2. التحويل الايزوميري الحفازي Catalytic isomerization :

ان اهم تطبيق لهذه العملية هو تحويل البيوتان الاعتيادي الى الايزوبيوتان المادة الاساسية المستخدمة في عملية الالكلة السابقة الذكر وتجري عملية التحول الايزوميري بواسطة التماس بين البيوتان الاعتيادي و كلوريد الالمنيوم اما في الحالة الغازية عندما يكون كلوريد الالمنيوم بطوره الصلب كالبوكسايت او ان يجري التفاعل في الطور السائل تحت ضغط وذلك عندما يكون كلوريد الالمينوم المستعمل في حالة سائلة و بشكل عامل مساعد معقد وعند درجات حرارية تتراوح بين 80 - 150 م^{o} .

$$C_4H_8 + HCl + AlCl_3 \longrightarrow C_4H_9^+ + AlCl_4^-$$

$$C_4H_9^+ + H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow C_4H_{10} + H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$

$$H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2^+ \longrightarrow H_3C{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}{-}CH_3$$

$$H_3C{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}{-}CH_3 + H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 + H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

3. التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming :

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الطبيعي و النفثا وذلك بزيادة العدد الاكتاني للمشتقات التي لها نفس مدى غليان الكازولين و تستخدم ايضا في الصناعات البتروكيمياوية لانتاج الهيدروكربونات الاروماتية , وتعتبر هذه العملية حاليا من العمليات الاساسية في تصفية النفط حيث يبلغ العدد الاكتاني للنواتج المستحصل عليها بهذه الطريقة اكثر من 90 وتتم هذه العملية عند درجات حرارية مرتفعة تتراوح بين 450 – 550 م^{o} و تحت ضغط 10 - 50 جو و بوجود الهيدروجين .

تجري هذه العملية بتفاعل المواد الاولية في حالتها البخارية بوجود عوامل مساعدة والعوامل المساعدة المستخدمة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية وازالة الهيدروجين ومن اكثر العوامل المساعدة شيوعا هي:-

١- البلاتين المثبت على الالومينا (حيث يعد البلاتين بمثابة الجزء المسؤول عن الهدرجة ، اما الالومينا المعاملة بالكلوريدات والفلوريدات تعتبر بمثابة الجزء الحامضي من العامل المساعد)

٢- المولبيديوم المثبت على الالومينا .

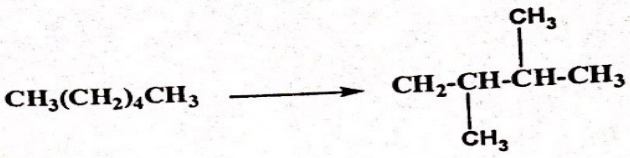
ان اهم خاصية لهذه العوامل المساعدة قدرتها على تكوين التراكيب الحلقية وتمنعها من التفكك ،.

تحدث في هذه العملية العديد من التفاعلات الكيمياوية المعقدة ، واهم هذه التفاعلات المعقدة هي :-

- **الازلة الهيدروجينية للنفثينات :** مثل تحول الهكسان الحلقي الى البنزين

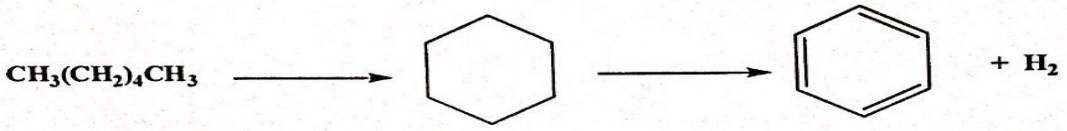
- **الازلة الهيدروجينية المصحوبة بالتحول الايزوميري للنفثينات**

- **التحول الايوميري للبرافينات :**مثل تحول الهكسان الاعتيادي الى داي مثيل بيوتان



- **الازلة الكبريتية المهدرجة :**

- **الازالة الهيدروجينية وتكوين الحلقات من المشتقات البرافينية :** مثل تحول الهكسان الى البنزين



يمكن ان تكون عمليات التحول التركيبي الحفازي (**من النوع المتجدد** (Ultraforming وتتميز بسهولة اعادة تنشيط العامل المساعد وتحدث عند درجة حرارة بين 530-450 درجة منوية وضغط (56)(اما النوع الثاني **نوع غير المتجدد** (Platforming) في هذه العملية يمزج النفثا مع الهيدروجين بكميات محددة ويمرر الى المفاعل الحاوي على العامل المساعد ، يحدث عند درجة حرارة 510-480 درجة منوية وضغط (245)

ان معظم التفاعلات التي تحدث من نوع الازالة الهيدروجينية والتي تحدث عند الضغوط الواطئة للهيدروجين لمنع تكون المواد الكاربونية ذات الاوزان الجزيئية العالية التي تترسب على العامل المساعد وتقلل من فعاليته).

