تكرير النفط

د. محمد شفيق الكناني

يخضع النفط الخام قبل البدء في عمليات التكرير إلى عمليات تثبيت ومعالجة أولية تشمل إزالة الغازات المذابة والماء والأملاح والشوائب الأخرى مثل الرمل والطين .

يلي ذلك إخضاع النفط إلى عمليات التكرير المختلفة والتي تشتمل على عمليات فيزيائية (التقطير وتثبيت المقطرات الخفيفة والتنقية) وكيميائية (تكسير ، إعادة تشكيل ، وعمليات كيميائية أخرى) .

التثبيت

تتم هذه العملية بوساطة فصل الغاز الحر ـ الموجود فوق طبقة النفط ـ والغاز المذاب فيه. وتجرى هذه العملية عموماً في منطقة إنتاج النفط في أجهزة خاصة على عدة مراحل وذلك بخفض سرعة حركة مزيج النفط والغاز ، كما ويمكن أن تجرى هذه العملية أيضاً في مصافي تكرير النفط كمعالجة أولية لإستعادة الغاز منه، شكل (١) .

المعالجة الأولية

يصاحب النفط عادة عند إستخراجه ماء وشوائب أخرى مثل الأملاح ـــ توجد بصورة أساس على شكل كلوريدات مثل كلوريد الصوديوم ، كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنسيوم ـ والرمل والطين ويجب فصل هذه الشوائب قبل بدء عمليات التقطير لأنها تسبب مشاكل كثيرة عند معالجة النفط خاصة في وحدة التكرير ، إضافة إلى أنها تؤدى إلى خفض جودة متبقيات التقطير وزيادة نسبة الرماد فيها ، وتتم هذه المعالجة كالآتي :ـ

١ ـ إزالة الماء والشوائب العالقة

يتم إزالة الماء والشوائب العالقة مثل الرمل والطين وغيرها بترقيد النفط الخام في خزانات تعرف بخزانات الترقيد حيث يطفو النفط وتترسب الشوائب في قاع الخزان حيث يمكن إزالتها .

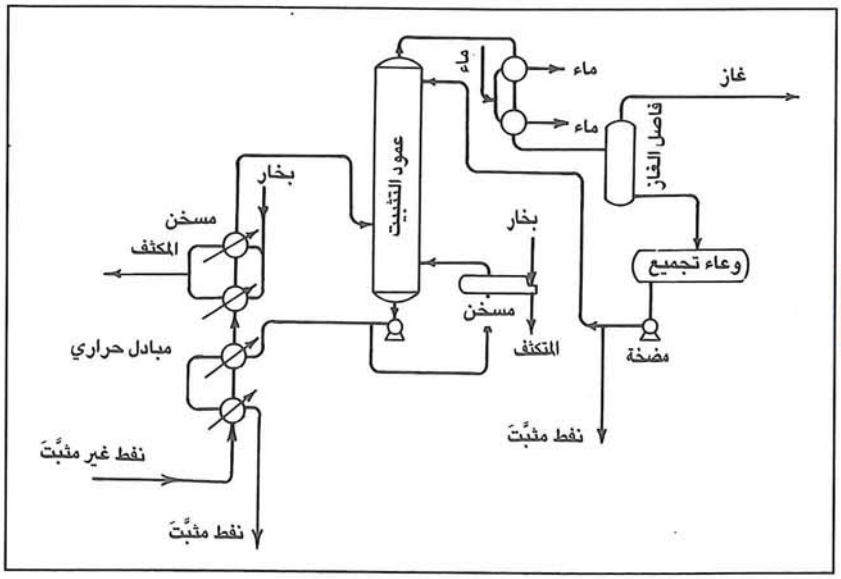
٢ ـ إزالة الأملاح

بعد تنقية النفط من الشوائب تبدأ عملية إزالة الأملاح والتي تتم بعدة طرق منها مايلي : ـ

● **المعالجة بمواد كيميائية :** وتشمل المعالجة بالصوابين ، الأحماض الدسمة ، السلفونات ، أو الكحولات ذات الوزن الجزيئي المرتفع لإزالة الإستحلاب الناتج عن المعلقات المائية الملحية في النفط الخام وتحويله إلى معلقات متجمعة يتم فصلها بالترقيد .

