تركيب النفط الخام

البترول

عبارة عن سائل زيتي (بلون داكن) من أصل طبيعي يتكون من مواد عضوية مختلفة وهو خليط من الهيدروكربونات، على الرغم من أنها تحتوي أيضًا على عدد قليل من مركبات الكبريت والأكسجين يطلق عليه اسم النفط الخام.

التركيب الكيميائى للبترول

إن هيدروكربونات السلاسل البارافينية والنفثينية والأروماتية هي المركبات الأساسية الداخلة في تركيب البترول ٨٠ – ٩٠%، كما توجد في البترول، علاوة على ذلك، كميات ضئيلة نسبيّا من المركبات الأوكسجينية والكبريتية والنتروجينية. وتتحدد خواص البترول الفيزيائية والكيمائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه. أما الهيدروكربونات غير المشبعة "الأوليفينات" فغالبًا لا تتوفر في الخام، ولكن يمكن توفرها نتيجة لعمليات التكرير المختلفة.

اصل البترول :

يعتقد العلماء ان النفط الذي نستعمله اليوم قد تكون من ملايين السنين و لكن لا احد يعلم تماما كيف تكون هذا البترول وما هو اصله ، ومن المعروف انه يوجد في قيعان البحار و المحيطات و يستقر الكثر منه الان بعيدا عن سطح الارض في المناطق البرية ، و هنالك نظريتان مهمتان تفسران اصل البترول وهاتان النظريتان هما :

أولاً – النظرية المعدنية

وضعت هذه النظرية من قبل العالم مندليف حيث تشير هذه النظرية الى ان المركبات الهيدروكاربونية التي يتكون منها الخليط النفطي تتكون في باطن الارض بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن ، يساعد في ذلك حرارة باطن الارض و عوامل مساعدة اخرى . وقد أيد بعض العلماء هذه النظرية نتيجة امكانية انتاج غاز الميثان وهو من المكونات الغازية الاساسية للبترول من تفاعل كاربيد الالمنيوم مع الماء

$$AL_4C_3 + 12\ H_2O \longrightarrow 4AL(OH)_3 + 3CH_4$$

الا ان هذه النظرية عارضها الكثير من العلماء وذلك بسبب عدم اكتشاف آثار لكاربيدات الفلزات في مناطق استخراج النفط بالاضافة الى ان هذه النظرية لم تفسر كيفية تكوين كل من النتروجين و الكبريت و الاوكسجين ضمن التركيب العام للبترول .

ثانيا : النظرية العضوية

وهي النظرية المعتمدة حاليا كتفسير علمي لاصل تكوين البترول ، تفسر هذه النظرية تكوين البترول من النباتات الميتة ومن اجسام كائنات دقيقة لا حصر لها وتضمنت هذه النظرية ان مثل هذه البقايا ذات الاصل الحيواني او النباتي قد ترسبت في قيعان البحار القديمة و ترسبت فوقها المزيد من الصخور المحتوية على المواد العضوية نفسها التي تحملها الانهار التي تصب في الابحار ولان الطبقات القديمة قد دفنت تحت اعماق بعيدة فقد تحللت المواد العضوية بفعل الوزن و الضغط القائم فوقها وهذا الضغط الهائل يولد ايضا حرارة . و بفعل الحرارة و الضغط بالاضافة الى النشاط الاشعاعي و التمثيل الكيميائي و البكتيري تحولت المواد العضوية الى مكونات الهيدروجين و الكربون التي تتحول في النهاية الى البترول .

أهم أصناف المركبات الموجودة في النفط الخام ما يأتي :

١. **الهيدروكربونات البارافينية Paraffinic hydrocarbons**

لهذه المركبات صيغة عامة C_nH_{2n+2} قد تكون سلاسلها خطية او متفرعة و قد تكون هذه المركبات غازية او سائلة او صلبة (مواد شمعية) وذلك اعتمادا على التركيب الكيمياوي و الوزن الجزيئي .

١. **الهيدروكربونات النفثينية Naphthene hydrocarbons**

لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n} وهي عبارة عن هيدروكربونات مشبعة لها تراكيب حلقية تتألف من خمس الى سبع ذرات كربون .

١. **الهيدروكربونات الاروماتية Aromtic hydrocarbons**

لهذه المركبات الصيغ العامة C_nH_{2n-6}ولهذه المركبات تراكيب سداسية الحلقة .

١. **الهيدروكربونات المتعددة الحلقات Multi cyclic hydrocarbons**

وتكون هذه المركبات بهيئة نفثينات او مركبات اروماتية متعددة الحلقات .

١. **المركبات الاوليفينة Olefinic hydrocarbons**

لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n} ويقع ضمن هذا الصنف المركبات الأحادية الآصرة المزدوجة و المركبات ثنائية الآصرة المزدوجة ، ونظرا لفعالية هذا الصنف من المركبات فأنها توجد في البترول بتراكيز قليلة نسبيا غير انه يمكن تكوين كميات كبيرة منها بوساطة عمليات الحل الحراري Thermal cracking .

١. مركبات الكبريت Sulfur compounds

يوجد الكبريت في النفط الخام بشكل حر او بشكل متحد و بنسب قد تصل الى ٦ % من المركبات المألوفة للكبريت في البترول هي كبريتيد الهيدروجين و الثايوفينات و المركبتانات و الكبريتيدات و غيرها ، و تصنف النفوط التي تحتوي على اقل من ٠.٥ % بالنفوط الواطئة الكبريت وهذا النوع مرغوب فيه جدا ونظرا لكون مركبات الكبريت ثقيلة نسبيا فتعرف النفوط الحاوية على نسب عالية من مركبات الكبريت بالنفوط الثقيلة .

١. المركبات الاوكسجينية Oxygen compounds

يوجد الأوكسجين في البترول بشكل متحد على هيئة مركبات مثل الكحولات و الفينولات و الراتنجات و الحوامض العضوية و توجد نسبة اعلى من هذه المركبات في النفوط الثقيلة قد تصل الى حوالي ٢ % وزنا .

١. المركبات النتروجينية Nitrogen compounds

و تبلغ نسب هذه المركبات في البترول اقل من ٠.١ % وزنا و تشمل على البيريدينات و الكوينولات و الاندولات و البايرولات و غيرها .

١. المركبات اللاعضوية inorganic compounds

و يشمل هذا الصنف على الأملاح مثل ملح الطعام ، حيث يوجد تقريبا في كافة أنواع النفوط و عندما تزيد نسبتها عن ٠.٧ % وزنا يجب إزالتها كما هو الحال مع مركبات الكبريت و الطين و الرمل و المركبات الأخرى .

١. مركبات أخرى : و يحتوي البترول الخام على كافة العناصر الموجودة في ماء البحر ولعل من اكثر العناصر المالوف تواجدها فيه هي الفناديوم و النيكل و اليورانيوم و الزرنيخ وغيرها .

أهم تصنيف لخامات النفط

•ويصنف البترول الخام حسب مكوناته بطريقة عامة إلى ثلاثة أصناف

●البترول ذو الأساس البارافيني: يحتوي على الشموع البارافينية، وقد يحتوي على كميات ضئيلة من المواد الأسفلتية، ويحتوي عمومًا على الهيدروكربونات البارافينية، وغالبًا ما يعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزييت عالية الجودة.

●البترول ذو الأساس الإسفلتي: يحتوي على المواد الإسفلتية بكميات كبيرة، أما الشمع البارافيني فلا يتوفر أو يتوفر بكمية ضئيلة، الأيدروكربونات تكون غالبًا من النوع النفثيني "الحلقي". وتحتاج زيوت التزييت المنتجة من هذا الخام إلى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات ذات الأساس البارافيني.

●الخام ذو الأساس المختلط: يحتوي على كل من الشمع البارفيني وكذلك المواد الإسفلتية بالتساوي، وبه الهيدروكربونات البارفينية والنفثينية، وكذلك بعض النسب من الهيدروكربونات الأروماتية.

أهم تصنيف لخامات النفط

يظل معيارا الكثافة والمحتوى الكبريتي من أهم تصنيفات أنواع الخامات المختلفة لأنه يعتمد على أساس يمكن تصنيفة تجارياً.

يعد معيار APIمعهد البترول الأمريكي للوزن النوعي أو الكثافة من أشهرها، حيث يشمل التصنيف ثلاث مجموعات رئيسية: خفيفة، متوسطة، وثقيلة.

ويتحدد سعر الخام اعتماداً على الوزن النوعي، حيث تتميز الخامات الخفيفة بأسعار أعلى من الخامات الثقيلة لأن الأولى تحتوي على نسب أعلى من المشتقات البترولية المطلوبة في الأسواق.

ومن ناحية أخرى فإن الخامات ذات الألوان الفاتحة أو العديمة اللون تمتاز بدرجات أعلى لـ APIحيث تكون الخامات المتوسطة خضراء اللون أما الثقيلة فتتسم بالألوان الأغمق كاللون الأسود.

ويجري قياس جودة أي خام نفطي عبر معيارين رئيسيين هما الكثافة ونسبة الكبريت في الخام

الكثافة

بحسب هذا المعيار فإن هناك خامات خفيفة وهي عادة الأغلى ثمنا، وأخرى ثقيلة وهي الأرخص سعرا. ويجري تحديد هذه الكثافة حسب مقياس (API.)
ووفق هذا المعيار يصبح الخام النفطي خفيفا ومن ثم مرتفع السعر إذا سجل ٣٨ درجة أو أكثر على هذا المقياس، ويكون ثقيلا -أي عالي اللزوجة- إذا سجل ٢٢ درجة أو أقل.