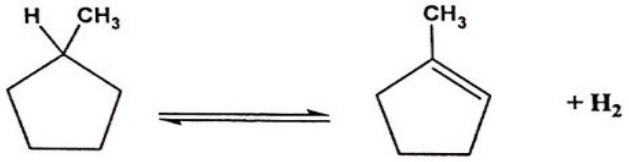
ميكانيكية تفاعلات التحول التركيبي الحفازي

تعتبر دراسة ميكانيكية تفاعلات الطور الغازي بوجود العوامل المساعدة غير المتجانسة من الدراسات الصعبة لكونها تتم على سطح العامل المساعد ، وهناك بعض الميكانيكيات الخاصة بالتفاعلات الي تتم في مثل هذه العمليات الكيمياوية :-

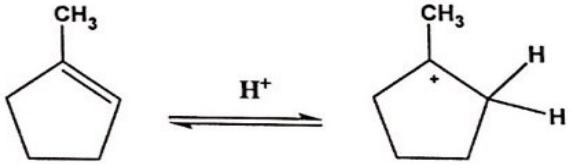
١- التحول الايزميري والازالة الهيدروجينية لمشتقات البنتانات الحلقية :-

يعتقد بأن هذه التفاعلات تشتمل على:

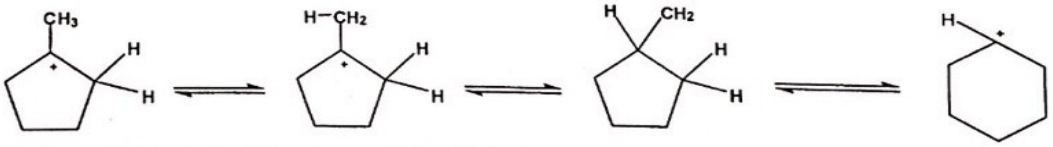
- ازالة الهيدروجين ، ومثال على ذلك مركب البنتان الحلقي يعني تفاعلات الازالة الهيدروجينية وتتم هذه الخطوة عند الجزء العامل الخاص بالهدرجة مكون مثيل بنتين الحلقي كما في المعاملة الاتية :-



- تفاعلات تكوين ايونات الكاربونيوم ، وملخص هذه الخطوة اضافة بروتون لتكون ايون الكاربونيوم عند الجزء الحامضي من العامل المساعد ، وكا موضح في المعادلة الاتية :



- التحول الايزوميري : يعاني ايون الكاربونيوم للمثيل البتيل الحلقي تحول ايزومَيري مكون ايون الكاربونيوم للهكسيل الحلقي ، وكما مبين في المعادلة الاتية :



- تكوين الالكين: يتحول ايون الكاربونيوم للهكسيل الحلقي فقدان بروتون ليتحول الى الهكسين الحلقي ، وكما مبين في المعادلة الاتية :

- عملية الازالة الهيدروجينية : يتعرض الهكسين الحلقي الى عملية الازالة الهيدروجينية مكون البنزين ، وكما موضح في المعادلة الاتية :

٤- عمليات الحل الحراري

يحتوي النفط الخام على مايقارب ١٨% من الكازولين ولهذا تم تصميم طرق وعمليات متنوعة لتحويل كميات اكبر من النفط الخام الى الكازولين .وباستخدام هذه العملية يمكن انتاج النسب القصوى من الكازولين وترافق هذه العملية تكوين نواتج متنوعة منها (الغازات والنفثا ذات الغليان الواطئة والمتوسطة والكازولين) تتضمن تفاعلات الحراري على:-

١- كسر اصرة كاربون- كاربون.
٢- تفاعلات الازالة الهيدروجينية.
٣- البلمرة.
٤- تكوين الحلقات.
٥- تفاعلات الانشطار.

التفاعلات المتضمنة في عمليات الحل الحراري:

تختلف عمليات الحل الحراري حسب طبيعة التيار المغذي ، وتعتبر الالكانات ذات الاوزان الجزيئية العالية من المركبات المهمة ، ولتوضيح ميكانيكية حدوث هذه التفاعلات بالنسبة الى الالكانات لنأخذ الديكان الاعتيادي n-decane كنموذج ، تعتبر تفاعلات الحل الحراري من النوع المتسلسل التي تشمل على ثلاث مراحل منها:

- مرحلة البدء.
- مرحلة التكاثر .
- مرحلة الانتهاء.

٥-عمليات الحل الحراري الحفازي :

الان عمليات الحل الحراري بوجود العوامل المساعدة تنتج كازولين ذات عدد اوكتاني اعلى ، يوجد نوعان من عمليات الحل الحراري الحفازي مستخدمة على النطاق الصناعي وهي العمليات ذات الطبقة المسالة والعمليات ذات الطبقة المتحركة ، ويحدث في عمليات الحراري العديد من التفاعلات مثل:

١- الانشطار
٢- التحول الايزوميري
٣- الالكلة
٤- الازالة الهيدروجينية.