● **المعالجة بالمواد الكيميائية والكهرباء :** ثم وتتم بإضافة مواد كيميائية مانعة للإستحلاب لتشكل معلقات يتم فصلها بمعالجة كهربائية وذلك بإخضاعها إلى فرق جهد مرتفع يساعد على إلتحامها مع بعض عند الأقطاب وترسبها ، بعد ذلك تجرى عليها عملية الترقيد ، شكل (٢) .

● **المعالجة بالماء الساخن :** وتتم



● شكل (١) مخطط مبسّط لتثبيت النفط الخام .

بإضافة الماء الحار عند درجة حرارة ٩٥ إلى ١٥٠م وضغط يتراوح ما بين ٣ إلى ٨ جو إلى النفط المسخن، بكمية تتراوح ما بين ١٠ إلى ١٥٪ من حجم الزيت حيث يتم إستحلاب المزيج لينتقل الملح إلى الطور المائي، وبعدها تفصل المعلقات المائية الملحية المعالجة بالماء الساخن عبر أبراج مملوءة بالرمل والحصى.

العمليات الفيزيائية

تشمل العمليات الفيزيائية لتكرير النفط عمليات التقطير بأنواعها المختلفة، وعمليات التنقية بالمذيبات والإدمصاص، ويمكن شرح هذه العمليات فيما يلي :-

● التقطير

تعد عملية تقطير النفط الخام الخطوة الأولى في تصنيعه للحصول على المشتقات النفطية بأنواعها المختلفة، وهي أكثر العمليات أهمية في مصفاة تكرير النفط، وتعتمد عملية التقطير على فصل المنتجات النفطية على حسب درجة غليان كل جزء من مكوناته. وفيما يلي شرح موجز لأهم عمليات التقطير المستخدمة في فصل وتنقية المنتجات النفطية، وذلك على النحو التالي :-

(أ) التقطير تحت الضغط الجوي :

وتهدف إلى فصل النفط الخام إلى أجزاء مختلفة حسب نطاق درجات غليانها حيث تكون السوائل ذات درجات الغليان المنخفضة أكثر تطايراً من تلك التي لها درجات غليان أعلى. وتشتمل عملية التقطير تحت الضغط الجوي عند ٧٦٠ مم زئبق، شكل (٣) على مراحل رئيسة هي تسخين مبدئي للقيم (Feed Stock) بإستخدام مبادلات حرارية، يليه تسخين بإستخدام الأفران الأنبوبية إلى درجة حرارة ٣٠٠ إلى ٤٠٠°م، ثم فصل المنتجات الرئيسة في عمود التجزئة الذي قد يصل طوله في بعض الوحدات إلى ٤٥ متر ويحتوي على ٣٠ إلى ٥٠ طبقة تجزئة، وبعدها يتم فصل الغازات الناتجة بإستخدام أبراج فصل الغازات، وبالتبريد الأولي للمنتجات بوساطة مبادلات حرارية.

وتجرى عملية التقطير في أنظمة تقطير مختلفة منها : أنظمة تقطير ذات مرحلة واحدة، أنظمة تقطير ذات مرحلتين، ونظام تقطير نفط خام مع وحدة معالجة بالهيدروجين ومجزىء.

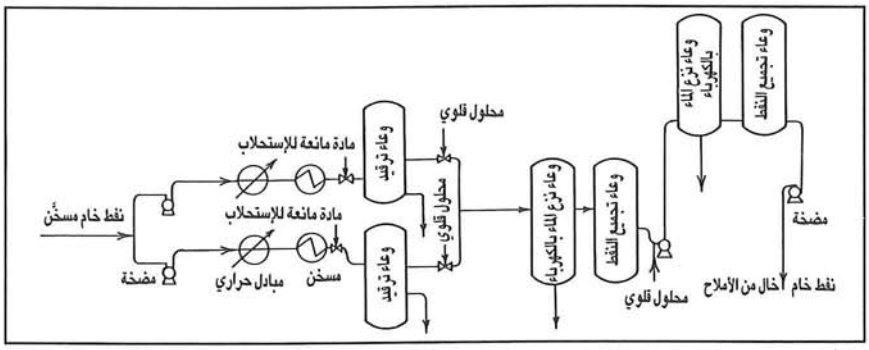
يمكن تصنيف نواتج تقطير النفط تحت الضغط الجوي إلى ما يلي :-

