**الكيميائي بلال عبد الوهاب الرفاعي** ***Chem. Bilal A. Al-Rifaii***
مدرب التقنيات الصباغية في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية وغرفتي صناعة دمشق وحلب
دمشق: هاتف: 3440538 011 ، حلب: 2262139 021 ، جوال: 584316 0944، b.rifatex@hotmail.com

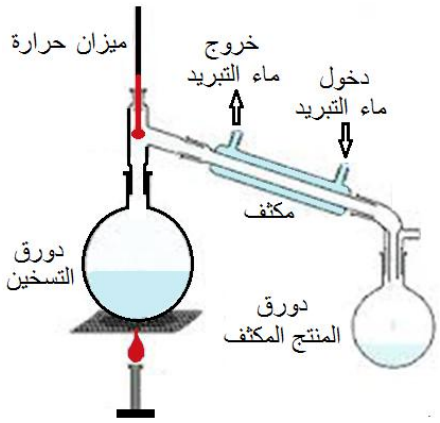
# تنقية المركبات العضوية

**1- التقطير Distillation**: يعتبر التقطير من الطرق الهامة المستخدمة لفصل وتنقية السوائل العضوية، إذ يسخن السائل حتى الغليان وتمرر الأبخرة ذات درجة الحرارة الثابتة (درجة الغليان) عبر مكثف بارد، فتتكثف وتتشكل القطارة التي يكون لها درجة غليان هي نفسها درجة حرارة الأبخرة الداخلة في المكثف حيث تجمع في مستقبل. ومن أهم طرق التقطير نجد:

أنواع التقطير: يوجد أنواع كثيرة من التقطير نذكر منها:

1. التقطير البسيط.
2. التقطير المجزأ.
3. التقطير المرتد.
4. التقطير تحت الضغط المنخفض.
5. الجرف ببخار الماء.
6. القطير الايزوتروبي.

**1-1- التقطير البسيط**: يُطبق هذا النوع من التقطير تحت الضغط الجوي النظامي بوضع المركب السائل المراد تقطيره في حوجلة مجهزة بميزان حرارة وموصولة بمكثف ينتهي بدورق لاستقبال القطارة، ويُزود المكثف عادةً بفتحتين، الأولى سفلية لدخول الماء يتم وصلها بصنبور ماء التبريد، والثانية علوية لخروج الماء الدافئ، ويجب ضبط معدل غزارة الماء بحيث يكون وبطيء.




**1-2- التقطير المجزأ**: تستخدم هذه الطريقة لفصل سائلين قابلين للمزج، فعندما نسخن خليطاً من سائلين في جهاز التقطير نحصل أولا على القطارة ذات درجة الغليان الأقل من درجة غليان السائل الأول (رأس التقطير)، وعند ثبات درجة الحرارة عند درجة حرارة معينة نبدأ بجمع قطارة السائل الأول ذي درجة الغليان الأخفض، ثم ترتفع درجة حرارة التسخين فيتقطر خليط من السائلين وعند ثبات درجة الحرارة مرة ثانية عند درجة حرارة معينة نبدأ بجمع

قطارة السائل الثاني ذي درجة الغليان الأعلى، بعد ذلك ترتفع درجة الحرارة ونجمع القطارة المتبقية (ذيل التقطير).
ولكي يكون الفصل مجدياً يجب أن تتحقق الشروط التالية:

1. أن تكون درجتا غليان السائلين متباعدتين.
2. أن تستخدم أعمدة التقطير .
3. أن لا يعطي السائلان خليطاً ايزوتروبياً (يعرف الخليط الايزوتروبي بأنه عبارة عن محلول تركيبه متطابق مع تركيب بخاره ذو درجة غليان ثابتة لذلك لا يمكن فصل مكوناته عن بعضها بالتبخير).

**1-3- التقطير تحت الضغط المنخفض (تحت الفراغ)**: تستخدم هذه الطريقة لتقطير السوائل التي تتفكك في درجات حرارة أقل من درجات غليانها تحت الضغط الجوي النظامي، أي تستخدم لتقطير السوائل ذات درجات الغليان المرتفعة، ويهدف تخفيف الضغط الجوي النظامي هو لخفض درجة غليان السائل المراد تقطيره.

