وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية التربية

قسم الكيمياء

التلوث النفطي وطرق مكافحته

بحث مقدم الى

رئاسة قسم الكيمياء كلية التربية جامعة القادسية

هو جزء من متطلبات نيل درجة بكالوريوس في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

كرار موسى شمخي

باشراف الاستاذ الفاضل

رافد قيس

١٤٣٨هـ ٢٠١٧م

الخلاصة:

ان البترول يتكون من خليط معقد من الغازات ، والسوائل،والمواد الصلبة الهيدروكوربونية ومشتقاتها الكبريتية والنايتروجينية والاوكسجينية وكذلك القليل من المعادن الذائبة كالاملاح العضوية او المركبات المعقدة والاملاح الغير عضوية الذائبة في المعلقات المائية وماء التكوين المصاحب للبترول اثاء استخراجه ونقله لمصافي البترول وتختلف نسبة المكونات الهيدروكاربونية وغير الهيدروكاربونية باختلاف مصادر انتاج البترول

وظروف تكوينه وارتحله وتجمعه في المكامن البترولية ذات خواص تركيبية والمونات المعدنية المختلفة وكذلك تختلف الخواص الطبيعية والكيميائية للخامات البترولية وحسب اختلاف الوزن الجزيئي والشكل التركيبي للمحتويات الهيدروكاربونية والاستفادة القصوى من هذا الخليط الهيدروكاربوني الذي يتراوح مدى غلياته بين ١٦٠م الى ٨٠٠ م يجب ان يخضع لعمليات متتابعة لفصل منتوجات بترولية ذات مدى غليان محدود نسبيا من ٥٠ م الى ٢٠٠ م تقريبا يتميز بصفات طبيعية وكيمياوية وفي اوائل القرن العشرين كان الغرض الاساسي من تكرير البترول وهو الحصول على الكيروسين لاستخدامه في الانارة وانتاج الطاقة الحرارية للتسخين والتدفئة والاستخدامات المنزلية ،

بمضي الوقت وتطور وسائل النقل والطيران التي تستخدم الالات الاحتراق الداخلي والنفاث اصبح من الازم تطوير صناعات التكرير لتونمم احتياجات وسائل النقل الى المنتوجات البترولية ذات مواصفات قياسية متناهية الدقة وذات جودة عالية وحسن الاداء عند ظروف التشغيل المختلفة

وبتطور تقنية الصناعة البترولية في القرن العشرين،انشئت معامل التكرير المتكاملة التي تستطيع استقبال نوعيات مختلفة من الخامات البترولية واستيعابها مهما تنوعت مصادر انتاجها ومهما اختلفت في صفاتها الطبيعية والكيميائية ومكوناتها الهيدروكاربونية ومهما اختلط بها من شوائب كمعلقات مائية واملاح غير عضوية ورواسب وغازات هيدروكاربونية وغير كاربونية

ثم تقوم المصافي بتحليل الزيت الخام وتصنيفه وتقييمه معلميا ووضع خطة تكرير متكاملة لمعالجته اوليا لفصل الغازات والماء والاملاح والشوائب غيرالمرغوب فيها والمعوقة لعمليات التكرير المختلفة ثم تتم عملية الفصل الرئيسية باستخدام التجزئة الحرارية عند الضغط الجوي والمخلخل وضبط مدى غليان المنتجات البترولية المختلفة ثم ياتي دور دور معلجة المنتجات

البترولية لتحسين مواصفاتها اما بطرق التكرير الطبيعية او الكيميائية واذا لم تتوفر المنتجات البترولية من ناحية الكم او النوع ياتي دور العمليات التحويلية من بناء وبلمرة ،وتكسير واعادة

تشكيل لاستيفاء حاجة الاسواق المحلية والعالمية من المنتجات البترولية كما وكيفا، وبالاضافة الى ذلك تتوافر في معامل التكرير المتكاملة اجهزة تصنيع البتروكيمياويات الاولية والوسطية

والنهائية وبالاضافة الى اجهزة التقطير والتكرير والتصنيع المختلفة يجب ان تتوافر لمعامل التكرير المتكاملة اجهزة معاونة مثل محطات القوى الكهربائية التي تمكنها من الاستغناء عن شبكات القوى المحلية وصهاريج تخزين لاستيعاب كميات كبيرة من الزيت الخام والمنتجات البترولية واجهزة معالجة الماء وانتاج البخار وكذلك اجهزة معالجة المخلفات للمحافظة على البيئة ولابد ان تقام مصافي البترول على مواقع جغرافية تتميز بقربها من الانهار والبحار