نسبة الكبريت

يجري تقسيم الخامات النفطية وفق هذا المعيار إلى خامات منخفضة نسبة الكبريت، وخامات حامضية أي مرتفعة الخام الكبريتي.
ويكون الخام منخفض نسبة الكبريت باحتوائه على كبريت تبلغ نسبته ٠.٥% أو أقل، ويكون حامضيا أو مرا بنسبة كبريت تزيد عن ذلك.
وأغلب النفط المتداول في الأسواق العالمية من الأنواع الثقيلة الحامضية (٦٠%)

تقييم النفط الخام ومشتقاته:-

بسبب كون البترول مزيجاً من مركبات مختلفة في التركيب الكيميائي فتتغير تبعا لذلك صفاته الفيزيائية ولغرض تقييمه يجب قياس صفة او مجموعة من هذه الصفات والتي تتضمن الاتي:-

١-**الكثافة:-** وهي كتلة وحدة الحجوم في درجة حرارة معينه وتقاس بالغرام لكل سم^{٣}.

٢-**الوزن النوعي:-** هو نسبة وزن حجم معين من المادة الى نفس الحجم من الماء.

٣-**اللزوجة:-** وهي المقاومة اللتي تبديها طبقات السائل لغيرها اثناء مرورها عبر انبوب شعري عند درجة حرارة وضغط معين.

٤-**اللزوجة الكينماتيكية (Kinematic viscosity)**

وهي المقاومة اللتي يبديها السائل للانسياب تحت تأثير الجاذبية الارضية حيث تتناسب هذه اللزوجة مع الزمن الذي يستغرق انسياب حجم محدد من السائل

٥-درجة الوميض (Flash point):- تمثل اوطأ درجة حرارية يحترق عندها بخار المشتق النفطي عند تعرضه الى لهب تمثل هذه الخاصية من الخصائص المهمة جداً من ناحية اختيار أنسب الظروف من حيث السلامة لخزن ونقل واستخدام المشتقات النفطية المختلفة.

٦-درجة الحريق (Burning) :- وهو فحص خاص بوقود الكيروسين وهي الدرجة التي تمثل أوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي والموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل. ويستخدم هذا الفحص لمعرفة ظروف السلامة الخاصة بوقود الإضائة.

٧-التطايرية (Volatility):- وهي قابلية الوقود على التبخر ويعتمد مدى التبخر لأي سائل على ضغطه البخاري.

٩-درجة الانلين:- وهي أوطأ درجة حرارية يمتزج عندها حجمان متساويان من المشتق النفطي والانلين ويستخدم هذا الفحص لمعرفة المحتوى الاروماتي في المشتق النفطي كالكيروسين والزيوت ويستفاد من هذه الخاصية العامة في حساب حرارة الاحتراق للوقود. تزداد درجة الانلين بانحفاض المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي وزيادة المحتوى البرافيني. تستخدم درجة حرارة الانلين في التعبير عن المحتوى البرافيني والاروماتي لبعض مشتقات الوقود. وهذا يعرف (بمعامل الديزل)

$$\text{معامل الديزل} = \frac{\text{درجة الانلين(ف°)} * \text{درجة الجانبية}}{100}$$

١٠-محتوى الرماد (Ash content):- وهي المخلفات غير المتطايرة الناتجة عن عملية حرق المشتقات النفطية حرقاً تاماً.

١١-التدامي (Bleeding):- وهي قابلية انفصال المكونات السائلة عن الصلبة للمشتق النفطي.

١٢-العدد السيتاني (Cetane Index):- يستخدم للتعبير عن الجودة الاحتراقية لوقود الديزل ويمثل النسبة الحجمية للسيتان $C_{16}H_{34}$ التي يجب مزجها مع الفا مثيل نفثالين-α methyl naphthalene في وقود قياسي لتعطي الكفاءة الاشتعالية نفسها للوقود قيد الفحص.

معامل السيتان:- وهو المعامل الحسابي الذي بواسطته يمكن حساب العدد السيتاني من خصائص أخرى درجة الجاذبية ونقطة منتصف التقطير.

-درجة التغييم (cloud point):- وهي الدرجة الحرارية التي تتبلور عندها بعض المشتقات الشمعية والمكونات الصلبة للنفط للخام ومشتقاته وتنفصل عن المكونات السائلة عند تبريد المشتق بشكل مفاجيء

١٤-قياس اللون :- يعتبر اللون خاصية فيزياوية مميزة للمشتقات النفطية المختلفة ويتم قياسه بمقارنته بالوان قياسية أو باستخدام مقياس اللون المعروف Saybolt chromometer

١٥-فحص الدكتور :- يستخدم للتأكد من خلو المشتق النفطي من مركبات الكبريت كالمركبتانات.

١٦-درجة التقطر:- وهي الدرجة الحرارية التي تتحول عندها الشحوم البترولية من مواد شبه صلبة الى سوائل لزجة.

-درجة الأنتهاء ودرجة الجفاف (Dry point & end point):- حيث هي اعلى درجة حرارية يصلها المحرار في عملية التقطير وتقدر هذه الدرجة العديد من الخصائص الفيزياوية الأخرى مثل التطاير والضغط البخاري.

١٨-حرارة الاحتراق (Heat of combustion) :- الحرارة الاجمالية الناتجة عن احتراق وحدة وزن من المشتق البترولي حرقاً تاماً.

١٩-العدد الاكتاني (octane number):- تعبر هذه الخاصية عن جودة وقود الكازولين وخاصة مايعرف(بخاصية المضادة للقرقعة)(Anti knock) التي تحدث في المكائن المستخدمة لكازولين السيارات والطائرات.

٢٠-عدد الاختراق (Penetration number):- يعبر عن خاصية التماسك لدى بعض المشتقات النفطية مثل الشحوم النفطية والاسفلت والمواد القيرية الاخرى.

٢١-درجة الانسكاب (Pour point):- تمثل أوطأ درجة حرارية يستمر عندها المشتق النفطي بالانسياب.

تصفية البترول (Petroleum Refining):-

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 الجدول التالي.

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

تصفية البترول : وهي العملية التي بواسطتها يمكن تحويل البترول الخام الى انواع مختلفة من المشتقات النفطية ذات الاستخدامات الوقودية او الاستخدامات الصناعية الاخرى مثل الكازولين و وقود الديزل و وقود الطائرات و وقود للتدفئة المنزلية.

تتم عملية التصفية فيما يعرف بمصفاة النفط Oil refiner وهي عبارة عن منشأة تستقبل النفط الخام وتفرز مواده إلى عدد كبير من المنتجات النفطية الاستهلاكية ، تتكون المصفاة بشكل عام من :

١. أبراج الفصل.
٢. مبادلات حرارية.
٣. مضخات كهربائية أو بخارية.
٤. مفاعلات كيمياوية.
٥. اوعية وخزانات للفصل والتخزين.
٦. صمامات ومسيطرات آليه ويدوية.
٧. بالإضافة إلى آلاف الاطنان من الاسلاك الكهربائية والأجهزة الدقيقة .

و يمر النفط داخل المصافي بثلاث مراحل وهي:

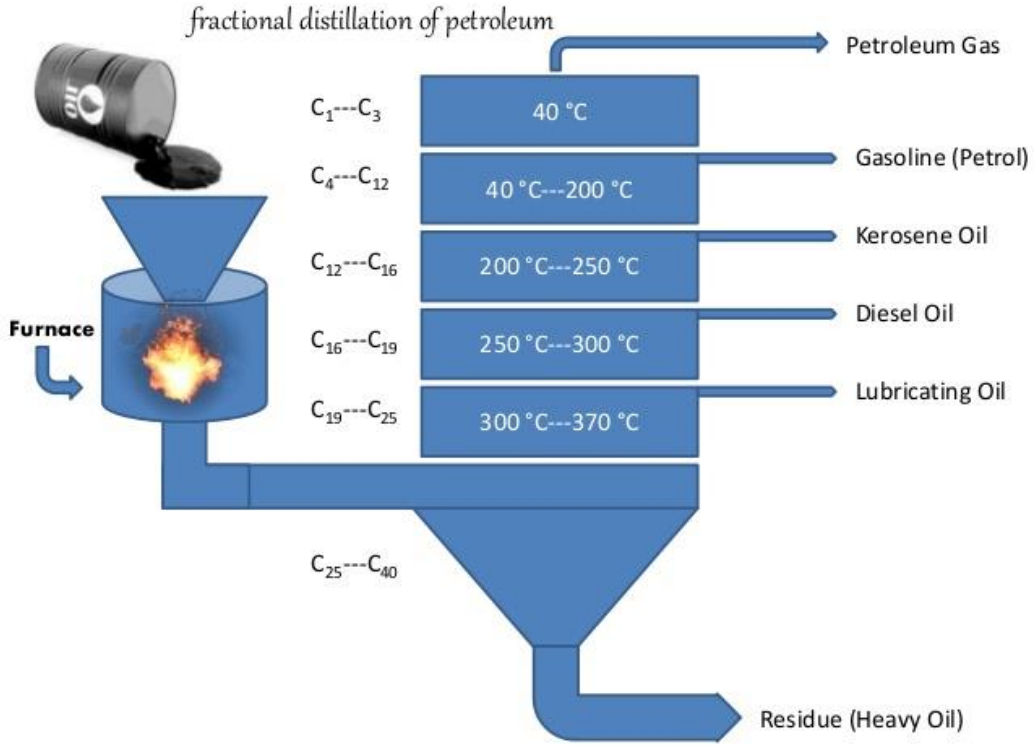
١. **الفصل**: تفصل المواد المختلفة بالحرارة ، فالمركبات ذات درجة غليان عالية تبقى أسفل البرج والمركبات ذات درجة غليان منخفضة ترتفع إلى أعلى البرج وتُسحب منه.
٢. **التحويل**: إجراء بعض العمليات الكيميائية لتحويل بعض المركبات الناتجة من البرج إلى منتجات مرغوبة كالبوليمرات (البلاستيك واللدائن).
٣. **المعالجة**: تنقية المنتجات النفطية من الشوائب وإعدادها للاستهلاك وأيضا يتم استخراج الغازات للاستفادة منها في بقية عمليات الإنتاج ، مثل إنتاج غازالهيدروجين من النفثا الثقيلة للاستفادة منه في وحدات التكسير بالهيدروجين حيث يتم الاستفادة من آخر قطرة من النفط الخام.