**1-4- التقطير المرتد**: يعتمد هذا النوع من التقطير على تسخين سائل ما إلى درجة غليانه تحت الضغط الجوي النظامي لمدة طويلة بدون أية خسارة في السائل المتقطر، حيث تعود الأبخرة المنطلقة بعد أن تتكثف في المبرد مرتدة إلى حوجلة التقطير.

ويستخدم هذا النوع من التقطير عادة عند إجراء التفاعلات الكيميائية التي تتطلب التسخين لفتراتٍ متفاوتة من الزمن.

**1-5- الجرف ببخار الماء**: طريقة من طرق التقطير تستخدم لتنقية المركبات العضوية المرتفعة درجة الغليان وغير القابلة للانحلال في الماء، والتي تعاني تفككاً عند تقطيرها تحت الضغط الجوي النظامي.

تتم عملية الجرف في درجة حرارة أخفض من درجة الغليان للماء وتحت درجة غليان المادة العضوية، وتنتهي باستخلاص المركب المطلوب من الماء، ومن أهم فوائد وميزات هذه الطريقة:

1. فصل المركب العضوي عن المركبات غير القابلة للجرف بالبخار بشكل واضح.
2. فصل المركب العضوي عن المزائج المائية الحاوية على أملاح لا عضوية منحلة.
3. فصل المركب العضوي عن المواد القطرانية غير الطيارة المتشكلة كمنتجات ثانوية .
4. فصل المركب العضوي في الحالات التي تفشل فيها طرق الفصل الأخرى لصعوبتها.

<u>مبدأ طريقة الجرف</u>: يعتمد مبدأ طريقة الجرف على أن الضغط الكلي لمزيج من الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية لجميع مكونات المزيج، أي أن:

$$P = P_A + P_B$$

حيث: $P_A$ الضغط الجزئي للمركب A، $P_B$ الضغط الجزئي للمركب B.

تبلغ درجة غليان مزيج ما قيمة أقل من درجة غليان المكون ذو درجة الغليان الأخفض، ويمكننا من خلال قانون أڤوغادرو تحديد تركيز مكونات كل من الطور البخاري والقطارة.

ففي درجة الغليان تنتقل المكونات A ,B إلى الطور البخاري بنسبة جزئية تعادل نسبة ضغطهما الجزئيين:

$$N_A/N_B = P_A/P_B$$

حيث: $N_A$ , $N_B$ عددا جزيئات المكونين A , B في القطارة المتقطرة، ويساويان وزن المادة على وزنها الجزيئي أي أن:

$$N = m/M$$

وبالتالي يكون:

$$N = m / M$$

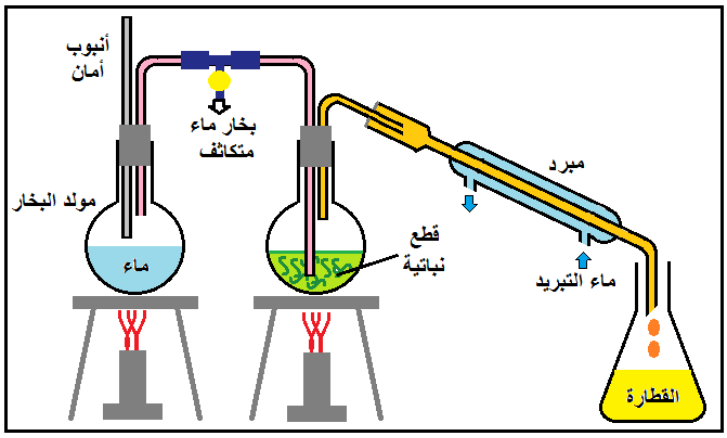
$$m_A / m_B = ( M_A \times N_A ) / ( M_B \times N_B ) = ( M_A \times P_A) / (M_B \times P_B)$$

حيث: $M_A$ , $M_B$ هي الوزنين الجزيئيين للمكونين A, B.

