البترول (النفط الخام) كلمة لاتينية قديمة معناها زيت الصخر لأن هذا السائل ينبع من بين الصخور. وتشير كلمة "البترول الخام "أو زيت النفط إلى الغازات التي توجد طبيعياً في حقول البترول والى السوائل التي تستخرج من آبار البترول وكذلك المواد الصلبة التي توجد ذائبة في السائل المذكور. ويتكون البترول أساساً من الفحوم الهيدروجينية، ولكنه يحتوي أيضاً على كميات مختلفة من مركبات تحتوي في تركيبها على الأوكسجين والنتروجين والكبريت. ويختلف البترول في الشكل والتركيب تبعاً للمنطقة التي يستخرج منها. فقد يكون عبارة عن سائل عديم اللون، سهل التطاير أو في حالة شبه جيلاتينية أو في شكل صخر الاسفلت أو قد يكون الزيت الخام أصفر، أو أحمر، أو بني، أو أسود ولكن على الغالب يكون لونه أخضر محمر أو أسود مائلاً إلى الخضرة .ومن المعروف أن الفحوم الهيدروجينية مقبولة الرائحة ولذا تعزى الرائحة الكريهة الملحوظة في بعض الزيوت الخام إلى وجود مركبات كبريتية بها.

أصل النفط الخام:

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 الكثير 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 الهيدروكربونية التي يتكون منها الخليط النفطي تتكون في باطن الارض بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن، يساعد في ذلك حرارة باطن الارض وعوامل 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 بالإضافة الى ان هذه النظرية لم تفسر كيفية تكوين كل من النتروجين والكبريت والاوكسجين ضمن التركيب العام للبترول.

ثانيا: النظرية العضوية

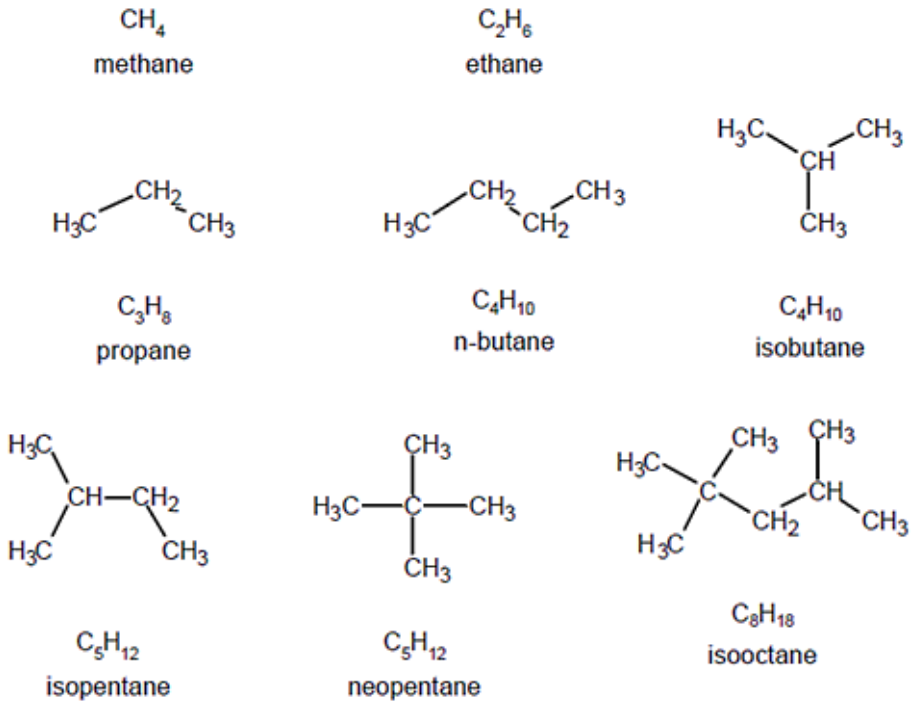
وهي النظرية المعتمدة حاليا كتفسير علمي لأصل تكوين البترول، تفسر هذه النظرية تكوين البترول من النباتات الميتة ومن اجسام كائنات دقيقة لا حصر لها وتضمنت هذه النظرية ان مثل هذه البقايا ذات الاصل الحيواني او

