عمليات تنقية المشتقات النفطية :

قبل تسويق المشتقات البترولية المختلفة لابد من ازالة بعض الشوائب او التقليل من تركيزها الى حد كبير , ومن الشوائب المألوفة مع المشتقات النفطية :

1. المركبات الكبريتية التي تسبب رائحة كريهة , لها تأثير في تقليل المضافات المضادة للقرقعة التي تضاف الى بنزين السيارات و الطائرات مثل رابع اثيلات الرصاص , ويوجد توجه عام في العالم للتقليل من مركبات الكبريت في المشتقات النفطية بسبب مشاكل تلوث البيئة .
2. المركبات الاوكسجينية مثل الكيلات الفينولات , الحوامض النفثينية .
3. القواعد النتروجينية .
4. المشتقات المكونة للاصماغ .
5. المركبات غير المستقرة التي تؤدي الى تلوين المشتقات النفطية .

وفيا يلي سنوضح بعض العمليات المستخدمة في تنقية المنتجات النفطية وهي كما يلي :

1. المعاملة مع حامض الكبريتيك Sulfuric acid treatment:

يعتبر حامض الكبريتيك المركز من عوامل التصفية المهمة , حيث يمكن بواسطته ازالة مركبات الكبريت و يؤدي الى بلمرة الهيدروكربونات الفعالة و يعادل القواعد النتروجينية ويمكن بواسطته ازالة المكونات الاسفلتية السهلة الاكسدة .

من ناحية اخرى فان المعاملة بحامض الكبريتيك يحسن لون الكازولين الناتج من عمليات الحل الحراري و يمنع تكوين المواد الصمغية اثناء فترة الخزن , وهو مهم جدا في تنقية المذيبات ذات درجات الغليان المحددة و النفط الابيض اللذين يتطلبان وجود تراكيز قليلة جدا من مركبات الكبريت . ومن صعوبات التنقية المتعلقة باستخدام حامض الكبريتيك هي :

- مشكلة التخلص من القير الحامضي الذي يتكون كفضلات للعملية ولذا تحتاج مثل هذه العملية الى وحدة استعادة الحامض لاعادة استخدامة وذلك لاسباب اقتصادية وللتقليل من مشاكل التلوث .
- فقدان نسبة قليلة من المكونات المفيدة اثناء معاملتها بالحامض وبلمرتها مكونة نواتج بوليمرية صمغية ذات درجات غليان عالية ويتم التخلص منها بعملية التقطير .

2. التحلية Sweetening :

يقصد بعملية التحلية في الصناعات النفطية تحويل مركبات الكبريت المركبتانية ذات الرائحة الكريهة و المسببة للتأكل الى مشتقات داي سلفايد Disulphide الاقل ضررا . تتم ازالة المركبتانات الخفيفة جزئيا بالمعاملة مع القواعد , اما في عملية التحلية فيتم التخلص منها عن طريق اكسدتها بوجود بعض العوامل المساعدة و تعرف هذه العملية Doctor process oxidation و العوامل المساعدة المستخدمة عادة هي محلول رصاصيات الصوديوم الذي يحضر بإذابة اوكسيد الرصاص في الصودا الكاوية .

3. استخلاص المركبتان Mercaptan extraction :

ان عملية التحلية السابقة الذكر قد تفي بالغرض لمعظم الاستخدامات غير ان الازالة التامة لمركبات الكبريت تحتاج استخدام طرق اخرى مثل استخلاص المركبتان بإضافة مواد كيميائية خاصة تدعى solutisers مثل ايزوبيوتيرات البوتاسيوم و كريسيلات الصويوم الى محلول الصودا الكاوية فتزداد تبعا لذلك قابلية ذوبان المركبتانات العالية و بذلك يمكن استخلاصها من المشتقات النفطية . وتعامل المشتقات النفطية مسبقا بمحلول الصودا الكاوية لازالة اثار كبرتيد الهيدروجين و الكيلات الفينول ثم يعامل المشتق النفطي مع محلول محلول الاستخلاص solutisers اما داخل اعمدة او بواسطة اية معدات مزج اخرى ثم يترك المزيج ليركد حيث ينفصل المشتق النفطي و يغسل بالماء و يجفف ليكون جاهزا للخزن .

