(١-١)انتاج الغاز الصناعي ومشتقاته البتروكيمياوية:-

تعتبر عمليات معاملة المشتقات النفطية (الالكانات) بالبخار لانتاج الغاز الصناعي او مايعرف بغاز الماء (عبارة عن مزيج من اول اوكسيد الكاربون والهيدروجين) من العمليات المهمة في صناعة الامونيا والكحول المثيلي وكمادة اساسية في صناعة الالديهايدات والمصدر الاساسي لانتاج الهيدروجين في عمليات الهدرجة.

(١-١-١) تنيقة المواد الاولية الاساسية لانتاج الغاز الصناعي :-

تجري عمليات التحويل البخاري للمشتقات النفطية وخاصة الغاز الطبيعي وذلك بأمرار مزيج من الهيدروكربونات وبخار الماء فوق النيكل المنشط كعامل مساعد، ومن الشوائب الموجودة في المشتق النفطي مركبات الكبريت ولهذا يجب ان يكون محتوى الكبريت اقل مايمكن ، ومن الطرق الكيميائية المستخدمة لازالة الكبريت من المشتق النفطي هي عملية التحلية ، وتزداد هذه العملية تعقيدا عند استخدام النفثا كمواد اولية لانها تحتوي على مركبات الكبريت المعقدة التركيب ،ولتنقية الغاز الطبيعي من الكبريت **يتم حسب الخطوات الاتية** :-

١- يمرر الغاز الطبيعي على طبقة من الكاربون المنشط عند درجة الحرارة الاعتيادية لازالة الكبريت، ويشرب الكاربون المنشط بالحديد او النحاس لزيادة فعاليته اتجاه ازالة الكبريت من الغاز الطبيعي ، او يتم زيادة فعاليته بأستخدام الماء المسخن الى درجات حرارية مرتفعة وتحت ضغوط واطئة .
٢- يجب ان تكون درجة حرارة التنشيط اعلى من درجة غليان اعلى المشتقات الكبريت الممدصة والتي تكون عادة بحدود ٢٥٠-٣٠٠ درجة مئوية .

اما عند استخدام النفثا فتتم عادة ازالة مركبات الكبريت بعملية ازالة الكبريت الهيدروجينية وتتم بمزج مول واحد من الهيدروجين مع مول من النفثا ليكون كبريتيد الهيدروجين ، ويتم التخلص من المركب الناتجة بعدة طرق كيميائية ومنها طريقة امينات الايثانول (وتتم العملية بأمتصاص كبريتيد الهيدروجين داخل ابراج الامتصاص حيث يمرر التيار الغازي من اسفل برج الامتصاص وخلال المحلول الاميني ، ويمكن استعادة مركبات الكبريت للاستفادة منها صناعيا من خلال عملية الاكسدة الهوائية او من خلال استخدام بخار الماء المسخن (حيث يتم بتسخين المحلول

المراد معالجته الى درجات حرارية عالية بحدود ١٢٠ درجة مئوية ،ويتم تمرير البخار الناتج الى ابراج التجريد ليقابله تيار من بخار الماء الساخن ، حيث ينفصل غاز كبريتيد الهيدروجين النقي).

ولدينا جدول يحدد عمليات التحلية للمشتقات النفطية والغاز الطبيعي مع عملية التجريد المستخدمة لتنقية مركبات الكبريت :-

ت	عوامل التحلية	التفاعل	نوع عملية التجريد
١	Girbotol	$2RNH_2 + H_2S \rightleftharpoons (RNH_3)S$	التجريد بالبخار
٢	الفوسفات	$K_3PO_4 + H_2S \rightleftharpoons KHS + K_2HPO_4$	التجريد بالبخار
٣	Thylox	$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S \rightleftharpoons Na_4As_2S_6O + H_2O$	الاكسدة بالهواء
٤	الصودا الكاوية	$2NaOH + H_2S \rightleftharpoons Na_2S + 2H_2O$	---------- ---
٥	Alkazid	$RCHNH_2COONa + H_2S \rightleftharpoons RCHNH_2COOH + NaHS$	التجريد بالبخار
٦	اوكسيد الخارصين	$ZnO + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2O$	الاكسدة بالهواء

(١-١-٢) العمليات والمواد الاولية المستخدمة لانتاج الغاز الصناعي :-

تستخدم صناعيا العديد من العمليات والمواد الاولية لانتاج الغاز الصناعي (التركيبي) : الغاز التركيبي هو مزيج من الهيدروجين و اكسيد الكربون ، ينتج بمعاملة الغاز الطبيعي بتيار بخار الماء . تجري عملية التحويل البخاري Steam Reforming للغاز الطبيعي بوجود العامل المساعد (النيكل) . تبدأ العملية بتنقية الغاز الطبيعي من مركبات الكبريـــــت (تحلية الغاز) بامرار الغاز على الكربون المنشط .