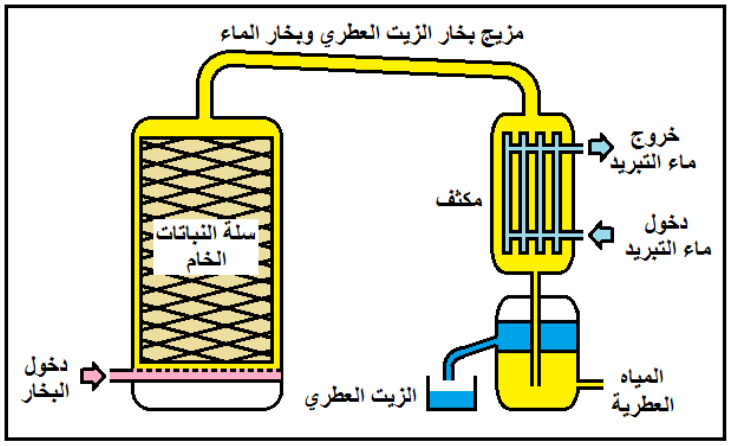
شروط تطبيق عملية الجرف:

1. أن يكون الوزن الجزيئي للمركب العضوي المجروف عاليا.
2. أن تكون درجة غليان المركب العضوي المجروف مرتفعة.
3. أن يكون غير قابل للانحلال بالماء.
4. ضغط بخارها يتجاوز 5 ملم زئبق عند الدرجة 100 °م.

ومن المواد التي يمكن جرفها نترو البنزن وكلور البنزن والنفتالين المشوب وأورتو نتروالفينول والمشتقات النفطية.