4. **المعاملة بالطين Clay teatmeant :**

تستخدم انواع من الطين الطبيعية و المنشطة Activated في الصناعة النفطية لازالة الاثار القليلة من الشوائب و تشبه هذه العملية الى حد بعيد عملية الفصل بواسطة الامدصاص , وتحتوي الاطيان الطبيعية على جزيئات كبيرة ذات سلاسل طويلة و تراكيب مسامية عالية ويتم تنشيط هذه الاطيان اما بتسخينها او بمعاملتها بالبخار او بالحوامض . و تستخدم المعاملة بالطين احيانا لازالة بعض الاصباغ او المواد المكونة للاصماغ كما هو الحال مع الكازولين الناتج من عمليات الحل الحراري او عمليات اعادة التركيب في الطور البخاري .

وتعتبر عملية المعالجة بالطين من العمليان الأساسية والنهائية لزيوت التشحيم حيث يتم بواسطتها إزالة المركبات الشديدة التلوين والمتبقية فية بعد عملية الاستخلاص بالمذيبات . تتم عملية المعالجة بالطين اما عن طريق التلامس حيث يضاف الطين الى الزيت ويسخن المزيج ، ويفصل الطين عن الزيت بالترشيح او بطريقة ترشيح الزيت المسخن خلال طبقة من عوامل الامتصاص المنشطة ، وقد يهمل الطين المستخدم بعد استعمالة او يعاد تنشيطة بتسخينة لان التخلص من بالطين المستعمل مشكلة تلوثية بالنسبة الى بعض المصافي ، ان بعض العمليات الجديدة تفضل استخدام عمليات الهدرجة عوضا عن عمليات المعاملة بالاطيان .

5. **المعاملة بالمناخل الجزيئية Molecular sieves treatment :**

تستخدم المناخل الجزيئية ايضا لتنقية بعض المشتقات النفطية وذلك لميلها الكبير نحو المركبات المستقطبة مثل الماء وثاني اوكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين و المركبتانات و يستخدم لهذا الغرض المناخل الجزيئية ذات مساحات يبلغ حجمها 13 انكستروم و تتم عملية التنقية بإمرار المشتق النفطي على عدة طبقات من عامل الامدصاص لفترة زمنية محددة اعتمادا على كمية الشوائب الموجودة فيه .

ويمكن تخليص المناخل الجزيئية من المركبات الممدصة فيها بتسخينها بواسطة تيار من غاز مسخن الى 350 – 200 م^{o} حيث يعاد استخدام المناخل الجزيئية ثانية .

6. **المعاملة بالهيدروجين Hydrogen treatment :**

اهم استخدام للمعاملة بالهيدروجين هو ازالة مركبات الكبريت بانواعها المختلفة حيث يمكن اتباع هذه الطريقة مع العديد من المشتقات النفطية و تعرف هذه العملية عادة بالتصفية بالهيدروجين او ازالة الكبريت بالهيدروجين , ويتم مزج المشتق النفطي المراد تنقيته بالهيدروجين ويحول المزيج الى بخار ثم يمرر فوق العامل المساعد (العامل المحفز) مثل التنكستن او النيكل او مزيج من اكاسيد الكوبلت و المولمبيديوم المستندة على الامونيا عند درجات حرارية معتدلة نسبيا تتراوح 260 – 425 م^{o} و تحت ضغط يتراوح بين 56 – 70 كغم/سم^{2} حيث يتم تحويل الكبريت الى كبريتيد الهيدروجين الذي يتم فصله عن تيار الهيدروجين المتداور عن طريق الامتصاص بواسطة محلول داي ايثانول امين الذي يمكن بعدئذ تسخينه لازالة كبريتيد الهيدروجين الممتص و اعادة استخدام المذيب يستغل H_2S المفصول بتحويله الى عنصر الكبريت النقي . و تستخدم عمليات المعاملة بالهيدروجين لإزالة الكبريت و مشتقاته من الكازولين و النفثا و الكيروسين و زيوت الغاز و تحصل في هذه العملية اية تجزئة للمشتق النفطي و بذلك لا تتغير مواصفات المشتق النفطي فيما عدا تنقيته .

و تتضمن معظم عمليات المعاملة بالهيدروجين على الخطوات التالية :

أ- تسخين التيار المغذي و الهيدروجين الى درجة حرارة المفاعل .

ب- تلامس التيار المغذي مع العامل المساعد الموجود في المفاعل و الذي يكون عادة بهيئة مفاعل احادي او ثنائي المرحلة ذات الطبقة الثابتة .