المفتوحة حتى يتسنى لها الحصول على مصادر مياه عذبة بتكاليف زهيدة لانتاج البخار والتبريد وكذلك استقبال سفن نقل البترول الضخمة وعابرات المحيطات واصبح من المالوف ظهور مصافي البترول العملاقة بابراجها العالية المميزة وشعلاتها المضاءة ليل ونهار بالقرب من الموانئ العالميه

المقدمة

المقدمة:

البترول(زيت-الصخر) ذو انتشار واسع بهيئة غاز او سائل او شبه صلب ويطلق عليه عموما بالعربية مصطلح النفط . كيميائيا النفط الخام عبارة عن خليط معقد من الهيدروكاربونات مع كميات قليلة من النيتروجين والاوكسجين و الكبريت. منذ بدا التاريخ المكتوب للبشرية ولحد الان لعب النفط دورا في التطور الحضاري، وقد لوحظ علاقة وطيدة بين البترول و نشوء الحضارات الاولى ولا سيما في العراق فقد وجد شواهد في المواقع الأثرية في طلاء الأسس للأبنية منعا لتسرب الماء في بقايا مدينة بابل كما هنالك شواهد على القيام بالبحث والتنقيب عن النفط في حوض الفرات ٦٠٠٠ سنة قبل الميلاد باستخدام طرائق بدائية. النفط في العراق يوجد بأشكال عدة ، النز السطحي وهو موجودة في اماكن عدة من العراق ومن اشهر هذه المناطق هيت غرب العراق، حيث توجد العديد من العيون المنبثقة على السطح و المرتبطة بفالق الفرات و أبو جير تضخ الماء والقير بهيئة مواد عالقة ومع مضي الوقت تجمعت العديد من البحيرات القيرية حولها كما في عيون العواصل و الجبهة وابو جير. وفي شمال العراق هنالك العديد من الشواهد السطحية التي تؤكد وجود خزانات نفطية في باطن الارض من اهمها النار الازليثة في كركوك والتي ذكرت في كثير من الاسفار القديمة، كما يوجد مواد قيرية متسربة على سطح الأرض في منطقة القيارة جنوب الموصل، تجدر الاشارة الى وجود النز السطحي الغازي في منطقة نهران عمر حوالي ٣٠كم شمال البصرة جلب انتباه المستكشفين الرواد و ادي الى اكتشاف حقل نهر عمر عام ١٩٤٩.أن وجود الشواهد السطحية الدالة على وجود البترول و اكتشافه في البلدان المجاورة للعراق شجع شركات النفط الانكليزية لتنفيذ عمليات البحث والتنقيب عن النفط باستخدام الطرائق الجيوفيزيائية بعد انتهاء الحرب العالمية الاولى، وبعد عدة سنوات اثمرت هذه العمليات عن اكتشاف العديد من الحقول بواسطة شركة نفط البصرة من اهمها حقول الزبير و الرميلة و اللحيس و الرطاوي و نهران عمر و الصبة والطوبة و مجنون ضمن حدود محافظة البصرة ، والعديد من الحقول الاخري جنوبي العراق كالناصرية والعمارة وابو غرب والفكه و نور و