- غازات (الميثان، الإيثان، البروبان، البوتان، البنتان).
- مقطرات خفيفة (غاز البترول المسيَّل، إيثر بترولي، جازولين، نفتا).
- مقطرات متوسطة (كيروسين، زيت وقود، زيت غاز، مقطرات شمعية خفيفة).
- مقطرات ثقيلة (ديزل، زيوت تزييت).
- بقايا (أسفلت، راتنجات، أسفلتينات وسوائل لزجة أو شبه صلبة).

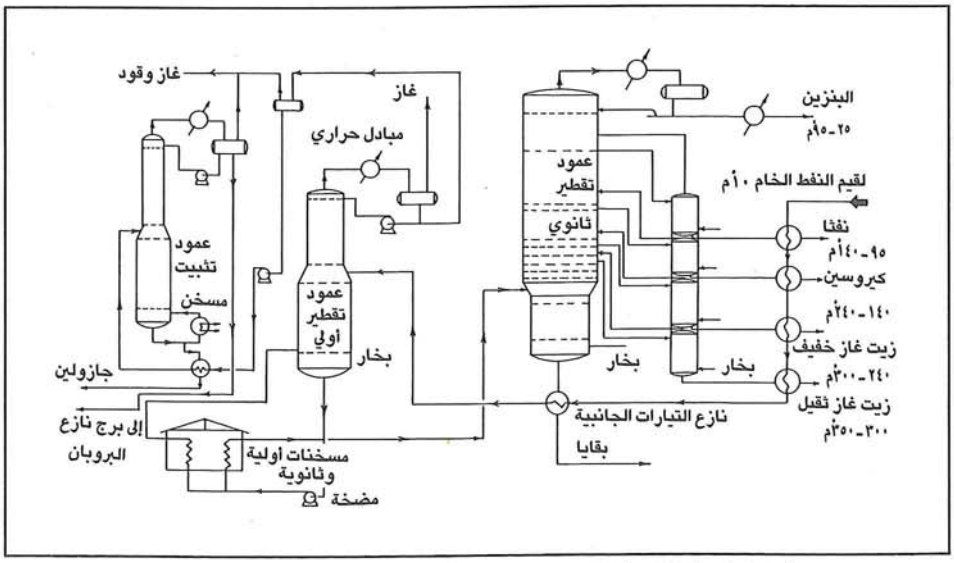
(ب) التقطير تحت ضغط منخفض :

تجرى هذه العملية عند درجة حرارة أقل من تلك التي تحدث عندها تفاعلات تكسير حراري أو تحطيم وتحت ضغط منخفض يتراوح ما بين ٥٠ إلى ١٠٠ مم. زئبق، وتسمح هذه الطريقة بتقطير المواد في درجة حرارة أقل من درجة غليانها. وتستخدم عملية التقطير تحت الضغط المنخفض للحصول على نواتج أثقل من تلك التي يتم الحصول عليها في عملية التقطير تحت الضغط الجوي، وتعتمد نواتج هذه العملية على نوع اللقيم وظروف التشغيل، ومن هذه النواتج زيت غاز ثقيل وزيوت تزييت خفيفة ومتوسطة وثقيلة وشمع وبيتومين.