، والتي يمكن تلخيصها في نوعين رئيسيين من العمليات وهي:-

١- **عملية التحويل البخاري** :- تعتبر عملية انتاج من التحويل البخاري للغاز الطبيعي ، كالميثان والبروبان ، والنفثا من الطرق المألوفة صناعيا حيث تجري هذه العملية على مرحلتين :-

- مرحلة التحويل الاولي Primary reforming ومرحلة التحويل الثانوي Secondary Reforming اللتين تحدثان بوجود عوامل مساعدة ، حيث تجري سلسلة من التفاعلات وكمايأتي:-

1- $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$

2- $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

3- $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$

4- $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$

5- $CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$

يخلط الميثان مع بخار الماء و يمرر في فرن اعادة التشكيل بوجود العامل المساعد و ظروف تشغيلية تختلف حسب اسلوب المنتجين و نسب مكونات مزيج الغاز المطلوب حيث تختلف النسب حسب درجات الحرارة و الضغط المسلط ثم يعرض الى تبريد مفاجئ للتثبيت . وعادة ما يكون الغاز بنسبة ٣ حجوم هيدروجين : ١ حجم اول اكسيد الكربون .

ولقد طورت العديد من العوامل المساعدة المستخدمة في عمليات التحويل البخاري لانتاج الغاز الصناعي حيث تختلق باختلاف المواد الاولية المستخدمة، فعند استخدام النفثا كمادة اولية تختار عادة عوامل مساعدة تقلل من ترسب الكاربون ، ومن الصفات الاساسية للعوامل المساعدة المطورة حديثا احتواءاها على كاربونات البوتاسيوم التي تعمل على معادلة حموضة مسند العامل المساعد مقللة بذلك من تفاعلات الحل الحراري الحفازي للمواد الاولية **، ومن العوامل المساعدة المستخدمة في عمليات التحويل البخاري للميثان والنفثا** :-

- اوكسيد النيكل – يحضر بمزج مسحوق اوكسيد النيكل مع الالومنيا والاسمنت المتكون من الومينات الكالسيوم ومن ثم يتم تحويل المزيج الى الشكل المطلوب بهيئة حلقات .
- اوكسيد الكالسيوم
- اوكسيد الالمنيوم
- اوكسيد المغنسيوم
- ثاني اوكسيد السليكون

٢- الاحتراق الجزئي والاكسدة الجزئية :-

في هذه العملية يتم حرق المشتق النفطي كالغاز الطبيعي أو بخار النفثا مع نسب محددة من الاوكسجين أو الهواء الجوي تكفي للاحتراق الجزئي للمشتق النفطي ، ومن التفاعلات المتوقعة الحدوثة في هذه العملية :-

$$1- \quad CH_4 + 1/2\,O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$2- \quad CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO + 2H_2O$$

$$3- \quad CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 3H_2$$

$$4- \quad CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2O$$

ان التسخين المسبق للغاز الطبيعي والاوكسجين المستخدمين في العملية يقلل من الحاجة الى الاوكسجين والغاز الطبيعي لان جزء من الغاز الطبيعي يجب حرقه الى ثنائي اوكسيد الكاربون لغرض رفع درجة حرارة النواتج الى الدرجة الحرارية المطلوبة .حيث ان تفاعل الاحتراق الجزئي ليس شديد الانبعاث للحرارة الى درجة تكفي لوحدها لرفع الحرارة الى الدرجة المطلوبة .

عند استخدام النفط الخام يجب الاهتمام بازالة مركبات الكبريت والمواد الاخرى المكونة للرماد لان هذه المواد تسبب تلف السطوح الكاسرة Refractory للمفاعل .اضافة الى ذلك فان الاحتراق الجزئي للنفط الخام او زيوت الوقود يؤدي الى تكوين نسبة اكبر من المخلفات الكاربونية على سطح العامل المساعد وتقلل بذلك فعاليته.