يستخدم في عمليات الحل الحراري الحفازي نوعان من العوامل المساعدة منها:

١- العوامل المساعدة الطبيعية : مثال على هذا النوع هو الطين الطبيعي والذي يتكون عادة من السليكا بنسبة ٨٧% والالومينا ١٢% مع كميات قليلة من المواد الاخرى.
٢- العوامل المساعدة الصناعية : تصنع من مواد نقية ومثال عليه المناخل الجزيئية والتي تكون عبارة زيوليتات متبلورة صناعية لها تراكيب قريبة من سايكات الالومينا التي استبدلت فيها ايونات الصوديومبايونات من المجموعة الثامنة او الفلزات الترابية النادرة .

ويعود تسمية العامل المساعد بالطبقة المسالة لان مزيج مسحوق الامل المساعد وبخار المشتق النفطي يسلكان وكانهما سائل واحد .**من السمات المميزة لهذه العملية :**

١- امكانية تغيير نسب النواتج وخاصة نسب الكازولين.
٢- تكون نسب قليلة من النواتج غير المرغوبة مثل الميثان والايثان والاثيلين .

٦-عملية الحل الهيدروجيني :-

يقصد بالحل الهيدروجيني هي عملية الحل الحراري التي يتواجد فيها الهيدروجين ،العملية معاملة المواد الاولية مع الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية أي عوامل مساعدة تتمتع بصفات الهيدرجة والحل الحراري في ان واحد.

ظروف التشغيل:-

١- تحدث هذه العملية عند درجات حرارية تتروح بين ٣٤٠-٤٢٠ درجة منوية ، وتحت ضغط ٥٦-١٣٥ جو .

٢- العامل المساعد المستخدم يحتوي على جزئين (جزء العمل المساعد المسؤول عن عملية الحل الحراري على سليكات الالومينا أو الزيوليتات) (اما الجزء المؤول عن الهدرجة فيتكون من النيكل او التكستن او البلاتين او البلاديوم).

سمات العملية :-

١- امكانية استخدام مواد اولية ذات مدى غليان مرتفع.
٢- ذات مرونة في السيطرة على نسب المواد الناتجة المتكونة في المزيج .
٣- تستخدم لانتاج الكازولين بنسب عالية .
٤- تستخدم لانتاج مركبات ذات مدى غليان الكيروسين او زيت الغاز .
٥- باهظة التكاليف بسبب الضغوط العالية المستخدمة .
٦- استهلاكها لكميات كبيرة من الهيدروجين .
٧- لاتحتاج الى عملية اعادة تنشيط العمل المساعد وذلك لعدم ترسب الكاربون على سطح العامل المساعد .
٨- تستخدم مفاعلات ذات طبقة ثابتة .
٩- باعثة للحرارة فلهذا تحتاج الى تبريد بدلا من التسخين .

٧-عملية البلمرة الحفازية :-

يمكن تحويل الغازات الناتجة من عملية الحل الحراري والحل الحراري الحفازي والغنية بالاوليفينات الى وقود الكازلين ذات عدد اوكتاني مرتفع .

ظروف التشغيل :-

١- استخدام حامض الفسفوريك كعمل مساعد فوق الفوسفات النحاس او الكادميوم .
٢- تحدث هذه العملية عند درجة حرارة ١٧٥-٢٣٠ درجة مئوية وضغط ٢٨-٨٤ جو

سمات العملية :-

١- تفاعلات باعثة للحرارة.
٢- الكازولين المنتج من هذه العملية والمشتق من اجزء النفط-الحاوية على البروبلين او البيوتلين بعدد الاوكتاني المرتفع الذي يزيد على التسعين.
٣- يستخدم في هذه العملية رابع اثيلات الرصاص الذي يضاف الى الكازولين الناتج من هذه العملية ليصبح عدده الاوكتاني اكثر من مئة .

العوامل المساعدة المستخدمة في عملية تصفية النفط :-

ت	نوع العملية المستخدمة	العوامل المساعدة
١-	الحل الحراري الحفازي	الطين الصناعي ، مناخل جزيئية
٢-	التحول التركيبي الحفازي	البلاتين المستند على الالومنيا
٣-	الحل الهيدروجيني	الاكاسيد الفلزية Co, Mn المستندة على الالومينا
٤-	الالكلة	حامض الكبريتيك ، حامض الهيدروفلوريك
٥-	التحول الايزوميري	كلوريد الالمنيوم
٦-	البلمرة	حامض الفسفوريك على مسند خامل