وحدة التقطير بالجرف بالبخار مخبرياً



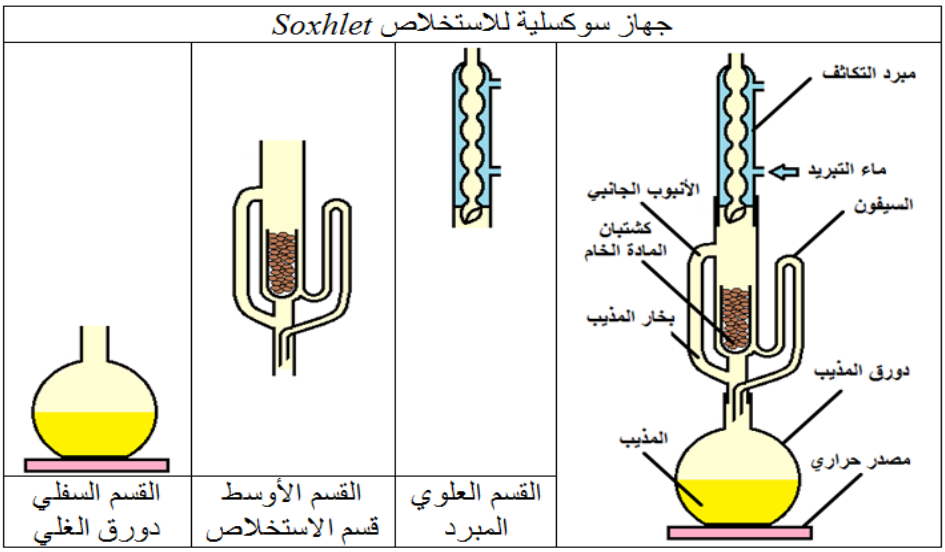

استخلاص الزيوت العطرية بطريقة الجرف بالبخار

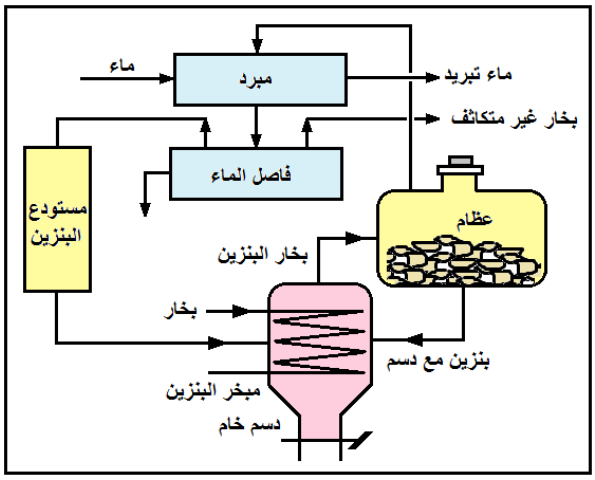
**6-1- التقطير الايزوتروبي Isotropic distillation**: عند مزج بعض السوائل بنسب معينة ينتج عادة مزيج ذو درجات غليان ثابتة، إما أعلى أو أقل من المكونات كل منها على انفراد، وتتناسب مكونات البخار مع المزيج الذي لا يمكننا فصل مكوناته بالطرق الاعتيادية، ويدعى هذا المزيج بالمزيج الايزوتروبي.

وتسمى هذه التقنية بالتقطير الايزوتروبي، ويقصد بها أيضاً وجود مكون ثالث للنظام بحيث يكون أكثر المكونات تطايراً، إذ يتم اختيار مذيب يرفع من معدلات تطاير المكون المراد فصله، أي وبمعنى أخر يكون المكون الثالث

مزيج ايزوتروبي مع أحد مكوني المزيج الأولي مما يساعده على التبخر ويتم تقطيرهما لاحقا، فيستخدم الاسيتون مثلاً لتكوين مزيج أيزوتروبي جديد مع الهكسان الحلقي ويزيد تطايره بحيث يمكن فصله من البنزين.

**2- الاستخلاص**: الاستخلاص عملية فصل مادتين عن بعضهما بالاستفادة من اختلاف قابليتهما للانحلال في مذيب ما يدعى بالمستخلص، لا يقبل المزج بأحد الجسمين ويذيب جيداً الجسم الثاني وتعتمد هذه الطريقة على قانون توزع المواد بين سائلين غير قابلين للمزج.




وحدة استخلاص صناعية

**3- البلورة وإعادة البلورة**: تُعرَّف البلورة على أنها عملية فصل جسم صلب بشكل بلوري من محلول متجانس معه في مذيب، أما إعادة البلورة فهي إذابة البلورات الناتجة عن عملية البلورة في مذيب مناسب ثم إعادة تشكيلها للحصول عليها بحالة أعلى نقاوة.

وتعد البلورة وإعادة البلورة من الطرق الهامة في مجال تنقية المركبات العضوية الصلبة من الشوائب، إذ نضطر إلى إعادة بلورة المركب المصطنع أكثر من مرة للحصول على النقاوة المطلوبة، وتعتمد هذه الطريقة على إذابة المادة المراد إعادة بلورتها (تنقيتها) في المذيب المناسب مع التسخين ومن ثم ترشيح المحلول الساخن لفصل الشوائب العالقة وتركه يبرد، ويتم التسخين على حمام مائي لأن أغلب المذيبات العضوية المستخدمة لإعادة البلورة سريعة الاشتعال، ويجب الانتباه إلى كمية المذيب المأخوذة بحيث تكون كافية لإذابة المادة المراد إعادة بلورتها.

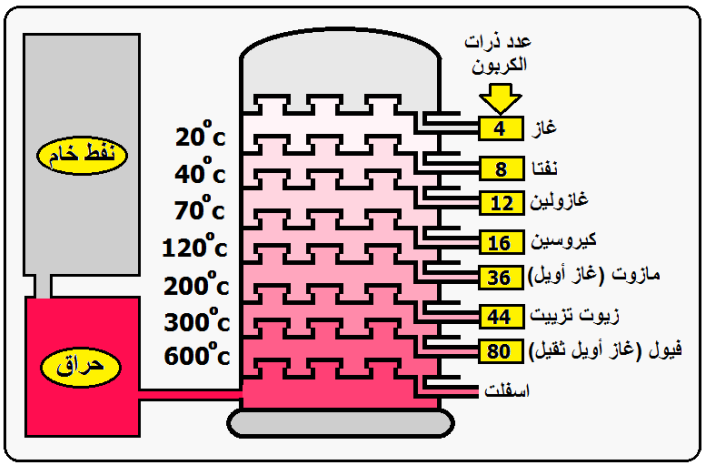
وتتوقف عملية البلورة بشكل أساسي على اختيار المذيب المناسب، ما يستوجب أن يتمتع المذيب المختار ببعض الصفات والتي منها:

1. أن يكون هناك فرق ملحوظ في قدرة إذابته للمركب المطلوب تنقيته في درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة.
2. أن يتمتع بقابلية إذابة مرتفعة نسبياً أو منخفضة جداً للشوائب المرافقة للمركب المطلوب تنقيته.
3. أن يكون خاملاً كيميائياً بالنسبة للمادة المنحلة.
4. أن يكون طياراً بشكل كافٍ كي نتمكن من فصله بالتبخير.
5. أن يعطي بلورات جيدة التشكل للمركب النقي.

## تقطير المنتجات النفطية

**1- التقطير تحت الضغط الجوي :**

وتهدف لتجزئة النفط الخام إلى قطفات بأطوال سلاسل هيدروكربونية متقاربة بحيث يُضخ النفط الخام إلى الفرن مع رفع حرارته تدريجياً عبر مبادلات حرارية بين النفط الخام والمنتجات الساخنة الخارجة من أبراج التقطير والتي تحتاج للتبريد، إذ تساعد هذه العملية على التخفيف من تكاليف عملية التبريد أولاً، وتمنع من تفاعلات التفحم التي قد يتعرض لها النفط الخام فيما لو رفعت درجة حرارته بصورة مفاجئة ثانياً، وليدخل بعدها لبرج التجزئة، فترتفع أبخرة المكونات المنخفضة درجة حرارة الغليان إلى الأعلى، وترتد أبخرة المركبات ذوات درجات حرارة الغليان الأعلى وتتكاثف على الصواني التي تتوضع بصورة اعتراضية في جسم البرج، فإذا امتلأت الصينية فاض ما عليها من السائل الزائد، وسقط على الصينية الأخفض الأعلى درجة حرارة، أي أنه كلما كان موقع الصينية مرتفعاً كانت المواد المتجمعة عليها أقل كثافة وأخفض درجة غليان، وكلما اخترقت فقاعات البخار سائلا على إحدى هذه الصواني من خلال حاجز الفقاقيع، تكاثف من البخار ذي مجال غليان السائل الموجود على هذه الصينية نفسها، أما المواد الخفيفة التي قد تكون مختلطة بالسائل فإنها تنفصل مرة أخرى وتنتقل إلى الصينية الأعلى.




برج تقطير النفط

ويمكننا التحكم بدرجة حرارة برج التجزئة بتمرير السائل الموجود أسفل البرج في فرنٍ لغليه من جديد، كما يمكننا التحكم بدرجة حرارة أعلى البرج بإعادة دفع جزء معين من المنتج الخارج من هذه المنطقة بعد تكثيفه وتسمى هذه العملية الارتداد، ومع أنه يتجمع على كل صينية من صواني برج التجزئة سائل له نقطة غليان تختلف قليلاً، فإن جزءاً معيناً من المنتج سيتكاثف، رغم أن نقطة غليانه أقل من نقاط غليان معظم السائل المتجمع على الصينية، وعندئذ يتم سحب السائل من صواني خاصة إلى أعلى أبراج جانبية، حيث يفيض السائل في هذه الأبراج مجتازاً

عددا قليلا من الصواني، بينما تطرد الأبخرة المتصاعدة المواد أقل كثافة وبذلك تتحدد نقطة غليان السائل المنتج، وتعود الهيدروكربونات التي تطرد بالغليان إلى البرج الرئيسي.

المنتجات الرئيسة التي تؤخذ من برج التقطير تحت الضغط الجوي هي الغازات النفطية الخفيفة المستخدمة كوقود للمواقد المنزلية (البوتوغاز)، وفي صناعات الأسمدة والغازولين والبوتان والمستخدمة في صناعة الأسمدة والغازولين المستخدم لإنتاج بنزين السيارات والكيروسين والمازوت ...

