيدروجين من الامور الهامة لتجنب النيران وبما انها عملية مغلقة فان التعرض يكون اصغيريا اذا كانت ظروف التشغيل طبيعية لكن هناك إمكانية للتعرض للنفثا الاليفاتية الحاوية على البنزن والهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات والمسرطنة وعلى غازات والهيدروكاربونات ولانبعاثات البخارية وتحتوي ايضا على الغازات الغنية بالهيدروجين وعلى غاز كبريت الهيدروجين كنتيجة لتسربات الضغط الغالي .

عملية المعالجة بوجود الهيدروجين



المصادر المستخدمة في البحث

1- Abánades, A., Rubbia, C., and Salmieri, D. (2013). Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO2-free utilization of natural gas. Int. J. hydrogen energy 38 (20), 8491–8496. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.138

2- Ashik, U., Daud, W. W., and Abbas, H. F. (2015). Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane–a review. Renew. Sustain. Energy Rev. 44, 221–256. doi:10.1016/j.rser.2014.12.025

3- Eckerle, A. (2001). Abstracts of papers of the American chemical society. 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC.Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: From print to electronic

4- Lane, J., and Spath, P. (2001). Technoeconomic analysis of the thermocatalytic decomposition of natural gas. Golden, CO (US): National Renewable Energy Lab

.

5- Modern Petroleum Technology, Fourth Edition (Science Publishers 1975) Prospects of Arab

.(Petroleum Refining Industry, Joint study, OAPEC and Ent, Kuwait (1983)