النجف و الكفل و غيرها. و يلاحظ التوزيع الجغرافي الواسع للحقول ويعتقد أن هذا يعـزى إلـى تغير أو زحف اتجاه محور حوض الترسيب خلال العصور الجيولوجية المتعاقبة، وهنا لا بد مـن التذكير بان اول بئر نفطي حفر في العراق قامت به شركة النفط التركية حيث بـدأ الحفـر عـام ١٩٠٢ و انتهى عام ١٩٠٥ وبعمق كلي ٧٠٥ متر في تكوين الفتحة حفر في حقل بطمة شـمالي العراق. تعد منطقة الشرق الاوسط و بضمنها العراق من اغني مناطق العالم بالنفط، حيث يوجـد اكبر مخزون نفطي بالعالم، وتعزى غزارة انتاج النفط جنوبي اتلعراق الى العوامل الاتية : السمك العالي للمكامن النفطية ذات المسامية و النفاذية الجيدة، و جود الـصخور المـصدرية المولـدة لليهدروكاربونات، وجود حوض جيوسنكلايني كبير ساعد على ترسيب العمود الطباقي و بـسمك كبير والذي حافظ على المواد اليهدروكاربونية المتولدة من الفقدان، و وجود التركيب الجيولوجية الواسعة والؤهلة لاستيعاب كميات ضخمة من البيهدروكاربونات فضلا عن وجود المصائد النفطية التركيبية والطباقية المناسبة لتجمع و وقف هجرة النفط جحانبيا و عموديا. توجد ثـلاث مكـامن نفطية رئيسة في حقول البصرة وهي من الاعلى الى الاسفل تكوين الفتحة (المايوسين الأوسط) ويمثل العطاء الاول يمثل تكويني المشرف والزبير المكامن النفطية الاكثر عطاء ولا سـيما فـي حقلي الزبير و الرميلة، ويعزي ذلك الى تماثل اصل هذين الحقلين و كونهما ناتجين من صـخور مصدرية مولدة للهيدروكاربونات واحدة وهي اما تكـوين الـساركلو (الجوراسـي الاوسـط) او المركمير

مكونات النفط:- Nature of petroleum:

يعتبر النفط مزيج معقد التركيب يختلف في تركيبه الكيمياني ويتباين في اللون من البني المخضر الفاتح الى اللون الاسود. وكذلك في اللزوجة فالنفط الخام يكون ذو لون غامق ولزوجة واطئة ويحتوي نسب مرتفعة من المواد الغازية والصلبة. ومن اهم مكوناته:-

اولاً: مركبات برافينية:- لها صيغة عامة هي (C_nH_{2n+2}) تقسم اعتمادا على الوزن الجزيئي والتركيب الكيمياوي الى:-

أ- مستقيمة.

ب- متفرعة تصل نسبتها بالنفط الى ٤٠-٧٥%.

كما تقسم المركبات البرافينية اعتمادا على الخواص الفيزيائية الى:-

أ- غازية تبدأ بالميثان وتنتهي بالبنتان.

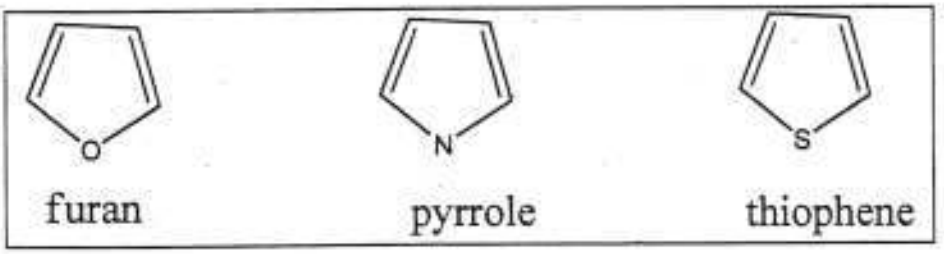
ب- سائلة تبدأ بالهكسان وتنتهي بالاوكتاديكان C_{18} .

ج- صلبة تبدأ بالنونـاديكان C_{19}.

ثانياً: النفثينات:- هي مركبات حلقية برافينية مشبعة لها صيغة عامة هي (C_nH_{2n}) تبدأ بالسايكلو بنتان (البنتان الحلقي) ومشتقاته تتراوح نسبتها في النفط بصورة عامة ٢٠-٥٠%

ثالثاً: المركبات الاروماتية :- تبدأ بالبنزين ومشتقاته تكون نسب المركبات الاروماتية الصغيرة او الواطئة الوزن عالية النسبة وهنالك مركبات اروماتية و ألفاتية (نفثينات) في نفس الوقت.