**2- التقطير تحت الضغط المنخفض:** تستخدم هذه الطريقة لتجزئة المازوت (زيت الوقود الثقيل الناتج من مرحلة التقطير الأولية)، ونحصل من خلالها على البيتومين (الاسفلت) ومقطرات زيتية أو شمعية عالية الوزن الجزيئي لاستخدامها في صناعة زيوت التزييت والشحوم، كما يمكننا اعتمادها كلقيم لعمليات التكسير الحراري أو الوساطي.

ويمكننا خفض درجات الحرارة اللازمة لتبخير الجزء الأكبر من زيت الوقود الثقيل للحصول على الاسفلت من خلال خفض الضغط في برج التقطير، باستخدام مضخات تفريغ لضبط الضغط عند حدودٍ معينة، مع مضخات لرفع الزيت من الفرن للبرج بشروط الضغط المنخفض المطلوب، إذ يمنع تفريغ الضغط من تدفق الزيت بصورةٍ طبيعية، فيتحول الزيت إلى بخار ويسيل الاسفلت إلى الأسفل ليواجه تياراً حاراً من بخار الماء، والذي ينتزع العوالق الزيتية المنخفضة الكثافة من الاسفلت ويوجهها لأعلى البرج.

وتخرج الأجزاء المنخفضة الكثافة من أعلى البرج على شكل بخار مختلط ببخار الماء، ليمر على مكثف يكثفهما معاً. ثم يدخل مزيج السولار والبخار المتكاثفين لبرج الاسترجاع، فترتد الأبخرة بسحبها بالمضخات إلى أعلى الصينية من صواني برج التجزئة، ويسحب الباقي كأحد المنتجات النهائية، ويتم سحب الغاز غير المتكاثف من أعلى البرج بمضخات التفريغ.

وتسحب السوائل من برج التقطير على أبعاد مختلفة، ويمرر كل سائل ببرج تثبيت لفصل المنتجات الخفيفة بالاستعانة ببخار الماء وإعادتها إلى البرج، أما الباقي فيبرد كلٍ على حده، على شكل فيول ومقطرات زيتية تعتبر الأساس لصناعة زيوت الغزل والتزليق والشحوم، أو تحول من جديد لوحدات التكسير للحصول على منتجات أقل كثافة كالغازات والغازولين، والاسفلت من أسفل البرج.

**3- الاستخلاص بالمذيبات:** يتم الفصل من خلالها بحسب طائفة المنتجات المراد فصلها، مابين برافينات أو عطريات، أو نفتينات، كما يتم من خلال هذه التقنية إنتاج زيوت التزييت، إذ أن المقطرات الشمعية الناتجة من عمليات التقطير تحت الضغط المنخفض والتي يمكننا الحصول عليها من ارتفاعات مختلفة من البرج يمكننا معالجتها للحصول على زيوت التزييت، وكذلك الأمر بالنسبة لبواقي قاع البرج، وكل ذلك يتم في حالة معالجة الخامات البارافينية، إذ تشكل هذه المقطرات المواد الأولية اللازمة لإنتاج زيوت التزييت الخفيفة والمتوسطة والثقيلة، كما يتم إعداد بواقي قاع البرج من المادة الأولية لإنتاج الزيوت، ومن الضروري أن تكون هذه الزيوت على درجة عالية من النقاوة، وأن تتوفر فيها المواصفات القياسية العالمية نظراً لدورها المهم في كافة الاستخدامات، ولتحقيق ذلك يلزم معالجة المقطرات الشمعية والبواقي بمذيبات خاصة لاستخلاص شوائب زيوت التزييت.

**4- التبريد:** تشمل عمليات التبريد مايلي:

**4-1- فصل الغازات:** تدخل هذه العملية في نطاق عمليات التبريد التي تعد واحدة من عمليات الفصل المستخدمة في صناعة التكرير، وبخاصة لفصل الغازات الناتجة عن عمليتي التكسير الحراري أو الوساطي، وتعد هذه الغازات من أهم المصادر والمواد الأولية اللازمة للصناعات البتروكيماوية إلى جانب الغاز الطبيعي.