تشمل عمليات تصفية البترول على عدة عمليات فيزيائية و كيميائية وهي كالتالي :

اولا/ التقطير : تحتاج الاجزاء المفصولة بالتقطير الى المزيد من المعالجات الاخرى مثل ازالة الشوائب المسببة للروائح و المزج مع بعض المضافات المناسبة و بعض العمليات الكيميائية مثل الحل الحراري او اعادة التركيب او غيرها من العمليات .

١. التقطير التجزيئي Fractional Distillation

يتم ضخ النفط الخام بسرعة ثابتة من خلال انابيب فولاذية تمر داخل فرن التسخين و تسخن بحرق النفط الى درجة حرارة تتراوح بين 315 - 370 م^{o} و تعتمد على نوع النفط الخام و طبيعة النواتج المطلوب فصلها ، و يمرر مزيج من البخار و النفط الغير متبخر الخارج من الفرن الى عمود التجزئة (وهو عبارة عن برج اسطواني عمودي قد يصل طوله الى 45 مترا) . وعندما ترتفع ابخرة النفط الخام عبر عمود التجزئة تتكثف عند اعلى العمود بواسطة مكثفات مبردة بالماء حيث تبقى نسبة قليلة من الغازات.



٢. التقطير التجزيئي المخلخل Fractional vacuum distillation

يشبه التقطير المخلخل من حيث الاساس التقطير التجزيئي الاعتيادي باستثناء واحد وهو استخدام اعمدة تجزئة اكبر في القطر بغية الاحتفاظ بسرع ثابتة للأبخرة عند ضغط مخلخل ، ويتم توليد الضغط المخلخل بواسطة قاذفات بخار ، ان الاجزاء الاقل تطايرا يمكن تقطيرها دون درجة الحرارة الى المدى الذي قد يؤدي

الى حدوث تفاعلات الحل الحراري عند اجزائها تحت الضغط الجوي الاعتيادي و تضبط درجة حرارة فرن التسخين بحيث لا تتعدى 400 م° و ان الجزء المتخلف بعد التقطير المخلخل هو عبارة عن الاسفلت .

٣. **التقطير التجزيئي فائق الدقة Super Fractionation**

يستخدم هذا النوع من التقطير التجزيئي اعمدة تجزئة ذات عدد كبير من الطبقات التجزيئية قد يبلغ عددها اكثر من مائة و بواسطة هذه المعدات يمكن الحصول على اجزاء تحتوي على بضعة هيدروكربونات او حتى الحصول على مركبات نقية حيث تستخدم هذه الطرق لفصل الايزوبنتان بنقاوة اكثر من 90 % لاستخدامه في كازولين الطائرات.

٤. **التقطير الايزوتروبي Azeotropic Distillation**

عند مزج بعض السوائل بنسب معينة ينتج عادة مزيج ذو درجة غليان ثابتة اما اعلى من اي من مكونات المزيج او اوطئ ، وعند غليان مثل هذا المزيج تكون مكونات البخار متناسبة مع مكونات المزيج حيث لا يمكن فصل هذا المزيج بالطرق الاعتيادية و يدعى هذا المزيج بالمزيج الايزوتروبي و تستخدم طرق خاصة لفصل مثل هذه المزيج تعرف بالتقطير الايزوتروبي ، و يقصد منه وجود مذيب كمكون ثالث للنظام بحيث يكون اكثر مكونات النظام تطايرا و يتم اختيار المذيب بحيث يزيد التطايرية النسبية للمكون المراد فصله اي بمعنى اخر يكون مزيجا ايزوتروبيا جديدا مع احد المكونين يسهل فصل المزيج الايزوتروبي الاصلي و يمكن فصل المركبات الاروماتية كالبنزين و التولين عن المركبات الاليفاتية بهذه الطريقة .

٥. **التقطير الاستخلاصي Extractive Distillation**

يقصد بالتقطير الاستخلاصي اجراء عملية التقطير و لكن بوجود مذيب يكون من اقل مكونات النظام تطايرا من المذيبات المألوفة الاستخدام لفصل التولوين و البنزين هو الفينول و حسب بعد عملية التقطير و استعادة المركبات الاروماتية من المذيب .

ثانيا/ الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction

تستخدم عملية الاستخلاص بالمذيبات عادة في ازالة بعض المكونات التي لها تأثيرات سلبية على مواصفات بعض المشتقات النفطية فمثلا يمكن تحسين نوعية الكيروسين باستخلاص المركبات الاروماتية الموجودة فيه و التي تحترق مصحوبة بدخان كثيف و روائح غير مقبولة و التي يمكن الاستفادة منها لتحسين بعض انواع الوقود الاخرى لكونها تتمتع بعدد اكتاني مرتفع و تستخدم هذه الطريقة ايضا في ازالة المركبات الاروماتية

الثقيلة من زيوت التشحيم حيث ان ازالتها تحسم من علاقة درجة الحرارة بلزوجة الزيت بحيث يمكن المحافظة على خصائص التشحيم للزيت لمدى حراري اوسع .

ثالثا/ الامتصاص و التجريد Absorption and Stripping

تستخدم هذه العمليتان لفصل المشتقات الخفيفة مثل البروبان و البيوتان من ابخرة الكازولين الخارجة من اعلى عمود التجزئة ففي عملية الامتصاص تمرر ابخرة الكازولين خلال زيت الامتصاص مثل الكيروسين و النفثا الثقيلة في معدات تشبه اعمدة التجزئة حيث تذوب و تكون عملية الامتصاص اكثر عند اجرائها تحت ضغوط 10.5 – 11.2 كغم / سم^2 ، ويتم فصل المشتقات الخفيفة من زيت الامتصاص بعملية التجريد حيث يتم تسخين زيت الامتصاص المشبع بالمشتقات الخفيفة حتى الغليان بواسطة بخار الماء ثم يمرر الى عمود التجريد فتتصاعد المنتجات الخفيفة الى اعلى البرج و تكثف بتبريدها بالماء تحت ضغط اما الزيت غير المتبخر فينساب من اسفل البرج لإعادة استخدامه .

رابعا/ الامدصاص (الامتزاز) Adsorption

تتصف بعض المواد الصلبة الشديدة المسامية الانتقائية العالية لامدصاص مركبات معينة و بذلك يمكن فصل بعض المركبات بهذه الطريقة فيستخدم مثلا السيلكا جل لفصل المركبات الاروماتية من الهيدروكربونات الاخرى و يستخدم الفحم الحيواني المنشط لإزالة المكونات السائلة من المشتقات الغازية و تشبه عملية الامدصاص عملية الامتصاص بالزيت الى حد ما من حيث الهدف الا انها تختلف عنها من حيث الاساس .

خامسا/ الانتشار الحراري Thermal diffusion

عند امرار مزيج من الهيدروكربونات عبر فتحة ضيقة بحدود 0.025 سم بين سطحين احدهما ساخن و الاخر بارد فان بعض المكونات تتركز بالقرب من السطح الساخن و الاخرى تتركز بالقرب من السطح البارد و تعرف هذه الظاهرة في الفصل بالانتشار الحراري .

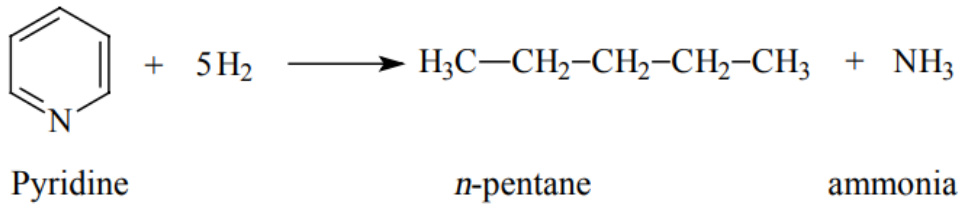
.....

التكسير الهيدروجيني Hydrocracking

التكسير بالهيدروجيني هو عمليات كيميائية تستخدم في مصافي البترول لتحويل المواد الهيدروكربونية ذات درجات الغليان العالية مثل نواتج التقطير الشمعية waxy distillate إلى منتجات ذات درجات غليان أقل مثل البنزين والكيروسين ووقود الطائرات وزيت الديزل باستخدام غاز الهيدروجين.