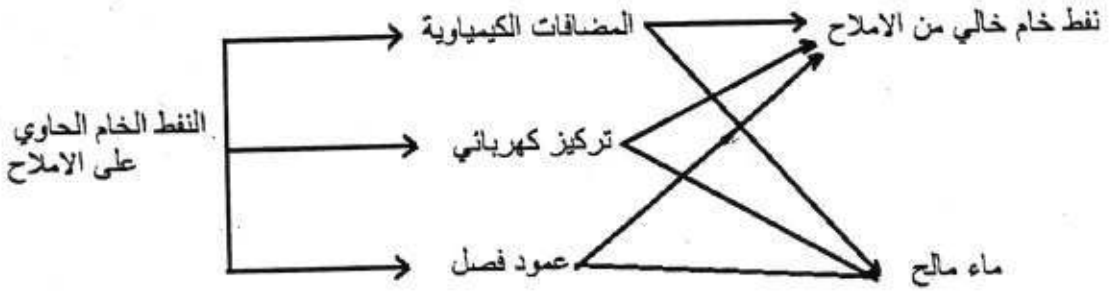
رابعاً: المركبات الحلقية غير المتجانسة:- مثل الثايوفين والبايرول والفيوران



حيث تكمن اهمية النفط على نسبة الكبريت الموجودة فكلما زادت اصبح النفط رديء وذلك لان الكبريت يعمل على تسمم العوامل المساعدة المستخدمة في العمليات التي تجري للحصول على المشتقات حيث تبلغ نسبة الكبريت الى حوالي ٦-٢٢%

• طرق معالجة (اعداد) النفط الخام :-

النفط الخام عادة ممزوج مع كمية من الماء الحاوي على أملاح مختلفة وخاصة الكلوريدات التي تؤدي الى تعرض المواد البنائية للانابيب (الفرن، عمود التقطير) الى التاكل بسبب ايون الكلوريد وخاصة HCl الذي يتكون نتيجة الظروف المحيطة بالتفاعل. لذلك يجب ازالة هذه الاملاح بدرجة كفؤة قبل البدء بعملية التقطير وتوجد ثلاث طرق اساسية لتحقيق ذلك.