(١-١-٣) <u>انتاج الغاز الصناعي لاستخدامه في صناعة الامونيا:-</u>

انتاج الامونيا

يعتبر انتاج الامونيا من العمليات المهمة و الواسعة الانتشار في الوقت الحاضر لارتباطها بتصنيع الاسمدة وحامض النتريك و غيرها من المواد . تُنتج الامونيا من مزيج الهيدروجين و النتروجين في الطور الغازي في ظروف تشغيلية مسيطر عليها باحكام من الحرارة و الضغط

$$3H_2 + N_2 \longrightarrow 2NH_3$$

بما ان الحجوم المتفاعلة هي ثلاث حجوم من الهيدروجين مقابل حجم واحد من النتروجين لانتاج الامونيا ، وتم دراسة افضل الظروف المثالية و انفعها اقتصاديا و المتمثلة بتمشية التفاعل تحت ضغط 300 جو و درجة حرارة 475 م° بوجود العامل المساعد المشترك (3 % اوكسيد الالمينوم + 1 % اوكسيد البوتاسيوم) و يعرض المنتج الى تبريد مفاجئ (20 م°) تعطي افضل النتائج مع زيادة الحصيلة الى 85 % و الاستفادة من حرارة التفاعل في تسخين التيارات المغذية لبداية التفاعل .

في وحدات انتاج الامونيا الحديثة احادية المرحلة يتم التحويل البخاري للغاز الطبيعي بمرحلتين :-

- تجري الخطوة الاولى في مفاعل التحويل الاولي حيث يتم عملية تسخينه بحرق الغاز الطبيعي في الفرن وتحتاج الى درجة حرارة عالية حوال ٣٥٠٠٠ وحدة حرارية بريطانية ، وتبلغ نسبة التحويل لهذه العملية ٦٠-٦٥% من الميثان الداخل الى المفاعل . ويتم في مفاعل التحويل الاولي يتم ادخال النتروجين الى المفاعل وذلك بمزج الهواء مع المزيج الغازي الخارج من مفاعل التحويل الاولي الحاوي على العوامل المساعدة الخاصة بتفاعل التحويل حيث تبلغ درجة الحرارة عند المزج ١٢٥٠ درجة مئوية بسبب التفاعلات السريعة مع الاوكسجين الموجود في الهواء .
- ان العوامل المساعدة المستخدمة في مفاعلات التحويل بالبخار شديدة التسمم بالكبريت لذلك يجب تنقية المواد الاولية من مركبات الكبريت وتتم بعدة طرق منها:
  - ❖ امتصاصها بواسطة الفحم الحيواني المنشط
  - ❖ امرارها خلال اوكسيد الخارصين عند درجة حرارة تتروح بين ٤٠٠-٣٥٠ درجة مئوية
  - ❖ ازالة الكبريت من النفثا او البترول الخام بواسطة الازالة الهيدروجينية والتيي تتضمن معاملة النفثا مع الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة مثل مولبيدات الكوبلت او اوكسيد الخارصين كعامل مساعد عند درجة حرارة ٣٧٠ درجة مئوية لتتحلل مركبات الكبريت الى كبريتيد الهيدروجين الذي يمتص بواسطة اوكسيد الخارصين .

ان نسبة البخار الى الهيدركربون في المزيج تحددها ضرورة عدم تكوين الكاربون وترسبه على سطح العامل المساعد فكلما ازدادت نسبة البخار في المزيج قل ترسب الكاربون وذلك بتقليل تركيز اول اوكسيد الكاربون من خلال التفاعل الاتي :-

$$H_2O + C \rightleftharpoons CO + H_2$$

وتتكون النواتج التي تخرج من مفاعل التحويل الاولي من بخار الماء واول اوكسيد الكاربون والهيدروجين وجزء من الميثان غير المتفاعل وثاني اوكسيد الكاربون ، يمرر هذا المزيج خلال مفاعل التحويل الثانوي الذي يتألف من مفاعل اديباتي والذي يحتوي على طبقة ثابتة منفردة من العامل المساعد وتتم في هذه المرحلة (بمزج الخليط الناتج من المرحلة الاولى مع كمية محددة من الهواء) بحيث تكون نسبة الهيدروجين :النتروجين في الناتج النهائي (٣:١) ويستفاد من هذه المرحلة بصورة رئيسية لاحراق الجزء المتبقي من الميثان) العامل المساعد المستخدم في هذه المرحلة هو النيكل ، لانه يقاوم الدرجات الحرارة العالية المستخدمة في مفاعل التحويل الثانوي . تبرد الغازات بعد خروجها من المفاعل الثانوي الى حوالي ٣٥٠ درجة مئوية ومن ثم تمرر الغازات الى محولات الانتقال لتحويل اول اوكسيد الكاربون الى ثاني اوكسيد الكاربون والهيدروجين . وحسب الخطوات الاتية :-