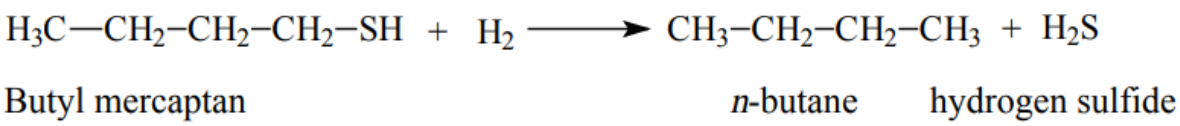
١- إزالة النيتروجين Denitrogenation

يتم تسكير روابط الكربون-النيتروجين مع تكوين الأمونيا.



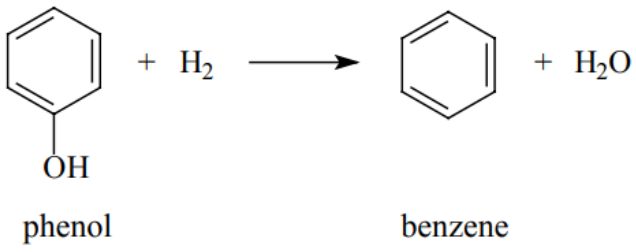
٢- ازالة الكبريت Desulfurization

يتم تكسير الروابط الكبريتية-الكربونية لتكوين كبريتيد الهيدروجين.



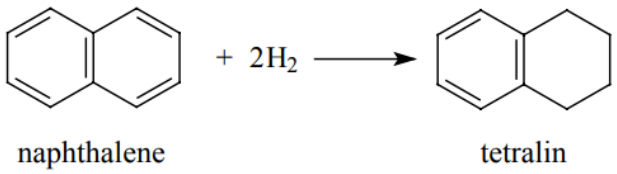
٣- ازالة الأكسجين Deoxygenation

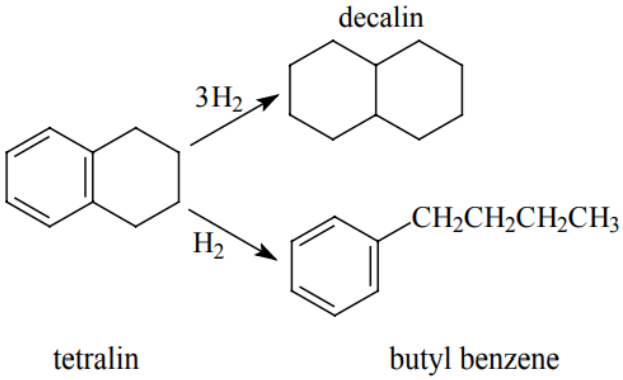
يتم تكسير روابط الكربون-الأكسجين مع تكوين الماء.



٤- الهدرجة Hydrogenation

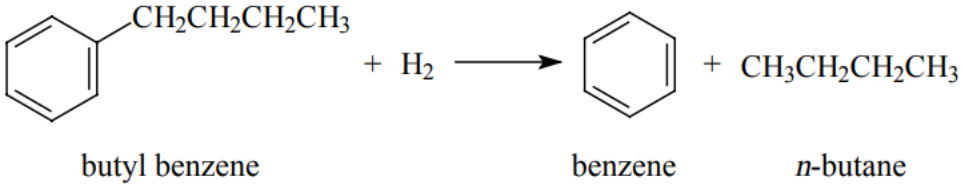
تشبع الاواصر المزدوجة للأوليفينات أو المركبات الأروماتية.





٥- فصل المواد الهيدروكربونية المستقيمة من الحلقات الأروماتية

The splitting of straight hydrocarbons from aromatic rings

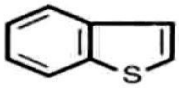
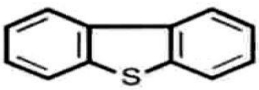
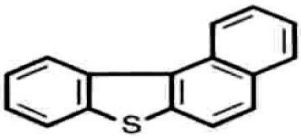


عمليات تنقية البترول الخام

قبل تسويق المشتقات البترولية المختلفة لابد من ازالة بعض الشوائب او التقليل من تركيزها الى حد كبير. ومن الشوائب المألوفة مع البترول الخام crude oil (البترول غير المكرر unrefined petroleum):

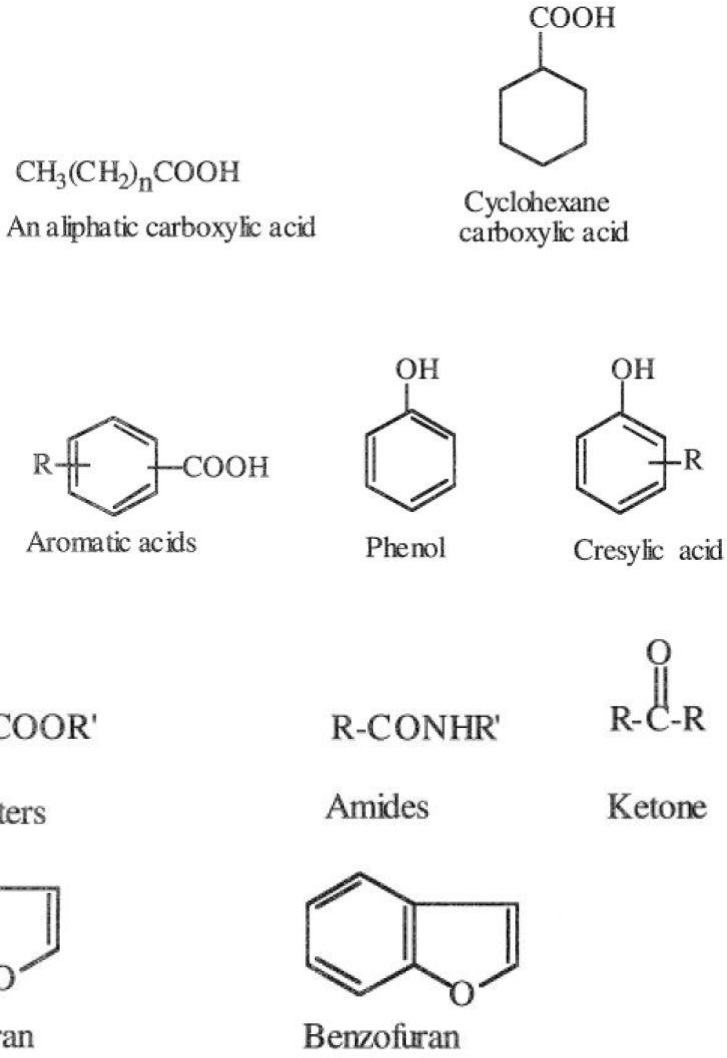
١. **المركبات الكبريتية** التي تسبب رائحة كريهة ، لها تأثير في تقليل المضافات المضادة للقرقعة التي تضاف الى بنزين السيارات و الطائرات مثل رابع اثيلات الرصاص Tetraethyllead $(CH_3CH_2)_4Pb$ ، ويوجد توجه عام في العالم للتقليل من مركبات الكبريت في المشتقات النفطية بسبب مشاكل تلوث البيئة .

انواع المركبات الكبريتية الموجودة في البترول الخام هي

RSH	Thiols (Mercaptans)
RSR'	Sulfides
	Cyclic Sulfides
RSSR'	Disulfides
	Thiophene
	Benzothiophene
	Dibenzothiophene
	Naphthobenzothiophene

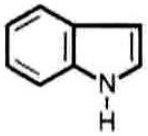
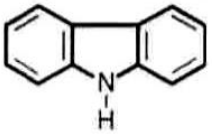
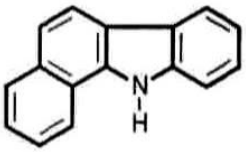
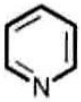
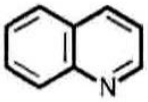
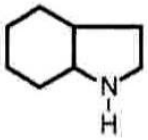
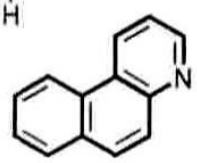
٢. **المركبات الاوكسجينية** مثل الكيلات الفينولات ، الحوامض النفثينية .

انواع المركبات الاوكسجينية الموجودة في البترول الخام هي



٣. المركبات النتروجينية

انواع المركبات النيتروجينية الموجودة في البترول الخام هي

Pyrrole	C_4H_5N	
Indole	C_8H_7N	
Carbazole	$C_{12}H_9N$	
Benzo(a)carbazole	$C_{16}H_{11}N$	
Pyridine	C_5H_5N	
Quinoline	C_9H_7N	
Indoline	C_8H_9N	
Benzo(f)quinoline	$C_{13}H_9N$	

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

١. **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 .

٢. **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 اكسيد الرصاص في الصودا الكاوية .

٣. **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 .

٤. **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 .

٥. **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 ١٣ 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 .

٦. **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 .

المنتجات البترولية

الغازات البترولية Petroleum Gas

يوجد مصدران للغازات البترولية ، المصدر الاول و الرئيسي هو **الغاز الطبيعي Natural gas (Associated petroleum gas الغاز المصاحب للنفط)** و الذي يتكون من الهيدروجين و الميثان و الايثان و البروبان و البيوتان و بعض الشوائب مثل غاز H_2S وقليل من CO_2 ، و المصدر الثاني يشمل الغازات الناتجة من بعض عمليات التصفية و التي تعرف **بغاز المصافي** كما هو الحال في عمليات الحل الحراري و الحل الحراري المحفز . و تستخدم هذه الغازات كوقود للتسخين و كمواد اساسية للصناعات البتروكيمياوية .