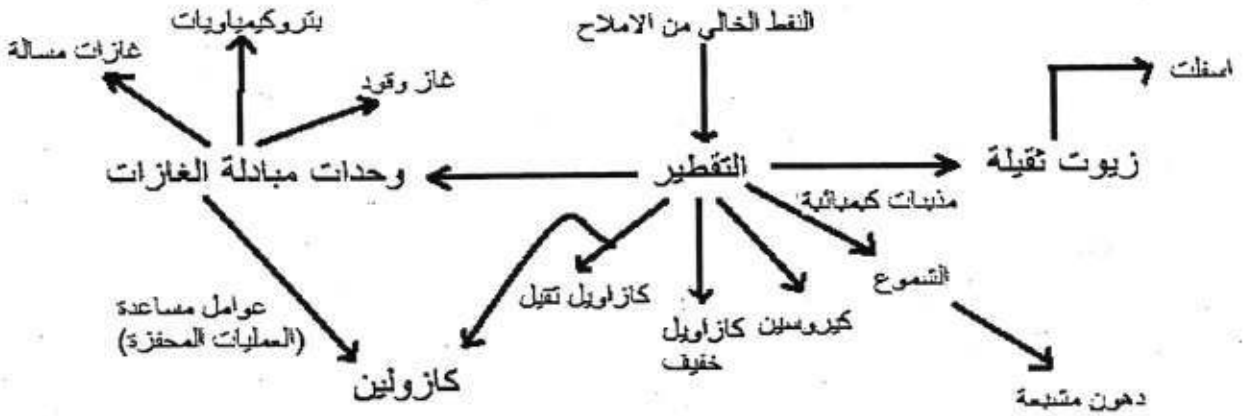


تصفية النفط :-

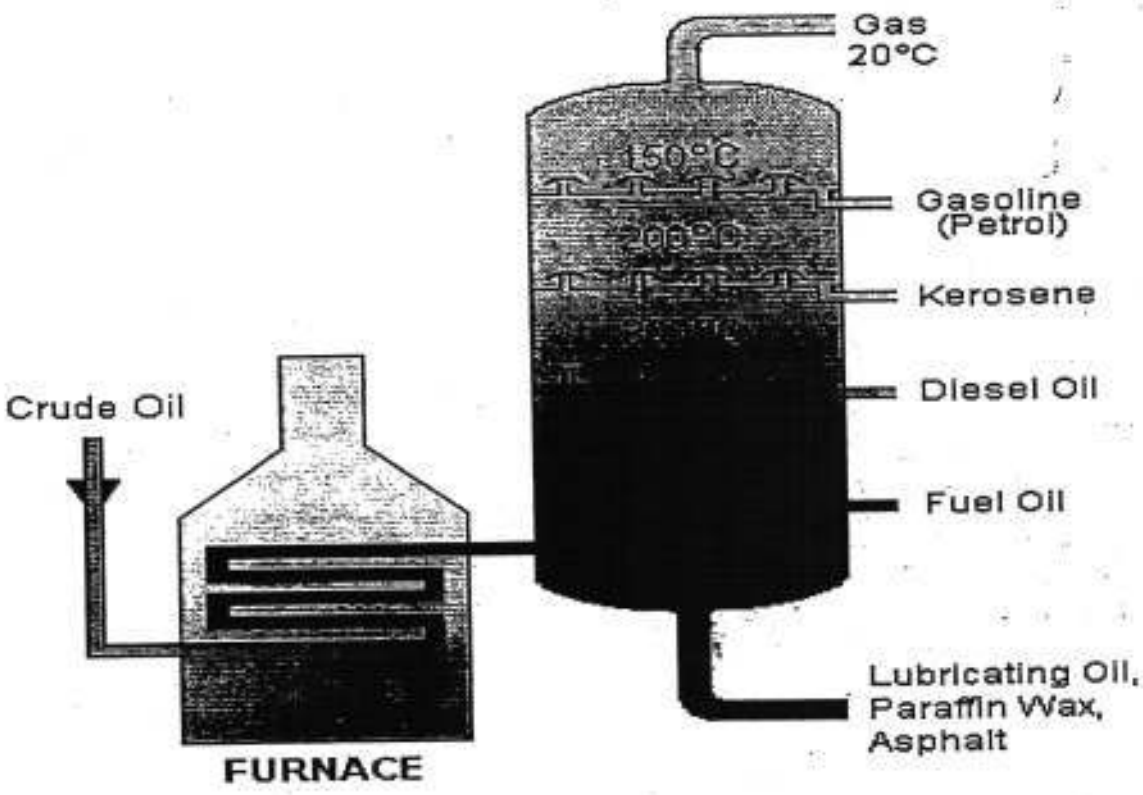
يقصد بعملية تصفية البترول هو:-

لاقتران بين العمليات الفيزيائية والكيميائية والتي بواسطتها يتم تحويل النفط الخام الى انواع مختلفة من المشتقات النفطية ذات الاستخدامات الوقودية او الاستخدامات الصناعية الاخرى كما في المخطط التالي.

أن تكرير النفط هو سلسلة من الخطوات المعقدة احياناً والتي بواسطتها يتحول النفط الخام الاصلي الى منتجات بمواصفات مرغوب بها وبمردود اقتصادي جيد.



حيث ان المواد الثقيلة تكون في قعر العمود وتسمى بالخام المخلص (Reduced crude) وتؤخذ هذه المواد وباستخدام بخار الماء يمكن الحصول على دهون الزيت وتجري العمليات تحت تأثير ضغط مخلخل لمنع تكسر الجزيئات حيث ان درجة الحرارة اكثر من ٣٥٠ درجة منوية تؤدي الى تكسر الاواصر في هذه المركبات.


Gas
20°C
150°C
Gasoline
(Petrol)
Kerosene
Diesel Oil
Fuel Oil
Crude Oil
Lubricating Oil,
Paraffin Wax,
Asphalt
FURNACE

اسم المشتق	الفائدة
١- الوقود الغازي	لاجهزة وغايات معينة
٢- البروبان	تحضير غازات النفط المسالة ومنها اسطوانات الغازالتجارية
٣- البيوتان	لتزيد قابلية التطاير للكازولين حيث تضاف بنسب معينة اليه في الاجواء الباردة وذلك ليساعد على اشتعال الوقود في المكائن في الظروف الباردة.
٤- النفثا الخفيفة الكازولين (Light gasoline)	من مكونات الكازولين الاساسية ويدخل في تحضير بنزين السيارات.
٥- النفثا الثقيلة (Heavy naphtha)	مادة اساسية لتحضير الكازولين بعد اجراء عمليات تكرير عليها ويمكن استعمالها كوقود في الطائرات بعد مزجها بالنفثا الحقيقية
٦- الكازولين (Gasoline)	وقود اساسي للسيارات
٧- الكيروسين (Kerosene)	وقود اساسي في استخدامات الحياة اليومية
٨- زيت الغاز الحقيقي (Light gas oil)	وقود للسيارات ومكائن الديزل
٩- زيت الغاز الفراغي (Distillate)	مادة اولية لعملية التكسير بوجود العوامل المساعدة
١٠- المخلفات الثقيلة (Residue)	وقود صناعي وتحضير اسفلت التبليط