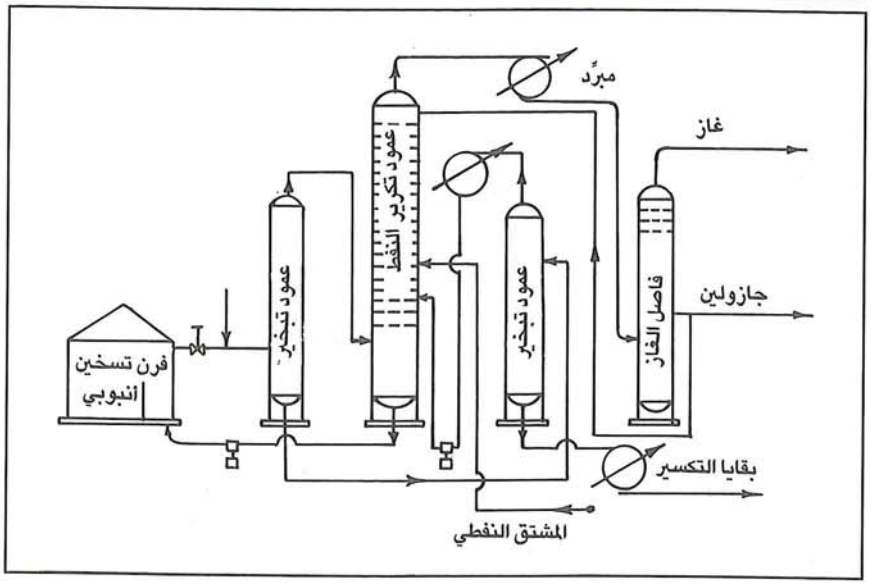
(جـ) تقطير الزيت الخفيف : وتتم لتثبيت المقطرات الخفيفة عن طريق فصل الغازات المذابة فيها وتجزئتها إلى أجزاء بدرجات غليان منخفضة، ويتضمن غاز التثبيت جزءً كبيراً من المركبات الهيدروكربونية المحتوية على ثلاث أو أربع ذرات كربون (C3 أو C4) وهي تشكل مورداً خصباً للصناعات البتروكيميائية نظراً لإحتوائها على البروبلين والبوتيلين. تتم هذه العملية في أعمدة تثبيت حيث تنزع المركبات الهيدروكربونية من C1 إلى C4 من اللقيم، ثم تجزأ هذه المكونات



● شكل (٢) مخطط مبسّط لوحدة نزع الأملاح من النفط الخام بالكهرباء.



● شكل (٣) مخطط مبسّط لوحدة تقطير للنفط الخام مرتبطة مع وحدة تثبيت.



● شكل (٤) مخطط مبسّط لوحدة تكسير حراري لمشتق نفطي .

لإستعادة نواتج غاز البترول المسيَّل (LPG) ، شكل (٤) .

(د) التقطير الأزيوتروبي : وهو عملية فصل مكوني خليط من بعضهما البعض حيث تكون درجة غليان الخليط مختلفة عن درجتي غليان المكونين النقيين وذلك بإضافة مذيب له درجة غليان أقل من درجة غليان المكونين النقيين . وينتج عن ذلك تكوين مزيج آخر مع أحد المكونين ليبقى المكون الآخر الذي يسهل فصله عن الخليط الأصلي بالتقطير ، وهناك نوعان من الخلائط الأزيوتروبية هما **الخلائط المتجانسة** التي تمتزج مكوناتها في الحالة السائلة **والخلائط غير المتجانسة** التي تنفصل مكوناتها إلى طبقتين غير ممتزجتين عند تكثيف أبخرتها .

وتتصف المذيبات المستخدمة في عملية التقطير الأزيوتروبي بالصفات التالية : ـ

- ذات درجات غليان أقل من درجة غليان جميع مكونات النظام .
- غير فعالة تجاه مكونات النظام .
- ثابتة حرارياً أي غير قابلة للتفكك عند درجات الحرارة المرتفعة .
- ذات انتقائية عالية .
- لا تسبب تآكلاً للوحدات .

ومن أمثلة المذيبات المستخدمة في عمليات الفصل المختلفة : الأسيتون ، الكحول الميثيلي ، الأسيتونتريل ، ايثيلين جليكول ، ثنائي ايثيلين جليكول ، ثلاثي ايثيلين جليكول ، ثنائي ميثيل الفورم أميد ، الفينول وغيرها من المذيبات الأخرى .