**4-2- تثبيت البنزين:** يؤدي تخزين البنزين في الأجواء الحارة لتبخر البروبان والبوتان اللذين يحويهما البنزين لانخفاض درجة حرارة غليانهما، ويتم فصل هذين الغازين وتعبئتهما في أسطوانات تحت ضغط مرتفع للاحتفاظ بهما سائلين، وتتم هذه العملية في أبراج تعمل بطريقة تشبه تماماً أي برج تجزئة، إلا أنها تعمل تحت ضغوط عالية لكي يبقى السائل المرتد في حالة السيولة دائماً.

**4-3- عدد أوكتان البنزين:** تعد الخواص المانعة لظاهرة الدق إحدى المواصفات الأساسية التي تحدد جودة الوقود الناتج، والمخصص لمحركات الاحتراق الداخلي بالشرارة الكهربائية، ويطلق اسم عدد الأوكتان على الوقود كدليل مقاومته للدق الناجم عن عملية الاحتراق المفاجئ والأشبه بعمليات التفجير، وتجري عمليات المقارنة عادة ما بين وقود أساسي معتمد للمواصفة مع البنزين الناتج، والوقودان القياسيان هما:

- ايزو الأوكتان (2-2-4- ثلاثي مثيل بنتان): عدده الأوكتاني يساوي 100 لمعدلات دقه المنخفضة جداً.
- الهبتان العادي: عالي معدلات الدق، وعدده الأوكتاني يساوي الصفر.

ويتراوح العدد الأوكتاني لمزائج ايزو الأوكتان والهبتان العادي بين (0-100). ويساوي عدد الأوكتان للوقود موضع الاختبار النسبة المئوية الحجمية لايزو الأوكتان مع الهبتان، والذي يجاريه في معدلات الدق.

**4-4- العدد السيتاني للديزل:** يشتعل الوقود في آلات الديزل بالانضغاط، ويستخدم لها قطفات من وقود تتراوح درجات غليانه بحدود (180-360)°م، ويبين العدد السيتاني ميل وقود الديزل للاشتعال التلقائي تحت الضغط بمقارنة قابلية اشتعاله مع مزيج يتكون من:

- السيتان: ويعتبر عدده السيتاني مساوياً (100).
- مركب عطري: ويعتبر عدده السيتاني مساوياً (0).

**5- عمليات الإصلاح أو إعادة التشكيل:** تطبق هذه العملية الكيميائية تحت الحرارة والضغط العاليين، أو بوجود وسطاء حفازة تمكننا من خفض درجات الحرارة، وتهدف لرفع مردود كميات البنزين والكيروسين بما يتناسب مع معدلات الطلب في الأسواق.

**6- عمليات التنقية:** وهي العمليات النهائية للمنتجات النفطية، وتكون إما فيزيائية أو كيميائية، والكيمياويات المستخدمة في عمليات التنقية كثيرة، منها هيدروكسيد الصوديوم لتنقية البنزين من كبريتيد الهيدروجين، وحمض الكبريت المركز لتنقية الكيروسين من المواد الكبريتية والعطرية التي تسبب تصاعد الدخان الأسود، كما يستخدم في تنقية وقود النفاثات وغيره، كذلك يستخدم غاز الهيدروجين لإزالة العديد من الشوائب.

**7- إزالة كبريتيد الهيدروجين $H_2S$:** يرافق غاز كبريت الهيدروجين الخامات النفطية نتيجة تحلل بعض المركبات الكبريتية، ويتأتى خطر وجود كبيريتيد الهيدروجين من إمكانية تحوله لمركبات كبريتية تتسبب في تآكل الآلات ومعدات الاحتراق، وهناك طريقتين رئيستين للتخلص منه، هما:

- المعالجة بهيدروكسيد الصوديوم مع التراكيز المنخفضة لكبريتيد الهيدروجين.
- المعالجة بسائل امتصاص مع التراكيز العالية لكبريتيد الهيدروجين.

**8- التنقية بالهيدروجين:** تستخدم الآن تجارياً على نطاق واسع كونها ناجعة للتخلص من كبريتيد الهيدروجين، وباقي المركبات النتروجينية والهالوجينية والأكسجينية التي قد ترافق المنتج النهائي من الزيوت.