من الجدول اعلاه نلاحظ ان بالامكان الحصول على مشتقات مختلفة تؤخذ من رأس العمود وانتهاءً بالمواد غير المتطايرة الثقيلة جداً.

المعالجه والتنقيه:

تهدف عمليات المعالجه لأزالة الشوائب غير المرغوب فيها في المنتجات البترولیه او تحويلها . فمن المعروف أن زيت البترول الخام يحتوي على بعض الشوائب تتراوح نسبتها بين ١-٤ % وفقا لنوع الخام ومصدره ، وتتكون هذه الشوائب عادة" من المركبات الكبريتيه والازوتيه والاوكسجيتيه.

١- ازالة كبريتيد الهيدروجين :

الغازات والمقطرات الخفيفه "الغازات البترولیه والمساله والبنزين والكيروسين " غالبا ما تحتوي على كبريتيد الهيدروجين وهو موجود اساساً في النفط الخام او تكون من تحلل المركبات الكبريتيه خلال العمليات المختلفه . وهو غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهه وكذلك تحوله بسهوله الى كبريت مما يسبب تأكل في الالات والمعدات وهناك طريقتان لازالة H2Sحسب نسبته .

أ- اذا كانت النسبه ضئيله يستخدم محلول هيدروكسيد الصوديوم .

$$2NaoH + H2S \rightarrow Na2S+2H2S$$

ب-اما اذا كانت النسبه عاليه فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز كبريتيد الهايدروجين ، وبعد ذلك السائل مرة اخرى بعد التخلص من الغاز ويوجد لذلك طريقتان تقليديتان

1- طريقة شل فوسفات،وفيما يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

$$K3PO_4 + H2S \rightarrow K2HPO4 + KHS$$

فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

٢- اما الطريقه الثانيه فتتم باستخدام الامينات العضويه مثل احادي الايثانول امين او ثنائي الايثانول امين

$$NH2CH2CH2OH + H2S \rightarrow CH2CH2OHNH3HS$$

$$NH(CH2CH2OH)2 + H2S \rightarrow (CH2CH2OH)2NH2HS$$

٣- ازالة مركبات المركبتان:

المركبتانات الموجوده في المنتجات البترولیه غیر مرغوب فیها نظرا لرائحتها الکریهه فتعالج هذه المنتجات بالتخلص منها او تحویلها الی مرکبات اقل ضررا او مقبوله

والمرکبتانات الموجوده في المنتجات التي تغلي حتی اقل من ١٠٠ م یمکن التخلص منها بالمعالجه بواسطة محلول هیدروکسید الصودیوم التي تکون مرکبات مذابه في هیدروکسید الصودیوم.

$$RSH + NaOH \longrightarrow RSNA + H2O$$

اما المرکبتانات الثقیله الموجوده في المقطرات العالیه التي تغلي اعلی من ١٠٠ م فهي لا تذوب في هیدروکسید الصودیوم.

عملیة التحلیه "SWEETENING : طریقة

DOCTORTREATMENT

$$2NAOH + Pb(Litharge) \longrightarrow Na2PbO_2 + H2O$$

بلومبات الصودیوم اکسید الرصاص

$$RSH + Na2PbO2 \longrightarrow 2NaOH + Pb(SR)2$$

مرکبتاید الرصاص

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

ثنائي الکبریتید الذائب راسب کمیه محسوبه

تحول فیها المرکبتانات الضارة الی ثنائي الکبریتید الاقل ضررا او المقبولة والمسموح بوجودها في المنتجات . فبا لرغم من ان الکبریت لم تتم ازالته الا ان المنتج خضع لعملیة تحلیة بتحویل المرکبتان الی ثنائي الکبریتید وذلك باستخدام محلول هیدروکسید الصودیوم مع اکسید الرصاص وباضافة کمیة محسوبة بعنایة من الکبریت .