(هـ) التقطير الإستخلاصي : وهو عملية تستخدم لفصل مكونين أو أكثر من بعضهم البعض وذلك بوساطة مذيب يشبه أحد المذيبات المستخدمة في التقطير الأزيوتروبي ولكن له درجة غليان أعلى من درجات غليان المكونات النقية للمزيج ، ومن أمثلة هذا النوع من التقطير فصل البوتادايئين عن أجزاء C4 الناتج من عملية التكسير الحراري أو عملية نزع الهيدروجين ، وفصل الآيزوبرين من نواتج عملية نزع الهيدروجين من مزائج الآيزوبنتان والآيزوأميل ، وفصل العطريات عن المركبات الهيدروكربونية المشبعة من نواتج عمليات التكسير الحراري والأجزاء الناتجة عن إعادة التشكيل الوسيطي ، كما يمكن بوساطته إجراء التنقية الإنتقائية للزيوت من العطريات وتجزئة العطريات أحادية الحلقة وثنائية الحلقة وغيرها من عمليات الفصل الأخرى .

● عمليات التنقية

عبارة عن عمليات فصل فيزيائية تهدف للحصول على منتجات ذات نوعية جيدة ، ومن أمثلة تلك العمليات التنقية بالمذيبات والتنقية بالإدمصاص ، وفيما يلي شرحاً موجزاً لكل منهما : ـ

* **التنقية بالمذيبات :** تعتمد هذه الطريقة على اختلاف درجة ذوبان مجموعات المركبات الهيدروكربونية في المذيبات القطبية المختلفة وذلك حسب نسبة المشتق النفطي إلى المادة المذيبة ، ودرجة الحرارة ، وطبيعة المذيب ، وبنية المركب الهيدروكربوني. وتستخدم هذه العملية لنزع العطريات والأوليفينات من المنتجات النفطية المعدة لإنتاج زيوت التزييت ، وإستخلاص العطريات من نواتج عمليات إعادة التشكيل وإضافتها إلى الجازولين لرفع عدد الأوكتان أو استخدامها كمواد أولية في الصناعات البتروكيميائية. كما تستخدم هذه الطريقة لتجزئة الإسفلتينات والمخلفات البترولية ، وتنقية زيوت التزييت من العطريات الثقيلة ، ومن أهم المذيبات المستخدمة والشائعة في هذه العملية الفورفورال والفينول وثنائي كلورو إيثيل الإيثر والنتروبنزين والإيثيلين جليكول .

* **التنقية بالإدمصاص :** وهي عملية فصل فيزيائية يتم فيها دخول بعض جزيئات المادة (سائل ــ غاز) داخل البنية الشبكية لمادة الإدمصاص بينما تُطرد الجزيئات الأخرى إلى الخارج ، وتعتمد فعالية الإدمصاص على حجم مسامات سطحها . وفي مجال تنقية المشتقات البترولية يمكن إستخدام مواد صلبة ذات مسامية عالية كالسيليكا جل (Silica gel) لفصل العطريات من الهيدروكربونات ، الفحم الحيواني المنشط لإزالة المكونات السائلة من المكونات الغازية. ومن مواد الإدمصاص الأخرى المناخل الجزيئية والزيولايت ، وهي مواد ذات طبيعة إنتقائية تستخدم لفصل البرافينات النظامية عن وقود الجازولين بغية رفع العدد الأوكتاني له .

العمليات الكيميائية

تجرى العمليات الكيميائية على جميع أو بعض المشتقات النفطية الناتجة من وحدات التقطير في مصافي النفط للحصول على منتجات ذات نوعية جيدة تتناسب مع متطلبات الإستخدام ، مثل عملية تحسين وإنتاج الجازولين والكيروسين وزيت الغاز وزيوت التزييت ومنتجات هيدروكربونية خفيفة تستخدم كلقائم في وحدات الصناعات البتروكيميائية ، ومن هذه العمليات ما يلي : ـ