الغاز المسال Liquid petroleum gas (LPG) (غاز المطابخ) C_4-C_3 :- و الذي يتكون من مزيج من البروبان و البيوتان و التي تفصل من الغاز الطبيعي او غاز المصافي حيث يمكن تسييل هذه المشتقات الغازية تحت تاثير الضغط فقط ، ويكون البيوتان بنسبة عالية وهو غاز سام لذلك يضاف له بعض مركبات الكبريت مثل المركبتانات او الثايوفين لاعطائه رائحة مميزة لمعرفة تسرب الغاز ومنع حوادث الحرائق لكون المزيج الغازي من البروبان والبيوتان عديما الرائحة.

الكازولين Gasoline

يعتبر الكازولين احدى اهم النواتج البترولية C4-C12 و يطلق هذا المصطلح على المشتقات النفطية التي تتراوح درجة غليانها 25 - 190 درجة مئوية و التي تستخدم كوقود للمحركات مثل السيارات و الطائرات بعد ان تجري عليه العديد من العمليات و المعالجات .

أ- الكازولين الطبيعي Natural gasoline

يتكون الغاز الطبيعي من الهيدروكربونات المشبعة مثل البيوتان و البنتان و التي تمثل جزءا من مكونات الغاز الطبيعي و التي يتم فصلها من الغاز الطبيعي بواسطة التقطير التجزيئي والتي تمتلك البرافينات هذه اعلى عدد اوكتاني واطيء رديء الاحتراق ولتحسين نوعية الكازولين نستعمل بعض المضافات والتي يكون لها عدة فوائد منها:-

أ- مضادات القرقعة مثل رابع اثيلات الرصاص وهي مضافات ترفع العدد الاوكتاني.

ب- التحول الايزومري لزيادة العدد الاوكتاني حيث يحول البيوتان الى الايزوبيوتان والبنتان الى الايزوبنتان فمثلاً العدد الاوكتاني للبيوتان الاعتيادي (٦٢) اما الايزو بنتان (٩٢).

ج- مضادات الاكسدة حتى لا يحصل اكسدة ويؤدي الى احتراق السيارة.

د- مضافات لتحسين لون الكازولين.

هـ- مضافات لتقليل التاكل. فمثلا يحتوي الكازولين الطبيعي على (H_2S) وبعض المركبتانات التي يجب ازالتها بمعاملة الكازولين بمحلول (NaOH) ثم تجفيفه.

و- مضافات تمنع الانجماد داخل السيارة.

كازولين السيارات Motor gasoline نظرا لتطور صناعة السيارات في العالم ازداد الطلب على كازولين السيارات و تنوعت مصادره من المشتقات النفطية حيث ادخلت العديد من عمليات التصفية لانتاج انواع محسنة مثل عمليات البلمرة و الالكلة و التحول الايزوميري .

المواصفات الاساسية لكازولين السيارات :

- يجب ان يحترق الكازولين بلطف في المحركات دون حدوث اي قرقعة .
- يجب ان يتسم بدرجة معينة من التبخر .
- يجب ان لايكون تطايره شديدا بحيث يملأ بخاره مجرى الوقود .
- يجب ان يكون خاليا من المكونات الواطئة التبخر بحيث يصعب تبخرها عند الاحتراق .
- يجب ان يكون تبخره تاما و نظيفا دون ترك اي مخلفات صلبة او صمغية .

زيت الغاز و وقود الديزل Gas oil and Diesel Oils

يشمل وقود الديزل على المشتقات النفطية التي يتراوح مدى غليانها بين 190 – 385 مئوية و يستخدم زيت الغاز بمثابة وقود للشاحنات الكبيرة و مكائن سحب القاطرات و الناقلات . و تعتبر الهيدروكربونات ذات السلاسل المستقيمة غير المتفرعة من المكونات المهمة و الاساسية لوقود الديزل الجيد و يعبر عن جودة وقود الديزل بما يعرف بالعدد السيتاني حيث يبلغ العدد السيتاني لوقود الديزل الجيد حوالي 50 . وتجري على وقود الديزل العديد من فحوصات السيطرة النوعية مثل درجة الوميض ، درجة الانسكاب ، نسبة الماء و نسبة الرواسب و المخلفات الكربونية و المحتوى الرمادي و الكبريتي .

الكيروسين و زيوت التسخين Kerosine and heating oils

يشمل الكيروسين على المشتقات النفطية التي يتراوح مدى غليانها بين 185 – 245 مئوي . بالرغم من ان استخدام الكيروسين لاغراض الاضاءة و الاغراض المنزلية قد انخفض بشكل كبير الا انه لا يزال يستخدم في الكثير من البلدان العالم لاغراض التدفئة و غيرها . عند استخدام الكيروسين بمثابة وقود للاحتراق يجب ان لا يصحب ذلك تولد

دخان اسود او نواتج غير مقبولة و يتطلب لمثل هذه الاستخدامات المنزلية وقود ذو درجة وميض مرتفعة نسبيا بحدود 50 مئوي وذلك للتقليل من خطورة نشوب الحرائق بسبب وجود اللهب بالقرب من مستودع الوقود .

زيوت الوقود Fuel oils

تتكون زيوت الوقود او ما تعرف بزيوت الافران من مخلفات عمليات تقطير النفط الخام حيث يتم مزجها مع بعض المشتقات النفطية المناسبة لتكييف لزوجتها حسب الطلب . و يستخدم حوالي 70% من هذه الوقود لتوليد البخار في محطات توليد الطاقة الكهربائية و في المصانع المستخدمة للاغراض الصناعية .

زيوت التشحيم Lubricating oils

تمثل زيوت التشحيم حوالي 2% من مكونات النفط الخام و تعتبر من المشتقات النفطية المريحة نسبيا حيث يرافق عمليات تصفيتها فصل العديد من النواتج العرضية المهمة مثل المواد الشمعية و الاسفلت و غيرها . و تتسم البرافينات الهيدروكاربونية المكونة لزيوت التشحيم بدرجات غليانها المرتفعة و بخصائص تشحيمية اخرى مثل استقرارها الحراري عند درجات الحرارة العالية و انسيابيتها عند درجة الحرارة الواطئة و التغير القليل في لزوجتها عند المدى الحراري المطلوب .

الشمع النفطي Petroleum wax

يعتبر الشمع من المشتقات البترولية المهمة وذلك لاهميته في الصناعات الحديثة من ناحية صعوبة الحصول عليه من المصادر الحيوانية و النباتية بالكمية المطلوبة اضافة الى كون مصادره الطبيعية غير النفطية مكلفة اقتصاديا . بينما يمكن فصل الشمع البترولي من البترول الخام بسهولة و بنقاوة عالية اضافة الى مقاومته العالية جدا للماء و الرطوبة وكونه عديم الطعم و الرائحة مما ادى الى توسع استخدامات الشمع البرافيني في معظم مغلفات الاغذية و الادوية و العطور و استخدامات اخرى منزلية و صناعية عديدة .

الاسفلت البترولي Petroleum asphalts

يوجد الاسفلت بشكل طبيعي مع معظم اصناف النفط الخام حيث يتم فصله منها بواسطة عمليات التصفية حيث يتخلف الاسفلت بعد عمليات التقطير تحت الضغط المخلخل للمشتقات الثقيلة للنفط الخام . تكون هذه المخلفات صلبة او شبه صلبة ولكن عند ترك نسب محددة من الاجزاء النفطية مع الاسلفت او عند مزجه بنسب محددة مع بعض القطرات الزيئية فنحصل على نوع من الاسفلت السائل يعرف بزيت الطرق الذي يستخدم في رش الطرق عند التبليط .

الصناعات البتروكيمياوية

يقصد بالصناعات الكيمياوية هي العمليات او الصناعات البتروكيمياوية التي تعتمد اساسا على استخدام النفط الخام او الغاز الطبيعي و مشتقاتها كمواد اولية و عموما فان البتروكيمياويات مركبات عضوية تصنع من مركبات اساسية مثل الميثان او الايثان و غيرها . اضافة الى ذلك هنالك العديد من البتروكيمياويات اللاعضوية اي التي لا تحتوي على الكربون غير انها تعتمد على البترول كمادة اولية اساسية مثل الكبريت و الامونيا و اليوريا و حامض النتريك و حامض الكبريتيك و نترات الامونيوم و غيرها .

الغاز الطبيعي هو أحد مصادر الطاقة البديلة عن النفط من المحروقات عالية الكفاءة قليلة الكلفة قليلة الانبعاثات الملوثة للبيئة .الغاز الطبيعي مورد طاقة أوليّة مهمة للصناعة الكيماوية. يستخرج الغاز الطبيعي من ابار شبيهة بابار النفط يوجد الكثير من تجمعات الغاز ويتم نقل الغاز بالانابيب من منصات الإنتاج إلى معمل التكرير حيث ينقّى. في مرحلة التنقية الأولى ، يزال الماء واي سائل أخرى من الغاز بفعل الجاذبية ثم يمرر الغاز الجاف عبر مبرد حيث يتسيل البروبان ويجمعان . ويسوق غازا البترول المسيل كمواد اولية لتصنيع الكيماويات أو يعبأ في قواوير كوقود للسخّانات ومواقد الطبخ في المنازل. ما يتبقى من الغاز الطبيعي يمكن ضخه عبر شبكة امداد أو يمكن تسيله بالتبريد والضغط وتسويقه كغاز طبيعي مسيّل.