٣.التنقیة بالهیدروجین :

تطورت في السنوات الاخیرة عملیة تنقیة المنتجات البترولیة بواسطة الهیدروجین تطور کبیر ، وذلك مع توافر غاز الهیدروجین بوصفه منتج ثانوي

رخيص ناتج من عمليات الاصلاح الحفري حيث ان الغاز الناتج من هذه العمليات يحتوي على ٨٠% هيدروجين والمالجة تتم في وجود الهيدروجين وتنقسم العمليات المستخدم فيها الهيدروجين الى التكسير بالهيدروجين والتنقية بالهيدروجين وكذلك ازلة الشوائب المعدنية الموجود في الزيت ،كما يتم تشبع الاوليفيات ، مما يؤدي الى ثبات المنتجات

ا.الهدرجة مع ازالة الكبريت :

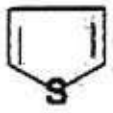
_للمركبتانات

$$RSH + H2 \text{ -----} \rightarrow RH + H2S$$

_للكبريتيد

$$R2S + 2H2 \text{ ------} \rightarrow 2RH + H2S$$

_ للثيوفين



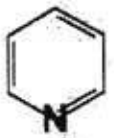
$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

ب. الهدرجة مع ازالة النتدروجين

_للبيرول

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

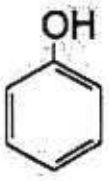
_للبريدين



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

ج-الهدرجة مع الاوكسجين

_للفينول



$$+ H_2 \longrightarrow$$

$$+ H_2O$$

_لفوق الاكاسيد

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

د-الهدرجة مع ازالة الهالوجين

_للكلوريد

$$RCl + H_2 \longrightarrow RH + HCl$$

و -تشبيع الاوليفينات

$$C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_2H_{12}$$

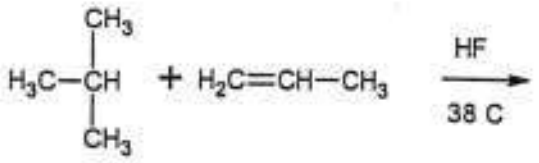
بنتين　　بنتان

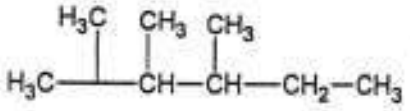
العمليات الكيميائية في تصفية النفط

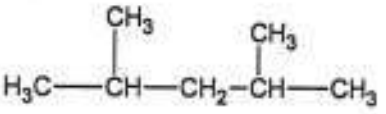
ان نسب المشتقات الوقودية المستحصل عليها من عمليات تقطير النفط الخام تعتمد بالدرجة الاولى على نوع النفط الخام المستخدم وعلى الكميات المنتجة من بعض هذه المشتقات وان العمليات الكيمياوية تتطلب المزيد من الاجراءات لمواكبة السوق ومن اهم هذه العمليات :

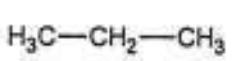
١- الالكلة الحفازية Catalytic alkylation

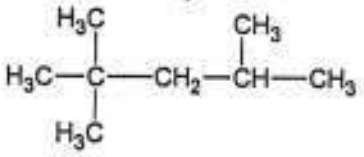
تعتبر عملية الالكلة بوجود العوامل المساعدة طريقة مهمة لإنتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد اكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية . وتتضمن هذه الطريقة تفاعل الايزوبيوتان مع الالكينات مثل البيوتين بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك بتركيز ٩٨% او فلوريد الهيدروجين اللاماني .