● التكسير الحراري

وهو عبارة عن عملية كيميائية حرارية تجرى بدون مواد محفزة تحت تأثير درجات حرارة عالية وضغوط مرتفعة ، ويتم فيها تكسير النفط الخام الثقيل وبواقي التقطير الناتجة من وحدات التقطير

تحت الضغط الجوي وتحت الضغط المنخفض والتى لها درجات غليان مرتفعة (وزن جزيئي مرتفع) ، إلى منتجات لها درجة غليان منخفضة (وزن جزيئي منخفض). وتحدث أثناء التكسير تفاعلات أخرى مثل نزع الهيدروجين من النفثينات ونزع الألكيل من العطريات وتَشَكُّل وإعادة إتحاد جذور حرة (Free Radicals) ، و إعادة هدرجة ، وتفكك وتكاثف للأوليفينات المتشكلة ، و تحلق (Cyclization) مركبات عطرية أحادية الحلقة أو متعددة الحلقات ، أو تفاعلات تشكل فحم الكوك. وتتوقف تلك التفاعلات على نوع اللقيم المستخدم وظروف التشغيل ونوع المنتج المراد إنتاجه ، ومن أمثلة ذلك ما يلي : ـ

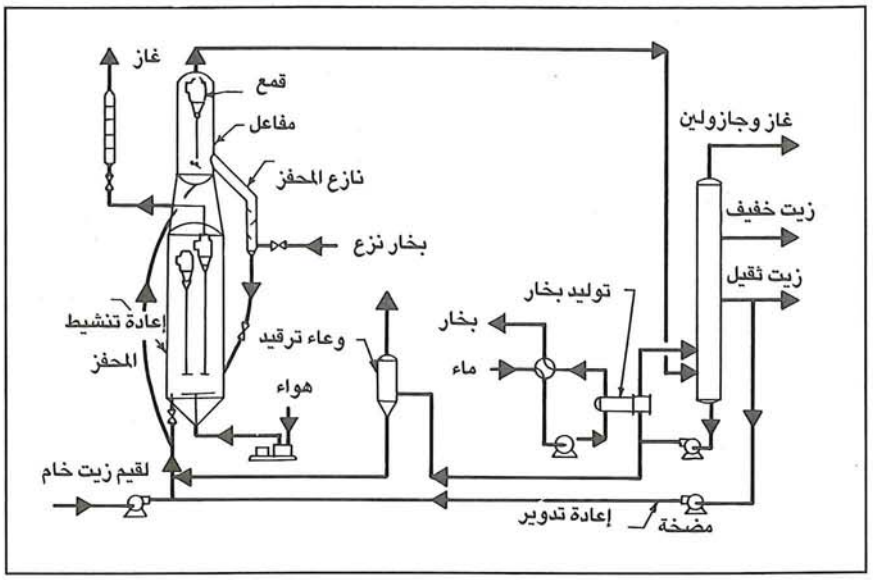
* إنتاج جازولين من مشتقات ثقيلة بإستخدام التكسير الحراري في الطور المختلط عند درجة حرارة من ٣٨٠ إلى ٤٩٠°م وضغط ، يزيد على ٢٠ جوى ، وإنتاج أوليفينات وعطريات بإستخدام التكسير الحراري في الطور الغازي عند درجة حرارة من ٥٥٠°م إلى ٦٠٠°م وضغط أقل من ٤ جو .

* إنتاج جازولين ومقطرات متوسطة درجة الغليان وغازات أوليفينية بإستخدام التكسير الحراري الإنتقائي لزيت ثقيل عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٤٨٠ إلى ٥٣٠°م وضغط يتراوح ما بين ٢٥ إلى ٤٠ جو .... وهكذا.

● التكسير المحفز

التكسير المحفز عملية كيميائية حرارية تتم في وجود مواد محفزة (Catalysts) وتجرى عند درجات حرارة مرتفعة باستخدام حافزات (وسائط) من السيليكا أو الألومينا أو المغنيسيا. وتهدف هذه العملية أساسا إلى الحصول على نوعية جيدة من الجازولين بعدد أوكتان مرتفع ، ومكونات قطرات متوسطة بتحويل زيت الوقود تحت ظروف معينة ، وتعد هذه العملية أيضاً إحدى مصادر أجزاء C3 و C4 الهامة في الصناعات البتروكيميائية .