الغاز الطبيعي عديم اللون، و الشكل، ولا رائحة له في صورته النقية ، هو قابل للاحتراق ، وعندما يحترق فإنه يعطي قدرا كبيرا من الطاقة. خلافا لبقية أنواع الوقود الحفري ، أيضا نظيف وعند حرقه تنبعث منه مستويات أدنى من مركبات يحتمل أن تكون ضارة في الهواء .

التركيب الكيميائي للغاز الطبيعي هو الميثان ,(CH_4) أقصر وأخف جزيء هيدروكربون .ويحتوي أيضاً على هيدروكربونات غازية أثقل مثل إيثان ,(C_2H_6) بروبان (C_3H_8) والبيوتان ,(C_4H_{10}) وكذلك غازات أخرى محتوية على الكبريت ,بكميات متفاوتة، انظر أيضاً مكثف الغاز الطبيعي .الغاز الطبيعي المحتوي على هيدروكربونات غير الميثان يسمى غاز طبيعي مبتل. الغاز الطبيعي المحتوي فقط على الميثان يسمى غاز طبيعي جاف.

المكوّن	الوزن %
ميثان(CH_4)	70-90
إيثان(C_2H_6)	5-15
بروپان (C_3H_8) و بيوتان(C_4H_{10})	< 5
الباقي	CO_2, N_2, H_2Sإلخ.

انتاج 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 .

١. عملية التحويل البخاري لغاز الميثان CH_4 Steam Reforming

$$CH_4 + H_2O\ (steam) \xrightarrow{NiO} CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

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 .

٢. عملية الاكسدة الجزئية للميثان CH_4 Partial Oxidation

تجري العملية بحرق الغاز الطبيعي او بخار النفثا بكمية من الاكسجين

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$

استعمالات الغاز المصنع : يستعمل هذا الغاز بكثرة في انتاج الامونيا و سيانيد الهيدروجين و اليوريا و غيرها .

الصناعات البتروكيمياوية

اولا : انتاج الامونيا

الأمونيا أو الأمونياك أو غاز النشادر هو غاز قلوي لا لون له. يتشكل من جزء نتروجين واحد وثلاثة أجزاء هيدروجين . والأمونياك أخف من الهواء ولها رائحة نفاذة مميزة. الرمز الكيمائي له هو NH3.

طريقة هابر-بوش لانتاج الامونيا صناعيا

وهي الأهم صناعيا وتجري عن طريق التفاعل المباشر بين النتروجين والهيدروجين عند ضغوط مرتفعة بوجود عامل مساعد.

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

إن كلا من الغازين يمكن الحصول عليهما بسهولة ورخص. يتم مزج حجم واحد من النتروجين مع ثلاثة حجوم من الهيدروجين تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة عالية (٣٠٠ ضغط جوي، ٤٧٥°م) وبوجود عامل مساعد من أكسيد الحديد المنشط ببعض أكسيد المعادن مثل: أكسيد الألومنيوم هذا وتزداد نسبة الأمونيا بازدياد الضغط وانخفاض درجة الحرارة.

ثانيا : صناعة سيانيد الهيدروجين HCN

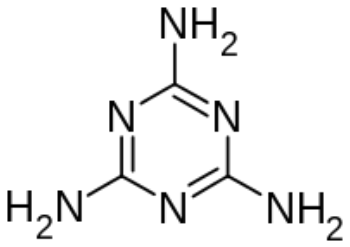
سيانيد الهيدروجين Hydrogen cyanide (واسمه التاريخي الشائع الحمض البروسي Prussic acid) وهو سائل عديم اللون، شديد السمية يغلي فوق درجة حرارة الغرفة بقليل. بالرغم من تنوع الطرق الصناعية لانتاج سيانيد الهيدروجين المستخدم في صناعة العديد من المواد البتروكيمياوية الوسطية مثل سيانيد الصوديوم ، الامينات الثلاثية الالكيل ، اصباغ الفيروسيانيد فان الطريقة المرغوبة لإنتاجه صناعيا هي من تفاعل الامونيا و الميثان و الهواء و التي تعتمد على التفاعل التالي :

$$CH_4 + NH_3 + O_2 \longrightarrow HCN + H_2 + 2\,H_2O$$

في هذه العملية يستخدم الهواء لحرق جزء من الميثان للحصول على الطاقة اللازمة للتفاعل لكون تفاعل تكوين HCN ماص للحرارة .

ثالثا : صناعة الميلامين

ميلامين هو مركب كيميائي عضوي حلقي، صيغته $C_3H_6N_6$. صلب عند الظروف القياسية ويأتي على شكل بودرة بيضاء اللون. تتكون حلقاته من ذرات من الكربون والنيتروجين والهيدروجين. قادر على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. وهو مركب شديد القاعدية حيث رقمه الهيدروجيني PH = 8.1. قليل الذوبان في الماء ويستخدم عادة كمادة مضافة للبولميرات (المادة الأولية للبلاستيك) وهذه المادة المضافة تكون مانعه للاحتراق، والسبب في استخدامه هو احتواؤه على كمية كبيرة من النيتروجين التي تبلغ ٦٦%.



يدخل الميلامين في عمل خلطات من الخرسانة المسلحة عالية المقاومة. ويستخدم الميلامين في صناعة الأحبار والبلاستيك الملون، والصمغ والمواد اللاصقة، والألياف الصناعية، والسبورات والألواح المصقولة. يستخدم الميلامين في صناعة الأسمدة لاحتوائه على نسبة عالية من النيتروجين ويستخدم الميلامين في صناعة بعض الأدوية ، كما تستخدم المحاليل المائية للميلامين – فورمالدهيد في صناعة ألواح الخشب الضغوط أو الخشب الرقائقي وكذلك في صناعة الورق وصناعة النسيج.

ينتج الميلامين صناعيا بتسخين اليوريا و امرار الغازات الناتجة المتكونة الايزوسيانيك و الامونيا فوق عامل مساعد صلب مثل السيلكا جيل . ثم يبرد المزيج الغازي الخارج بالماء البارد ثم يفصل الملامين الناتج و ينقى باتباع عمليات الترشيح و البلورة ، و يحدث التفاعل على مرحلتين :

$$NH_2CONH_2 \longrightarrow HNCO + NH_3 \quad ...(1)$$

$$6\,HNCO \longrightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 3\,CO_2 \quad ...(2)$$

ان التفاعل الاول ماص للحرارة و يحتاج الى 800 كيلوسعرة / كغم من اليوريا اما التفاعل الثاني فانه باعث للحرارة يحرر حوالي 1100 كيلوسعرة / كغم ميلامين و عموما فان العملية بمجملها ماصة للحرارة .

رابعا : صناعة سماد اليوريا Urea fertilizer industry

يبدأ التفاعل تحت الضغط بين غاز الامونيا و ثاني اوكسيد الكربون و تكوين ما يسمى كاربامات الامونيوم التي تتفكك الى الماء و اليوريا حيث يسحب الماء المتكون .

$$NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_2COONH_2 \longrightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$$

الظروف التشغيلية : 200 م ^{o} ، (300 – 350 ضغط جوي)

حيث ان الطن الواحد من اليوريا المنتجة يحتاج الى 600 كغم من الامونيا و 750 كغم من CO_2 .

بتغيير نسبة النتروجين في السماد المتكون يمكن انتاج انواع مختلفة من الاسمدة وهي :

١. نترات الامونيوم (33% نيتروجين) امونيا + حامض النتريك ⟵ نترات الامونيوم
٢. كبريتات الامونيوم (20% نيتروجين) امونيا + حامض الكريتيك ⟵ كبريتات الامونيوم
٣. فوسفات الامونيوم (18% نيتروجين) امونيا + حامض الفوسفريك⟵ فوسفات الامونيوم

مع امكانية الجمع بين نوعين لانتاج اسمدة مختلطة :

كبريتات الامونيوم + نترات الامونيوم ⟵ كبريتات نترات الامونيوم

- تشتهر اليوريا كسماد نيتروجيني صلب يحتوي على 46 % نيتروجين يتحول في التربة عند الاستعمال الى نترات مغذية للنباتات .
- الاستخدامات الصناعية لليوريا : تستعمل اليوريا في صناعة الميلامين و راتنجات يوريا – فورمالدهايد و الهيدرازين و كمادة مؤكسدة فعالة عند خلطها مع بيروكسيد الهيدروجين .

الشركة العامة للصناعات البتروكيمياوية

العراق - البصرة

تأسست الشركة العامة للصناعات البتروكيمياوية في البصرة – خورالزبير عام ١٩٧٧ والهدف منها صناعة المواد الاولية التى تدخل في صناعة المواد البلاستيكية (البولي اثيلين والبولي فاينيل كلورايد) واية منتجات بتروكيمياوية اخرى تعتمد على الغاز الطبيعي او المنتجات النفطية الاخرى.