ت- وحدة فصل السوائل و الغازات الاحادية او الثنائية المرحلة .

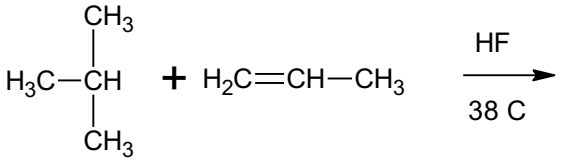
ث- تقطير و تجزئة النواتج السائلة حسب المواصفات المطلوبة للاستخدامات المختلفة .

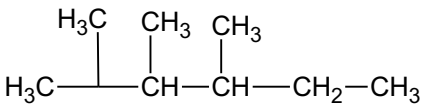
العمليات الكيمياوية في تصفية النفط :

ان نسب المشتقات الوقودية المستحصل عليها من عمليات تقطير النفط الخام تعتمد بالدرجة الاولى على نوع النفط الخام المستخدم و على الكميات المنتجة من بعض هذه المشتقات وان العمليات الكيمياوية تتطلب المزيد من الاجراءات لمواكبة السوق ومن اهم هذه العمليات :

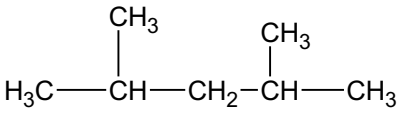
1. الالكلة الحفازية Catalytic alkylation :

تعتبر عملية الالكلة بوجود العوامل المساعدة طريقة مهمة لانتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد اكتاني مرتفع من بعص النواتج الغازية لعمليات التصفية . و تتضمن هذه الطريقة تفاعل الايزوبيوتان مع الالكينات مثل البيوتين بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك بتركيز 98 % او فلوريد الهيدروجين اللامائي .

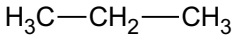




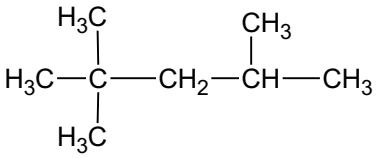
37.5 %



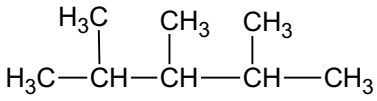
18.5 %



25 %



11 %



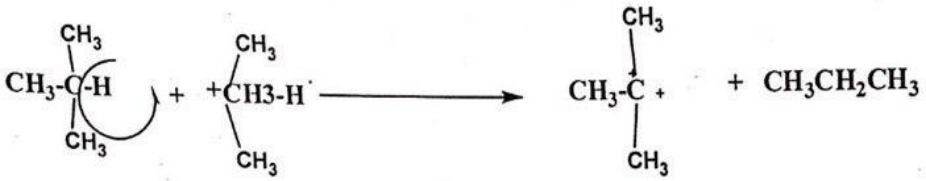
3.5 %

الميكانيكية العامة للعملية:-

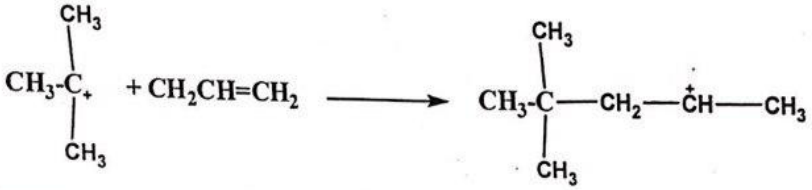
١- تكوين ايون الكاربونيوم بفعل اضافة البروتون من الحامض المستخدم كعامل مساعد الى الالكين :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HF \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 + F^-$$

٢- حذف ايون الهيدريد من الايزوبيوتان بواسطة ايون الكاربونيوم المتكون في الخطوة الاولى :



٣- يهاجم ايون الكاربونيوم للبيوتل الثالثي المتكون من الخطوة السابقة الالكين أي جزيئة البروبين مكون ايون الكاربونيوم اللداي مثيل بنتيل :



٤- يعاني ايون الكاربونيوم المتكون من الخطوة السابقة عملية ترتيب Rearrangement بعدة خطوات :

- هجرة ايون الهيدريد H^- :

- هجرة ايون المثيل CH_3^- :-

- اقتناص ايون الهيدريد من الايزوبنتان من قبل ايون الكاربونيوم للداي مثيل بنتيل لتكوين الناتج النهائي :-