تجرى عملية التكسير المحفز في مفاعلات ذات الطبقة الثابتة (Fixed Bed) أو ذات الطبقة الفوّارة (Fluidized Bed) عند درجات حرارة من ٤٥٠ إلى ٥٢٥°م وتحت ضغط يقرب من الضغط الجوي ، يكون التفاعل الرئيس في هذه العملية تكسير روابط كربون ـ كربون في المركبات الهيدروكربونية إلى برافينات ذات ذرات كربون أقل وإلى أوليفينات ، وتماكب ، ونزع هيدروجين ، وتحلق مؤدية إلى تشكل مركبات عطرية . ويتوقف حدوث هذه التفاعلات على ظروف التشغيل ونوع اللقيم المستخدم والمنتج المرغوب إنتاجه . ويبين شكل (٥) مخططاً مبسطاً لوحدة تكسير محفز بالطور السائل .



● شكل (٥) مخطط مبسّط لوحدة تكسير محفز بالطور السائل .

● التكسير المهدرج

هو عملية تكسير حراري ـ بوجود هيدروجين ـ للأجزاء النفطية من النفثا إلى أجزاء غير القابلة للتقطير بما فيها المقطرات والبقايا الناتجة عن التقطير تحت الفراغ مع هدرجة المركبات الأوليفينية الناتجة عن التكسير تحت ضغط مرتفع. وتهدف هذه العملية إلى انتاج نوعيات جيدة من النفثا ووقود الطائرات وزيوت تزييت ، وأحياناً لإنتاج مركبات هيدروكربونية مشبعة لها أوزان جزيئية ودرجات غليان منخفضة . ويتم في هذه العملية أيضا نزع الكبريت والنيتروجين والأكسجين. وتعد هذه العملية مشابهة لعمليات التكسير المحفز ولكن الإختلاف الأساس بينهما في أن نسبة التحول العامة للبرافينات فيها أعلى من نسبتها أثناء التكسير المحفز . وتتم هذه العملية على حافزات ثنائية الوظيفة وفعالة لوسائط النيكل – الكوبالت– الموليبدنوم المحَّملة على السيليكا والألومينا والزيولايت ، ويحدث على هذه الحافزات صنفين من التفاعلات هما تفاعلات هدرجة الأوليفينات والمركبات العطرية الحلقية ومركبات الكبريت والنيتروجين والأكسجين ، تفاعلات تكسير روابط كربون ـ كربون.

● إعادة التشكيل المحفز

تستخدم هذه الطريقة للحصول على جازولين السيارات بعدد أوكتان مرتفع أو لإنتاج مركبات هيدروكربونية عطرية مثل البنزين والتولوين والزايلينات ، ومن اللقائم المستخدمة في هذه العملية النفثا أو الجازولين في وجود حافزات عادة ما تكون على نوعين هما حافزات أكسيد الموليبدنوم والكروم المحَّمل على الألومينا ، أو حافزات بلاتين محملّ على ألومينا . ومن أهم التفاعلات الرئيسة التي تحدث أثناء إعادة التشكيل المحفز تفاعلات نزع هيدروجين من النفثينات وتفاعلات نزع هيدروجين وتحلق للبرافينات النظامية وتفاعلات تكسير بالهيدروجين للبرافينات وتفاعلات نزع هيدروجين مصحوب بتحول ايزوميري (Isomerization) للنفثينات وتحول آيزوميري للبرافينات النظامية إلى آيزوبرافينات ونزع كبريت ونيتروجين بالهيدروجين. وتتوقف نوعية النواتج السائلة والغازية في هذه العملية على نوع اللقيم المستخدم وظروف التشغيل ، وتجرى العملية عادة تحت ضغط يتراوح ما بين ١٠ إلى ٣٤جو ودرجة حرارة من ٤٥٠ إلى ٥٤٠°م ونسبة جزيئة من الهيدروجين للهيدوكربون من ٣ :١ إلى ٦٦:١ .