- تبعد الشركة عن مركز المحافظة بحدود (٢٨) كم على الطريق العام بصرة – سفوان.
- وقع عقد تنفيذ المجمع مع شركة لومس تيسن (ABB LUMMUS GLOBAL) عام ١٩٧٦ على اساس تسليم المفتاح الجاهز بمبلغ (١,١) مليار دولار امريكي لإنتاج (١٥٠) الف طن حبيبات بلاستيكية.
  ١. بولي اثيلين (POLYETHYLENE) عالي الكثافة (HDPE) وواطئ الكثافه (LDPE)
  ٢. بولي فينيل كلورايد PVC
  ٣. حبيبات التلوين(MASTER BATCH)
- يشمل المجمع بالإضافة الى الوحدات التشغيلية (الإنتاجية) على جميع الخدمات الفنية التي تحتاجها للعمليات الإنتاجية مثل توليد الكهرباء ، الماء ، البخار ، الهواء ، النتروجين ورش الصيانة ، ابنية ادارية ، دور سكنية

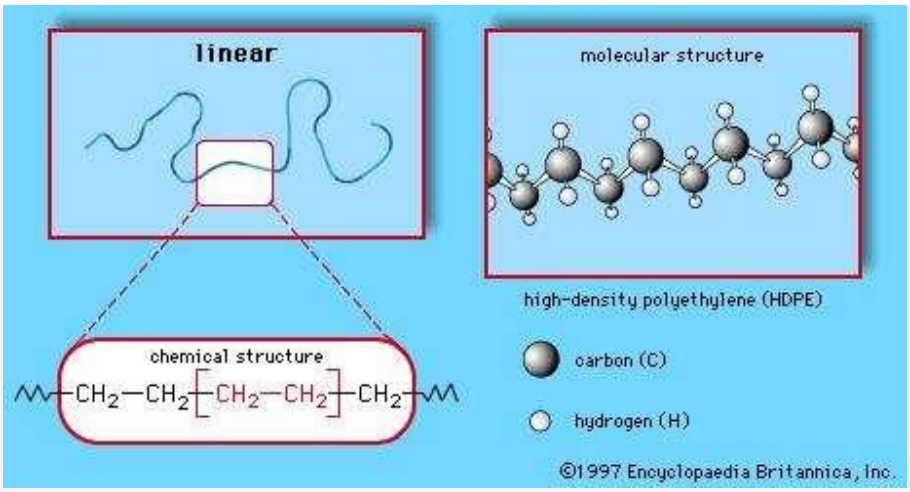
تنتج الشركة نوعين من المنتجات

اولا/ البولى اثيلين

البولي إثيلين هو بوليمر يتألف من سلاسل طويلة من مونومر الإثيلين. يرمز له في الصناعة برمز PE بنفس النمط الذي ترمز به بوليميرات أخرى مثل PP البولي بروبيلين وPS البولي ستايرين. توجد عدة انواع للبولي اثلين:

١- بولي اثيلين عالي الكثافة HDPE (High-density polyethylene)

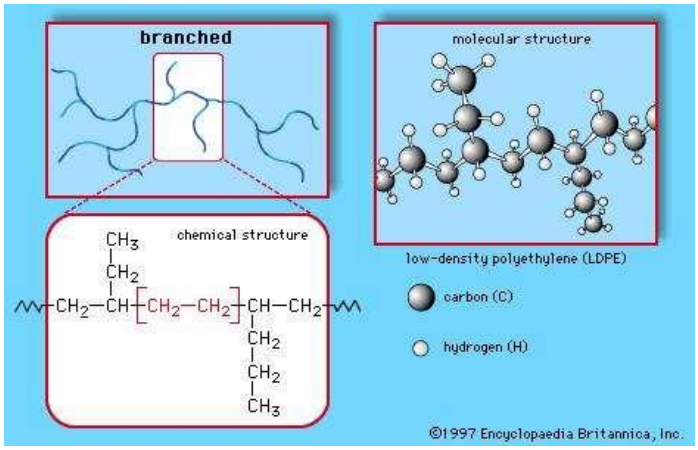
البولي إيثيلين العالي الكثافة (HDPE) هو نوع من البلاستيك العالي الكثافة. ويعتبر البولي إيثيلين العالي الكثافة أكثر صلادة من أنواع البولي إيثيلين الأخرى، وهو أثقل وأكثر قساوة بالمقارنة مع البولي إيثيلين المنخفض الكثافة. البولي إيثيلين العالي الكثافة أخف من الماء. وهو قابل للمعالجة في الآلات المكنية، وتوصيله باستخدام طرق اللحام الخاصة. ومن الصعب للغاية ان يتم توصيله باستخدام المواد اللاصقة. ويمتاز بمظهر طبيعي وبلون شبيه بشمع العسل. ولاضرر من ملامسته للمواد الغذائية.



الاستخدامات
لإنتاج الخزانات الكبيرة و الاوعية
قناني المنظفات و الكيمياويات
انابيب المياه البلاستيكية و توزيع خطوط الغاز
لصناعة الصناديق البلاستيكية و الاثاث المنزلي
القناني الصغيرة و خيوط الحبال
لصناعة العبوات
لإنتاج انابيب الري بالتنقيط و المجاري
لإنتاج القوارب و خزانات الكازولين و حاويات الشحن
اكياس حفظ الاطعمة رقائق تغليف الاطعمة
الاواني المنزلية ذات العمق القليل
لإنتاج عبوات الحليب و الزيوت و الماء
لصناعة الرقائق البلاستيكية
تصنيع لعب الاطفال و الاواني
لصناعة حاويات النفايات الصغيرة و حاويات الوقود

٢- بولي اثيلين واطئ الكثافة (LDPE) Low-density polyethylene

لبولي اثيلين منخفض الكثافة (LDPE) هو بلاستيك حراري مصنوعة من مونومر الإثيلين. كان في الصف الأول من البولي ايثيلين.

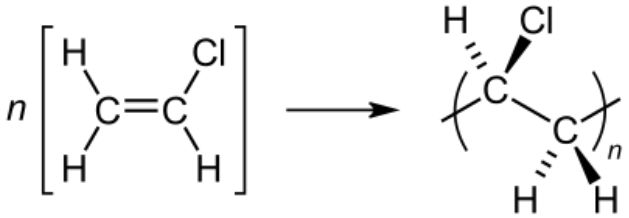


الاستخدامات
لإنتاج الادوات المنزلية ، لعب الاطفال ، اغطية العبوات ، حبيبات تلوين
رقائق للاستخدامات العامة ، الاكياس ، رقائق انكماش.
رقائق للاستخدامات الثقيلة ، الاغطية الزراعية ، الاكياس.
تصنيع الرقائق ذات السمك القليل تغليف السطوح بالرقائق.
تغليف القابلوات.
صناعة الرقائق لتغليف السطوح الكارتونية والمعدنية.
انتاج الانابيب المرنة صغيرة القطر و الافلام الرقيقة لاغرض الرزم.

٣- بولي فينايل كلورايد PVC

متعدد كلوريد الفينيل وفي الترجمات الحرفية **البولي فينيل كلوريد)** اختصاراً (PVC مادة بلاستيكية كثيرة الاستعمال وهو من أكثر المنتجات الثمينة للصناعة الكيميائية والبولي فينيل كلوريد من بوليميرات الضم التي تصنع منها كميات كبيرة جداً عبر آلية جذرية حرة. عالمياً أكثر من ٥٠% من البولي فينيل كلوريد المصنع يستخدم في البناء كمادة إنشائية لأنه رخيص وسهل التركيب. في السنوات الأخيرة قد استبدل البولي فينيل كلوريد مكان مواد إنشائية كثيرة في العديد من المناطق على الرغم من وجود مخاوف حول تأثير البولي فينيل كلوريد على البيئة والصحة البشرية. حيث أن هذا البوليمير غير مستقر

اتجاه الضوء والحرارة وهذا يؤدي إلى تغيرات واسعة في البنية وذلك بسبب إزالة HCl وهذا يؤثر أيضاً على خواصه الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية. يحضر البولي فينيل كلوريد من بلمرة كلور الفينيل وهو مركب هام جداً في الصناعة.



الاستخدامات
لإنتاج الرقائق الصلبة والنايلون والقولبة البلاستيكية.
لإنتاج الانابيب وكذلك خطوط المد الكهربائي
لإنتاج عوازل الاسلاك الكهربائية وفي صناعة الاجزاء المرنة من الانابيب والكاشي البلاستيكي، كعوب الاحذية وغيرها.

ثانيا/ المنتجات الكيمياوية

- سائل الكلور
- الصودا الكاوية
- حامض الهايدروكلوريك
- هايبوكلورات الصوديوم

المرحلة الثالثة-كيمياء
الكيمياء الصناعية
المحاضرة الثامنة
انبعاثات مصافي النفط
التلوث النفطي

تصنيف انبعاثات مصافي النفط

تصنف انبعاثات مصافي النفط تبعاً لمصدرها في مجموعتين رئيسيتين، الأولى مجموعة الانبعاثات الهيدروكربونية، وهي المركبات العضوية التي تنتج عن تسرب المواد الهيدروكربونية من الأوعية وخطوط الأنابيب، والخزانات. أما المجموعة الثانية فتتكون من نواتج حرق الوقود في أفران عمليات التكرير ومحطات توليد بخار الماء والطاقة الكهربائية، مثل أكاسيد الكبريت SOx، وأكاسيد النيتروجين NOx وغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2. يبين الجدول 1 أهم الانبعاثات الناتجة عن مصافي النفط، ومصادرها.