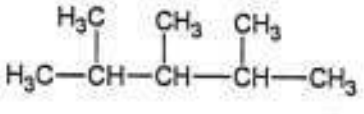



37.5 %


18.5 %

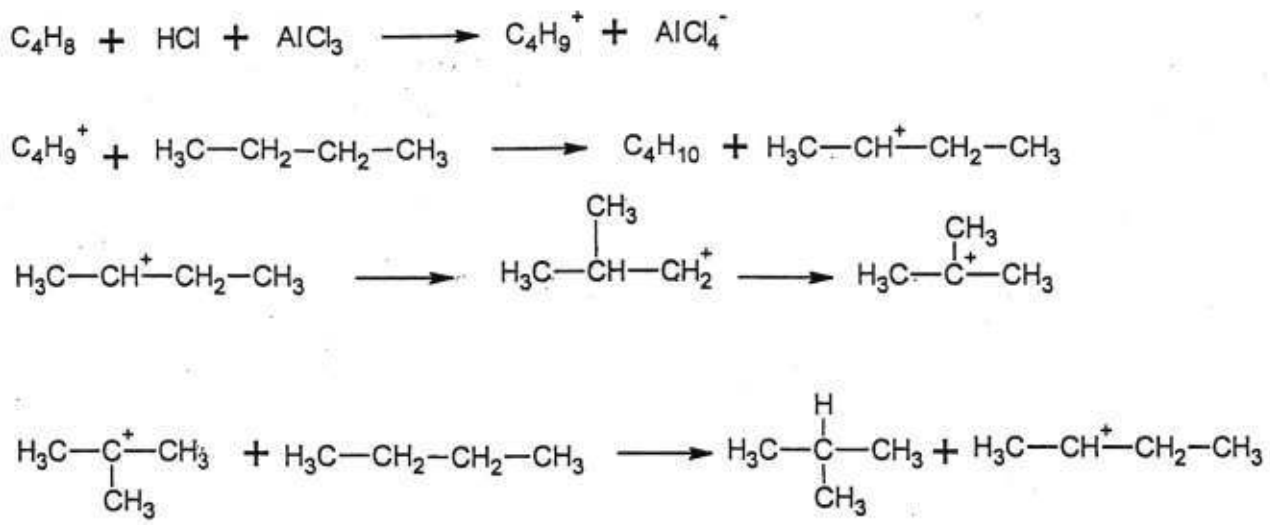

25 %


11 %


3.5 %

٢- 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 التحويل الايزومرية 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 الالمنيوم المستعمل في حالة سائلة وبشكل عامل مساعد معقد وعند درجات حرارة تتراوح بين ٨٠-١٥٠ م°.



٣- التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الطبيعي والنفثا وذلك بزيادة العدد الاكتاني للمشتقات التي لها نفس مدى غليان الكازولين وتستخدم ايضا في الصناعات البتروكيمياوية لإنتاج الهيدروكربونات الاروماتية ، وتعتبر هذه العملية حاليا من العمليات الاساسية في تصفية النفط حيث يبلغ العدد الاكتاني للنواتج المستحصل عليها بهذه الطريقة اكثر من ٩٠ وتتم هذه العملية عند درجات حرارية مرتفعة تتراوح بين ٤٥٠-٥٥٠ م° وتحت ضغط ١٠-٥٠ جو وبوجود الهيدروجين.

المراجع والمصادر :

١.النشرة الشهرية لمنظمة الاقطار العربية المصدرة للبترول (اوبك اكتوبر ١٩٩٩)

٢.الصناعات اللاحقة والبحث والتطوير ، الناشر:منظمة الاقطار العربية المصدرة للبترول ،دولة الكويت ، ١٩٩٨ ، وقائع مؤتمر الطاقة العربية السادس بدمشق الجمهورية العربية السورية ١٠-١٣ مايو ١٩٩٨ المجلد الرابع .

٣. دكتور مهندس حمدي البمبي ، البترول بين النظرية والتطبيق ، دار المعارف ، مصر ، ١٩٩٦ .

٤.الاستاذ الدكتور محمود محمد العمري ،النفط والصناعة البترولية ، الجزء الاول ،كيمياء وتجزئة ،جامعة أم القرى ، كلية العلوم التطبيقية – قسم الكيمياء ، ١٩٩٠ .

٥.الاستاذ الدكتور محمد محمود السكري ،تقرير عن العمليات الصناعية البترولية ، معهد بحوث البترول ١٩٩٨.

٦.ل. ايفانوف ، هندسة وصناعة تكرير البترول ،دار مير للطباعة والنشر ، روسيا، ١٩٧١.

٧.الاستاذ الدكتور سالم ذياب كتاب الصناعات البترولية

8. Shell group , the petroleum hand book ,fourth edition (1990). V.N Frikh , the chemistry and technology of petroleum and gas. Mir. Publisher Moscow (1972).

9. U.Sokolv , petroleum ,mir . publisher(1972).

10.V.P. Sukhanov , petroleum processing (1982)