- **أكاسيد الكربون COx**

يعتبر غاز ثاني أكسيد الكربون من المركبات الضرورية للحياة البيولوجية، وعند المستويات الطبيعية ليس له آثار سلبية، إلا أنه قد يؤدي إلى حدوث أضرار على صحة الإنسان أو البيئة عندما تتجاوز نسبته في الهواء الجوي الحدود الطبيعية.

ينبعث غاز ثاني أكسيد الكربون في مصافي النفط بشكل رئيسي من أفران عمليات التكرير، والمراجل البخارية، ومحطات توليد الطاقة الكهربائية، وعمليات حرق الكربون أثناء تنشـــيط العامل الحفاز في وحدات التكســـير بالعامل الحفاز المائع FCC، وحرق الغازات الفائضة في منظومة الشعلة. كما تطلق مصافي النفط أول أكســـيد الكربون CO من حرق الوقود في أفران عمليات التكرير، وحرق الغازات الفائضة في الشعلة. وتعتمد كمية غاز أول أكسيد الكربون المتشكل على نوع الوقود

المستخدم في الأفران، وجودة الحراقات المستخدمة، ومدى قدرتها على ضبط نسبة الأوكسجين الداخل إلى الحراق بالقيمة التي تضمن ضبط تفاعل حرق الكربون لتحويل أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون.

الجدول 1: أهم الانبعاثات الناتجة عن صناعة تكرير النفط ومصادرها

الانبعاثات	المصدر
COx	• أفران عمليات التكرير • مراجل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية • تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC • منظومة الشعلة
SOx	• أفران عمليات التكرير • مراجل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية • تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC • منظومة الشعلة • وحدة استرجاع الكبريت
NOx	• أفران عمليات التكرير • مراجل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية • تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC • منظومة الشعلة
المركبات العضوية الطيارة VOC	• تخزين ونقل وتحميل النفط الخام والمشتقات النفطية • وحدات معالجة المياه الملوثة • تنفيس الأوعية لتخفيض ضغطها • تسرب الهيدروكربونات من المعدات
الجزيئات الصلبة PM، والمعادن	• أفران عمليات التكرير • مراجل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية • تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC • حرق الغازات في منظومة الشعلة

- **أكاسيد الكبريت SOx**

تنطلق أكاسيد الكبريت نتيجة احتراق المركبات الكبريتية الموجودة في الوقود المستخدم في الأفران، ومراجل إنتاج بخار الماء، ومحطات توليد الطاقة الكهربائية، ومن حرق الغازات الفائضة في الشعلة، ومصادر أخرى متنوعة. لانبعاثات أكاسيد الكبريت أضرار شديدة على صحة الإنسان والبيئة، وذلك عندما تتفاعل مع رطوبة الجو لتشكل ذرات حمض الكبريت، أو ما يسمى بالمطر الحمضي، الذي يسبب تلف المزروعات، وتآكل الهياكل والمنشآت المعدنية. (Ramboll, 2014)

- **أكاسيد النيتروجين NOx**

تختلف كمية أكاسيد النيتروجين المنبعثة من المصافاة باختلاف نوع الوقود المستخدم ومحتواه من المركبات النيتروجينية والهيدروجين، فكلما زادت نسبة الهيدروجين في الوقود ارتفعت درجة حرارة اللهب، وبالتالي تزداد كمية NOx المنبعثة.

- **الجسيمات الدقيقة**

تتشكل الجسيمات الدقيقة Particulate Matter (PM) في المصفاة إما نتيجة حرق الوقود في أفران العمليات ومراجل إنتاج البخار ومحطات توليد الطاقة الكهربائية، أو من عمليات خاصة تجري في الوحدات الإنتاجية، مثل عمليات حرق الكربون المترسب على سطح العامل الحفاز.

- **المركبات العضوية الطيارة**

تتكون المركبات العضوية الطيارة VOC من مجموعة من مواد هيدروكربونية غازية تحتوي على ذرات الكربون، أهمها، الهيدروجين، والميثان، وبعض المركبات العضوية الخفيفة، مثل الإثيلين، والبروبان، والبروبيلين، والبيوتين

والبيوتيلين، والبنتـان، والألكيلات، والبنزين العطري، والتولوين، والزايلين، والفينول، والعطريـات التي تحتوي على تســع ذرات كربون، إضـــافة إلى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات PAH، والغازات غير العضـــوية، مثل حمض فلور الماء، والأمونيا، وكبريتيد الهيدروجين H_2S.

تنبعث المركبات العضـوية الطيارة على شـكل غيوم هيدروكربونية متناثرة في الجو Fugitive Emissions، إما نتيجة تســرب المواد الهيدروكربونية من توصـيلات الأنابيب والصـمامات، ومحاور المضـخات والضـواغط، أو من أحواض فصـــل الزيت ومعدات وحدات معالجة المياه الملوثة، ومن خزانات النفط الخام والمنتجات النفطية، وعمليات تفريغ وتعبئة حاويات النفط الخام والمشتقات النفطية.

التلوث النفطي

مصادر تلوث المياة بالنفط

١-قيام بعض ناقلات النفط بتفريغ محتويات صهاريجها من المخلّفات البترولية في مياه البحار وتنتقل المواد النفطية هذه إلى السواحل، مسببة تلوث البيئة الساحلية ومؤثرة في الأحياء الموجودة في السواحل، ومؤثرة على مياه الشرب، حيث الكثير من الدول تستعمل مياه البحر للشرب بعد تحليلها .

٢- غرق الناقلات النفطية المحمَّلة بالنفط أو اصطدامها بالسفن الأخرى .
٣- تدفق زيت البترول أثناء عمليات التنقيب عن النفط في المناطق المغمورة، وقد يؤدي ذلك إلى موت عدد لا يحصى من طيور البحر والأسماك والدلافين والكائنات البحرية الكثيرة.

٤- وقد يحدث التسرّب بانفجار آبار النفط في البحر أو بأجهزة إنتاج النفط الموجودة في البحر أو على الشواطئ أو حدوث تآكل كيماوي في خطوط أنابيب النفط البحرية.

٥-كما إن من أسباب التلوث في البحار إلقاء مخلّفات الصناعات البترولية في مياه البحار.

مكافحة التلوث النفطي

يتم التخلّص من المنطقة الملوثة بالطرق التالية

١ ـ استخدام الحواجز الطافية لتسييج البقعة النفطية للحيلولة دون انتشار النفط.
٢ ـ استعمال المواد الماصّة التي تعرقل حركة البقعة النفطية جزئياً مثل الصوف الزجاجي.
٣ ـ استعمال طريقة المصّ بواسطة أجهزة خاصة تمصّ البقع النفطية مثل المكانس الكهربائية، وبذلك يتمكن من فصل النفط عن الماء.
٤ ـ استعمال أجهزة تقوم بقشط طبقة النفط السميكة الطافية فوق سطح المياه ويتم تجميع النفط المقشوط وسحبه باستخدام المضخّات..
٥ ـ ويمكن مكافحة التلوث النفطي بواسطة البكتيريا. وقد وجد بعض العلماء أن عدداً من الإحياء الدقيقة المجهرية التي تستطيع تحليل المواد النفطية في الوقت نفسه تستطيع تحويل البُقع النفطية إلى قطرات دقيقة جداً في الماء.

العمليات التي تتعرض لها البقعة النفطية اثناء سيرها في البيئة

١ الانتشار (spreading)

٢ الإجراف (Drifting)

٣ التبخر (Evaporation)

٤ التفكك-التحلل الطبيعي (Natural Dispersion)

٥ مستحلب- خليط ماء ونفط (water in oil Emulsification)

٦ الذوبان (Dissolution)

٧ الأكسدة (Oxidation)

٨- الترسب (Sedimentation)

١ - التحلل البكتيري (Biodegradation)

أثار التلوث النفطي بيئياً واقتصادياً :

- **أثاره السامة :**

يعتبر النفط ومشتقاته ذو خطورة سمّية عالية نظراً لانبعاث الغازات عند التبخر أو تحلل جزيئات النفط المنسكب، وكذلك لاحتواء النفط وخصوصا النفط الخام على غازات سامه أخرى ككبريتيد الهيدروجين (H_2S) وغيره.

- أثاره على الحياة البحرية :

يؤثر النفط ويضر بالأحياء البحرية مما يسبب تسممها أو نفوقها. ويكون الضرر عند تسرب النفط لحظي او طويل المدى، فالضرر اللحظي يلحق الحيوانات البحرية والنباتات على سطح الماء كالطيور أو الحيوانات القريبة من السطح كعجول البحر، أما بالنسبة للضرر طويل المدى فيكون عند تحلل النفط وتأثيرة على السلسلة الغذائية لهذه الأحياء البحرية.

- أثاره على الصناعة :

للنفط المتسرب آثاره على المصانع ومصافي النفط لخطورة الحرائق أو الانفجارات وكذلك التأثير الأكبر يهدد محطات التحلية وذلك لإمكانية اختلاط مياه الشرب بالمواد الهيدروكربونية السامة مما يتسبب بإيقاف تشغيل تلك المحطات ولفترات قد تطول.

- أثاره الاقتصادية :

للتسرب النفطي اثار اقتصادية كبيرة من توقف للإنتاج وتأثير على الثروة السمكية و التكاليف الباهظة للمكافحة وتنظيف الشواطئ المتضررة.

انتهت محاضرات الكيمياء الصناعية
دعائي لكم بالنجاح والموفقية