النباتي قد ترسبت في قيعان البحار القديمة وترسبت 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 والضغط القائم فوقها وهذا الضغط الهائل يولد ايضا حرارة. وبفعل الحرارة والضغط بالإضافة الى النشاط الاشعاعي والتمثيل الكيميائي والبكتيري تحولت المواد العضوية الى مكونات الهيدروجين والكربون التي تتحول في النهاية الى البترول.

التركيب الكيميائي للنفط الخام

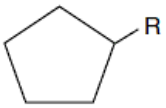
1- الهيدروكربونات البارافينية Paraffinic Hydrocarbons

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

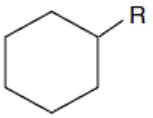


2- الهيدروكربونات النفثينية (الحلقية) Naphthene Hydrocarbons

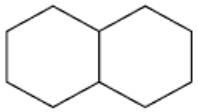
لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n} وهي عبارة عن هيدروكربونات مشبعة لها تراكيب حلقية تتألف من خمس الى سبع ذرات كربون.



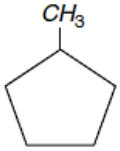
Alkylcyclopentanes



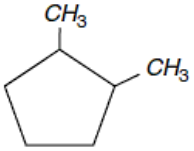
Alkylcyclohexanes



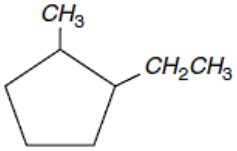
Bicycloalkanes



methylcyclopentane



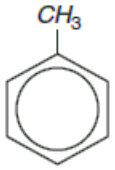
1,2-dimethylcyclopentane



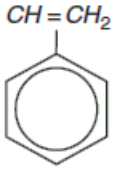
1-ethyl-2-methylcyclopentane

3- الهيدروكربونات الاروماتية Aromatic Hydrocarbons

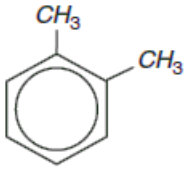
لهذه المركبات الصيغ العامة C_nH_{2n-6} ولهذه المركبات تراكيب سداسية الحلقة.



Toluene
(methylbenzene)



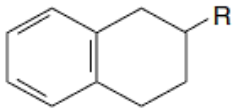
Styrene



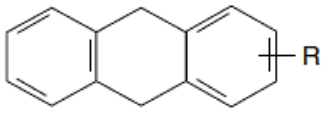
o-xylene
(1,2-Dimethylbenzene)

4- الهيدروكربونات المتعددة الحلقات Multi Cyclic Hydrocarbons

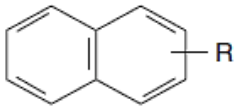
وتكون هذه المركبات بهيئة نفثينات او مركبات أروماتية متعددة الحلقات.



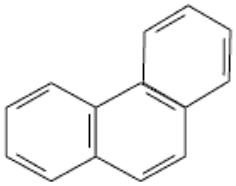
Aromatic-cycloalkanes



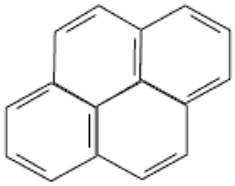
Fluorenes



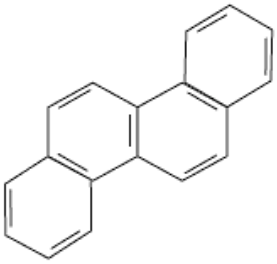
Binuclear aromatics



Phenanthrene



Pyrene



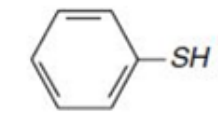
Chrysene

5- المركبات الاوليفينية Olefinic Hydrocarbons

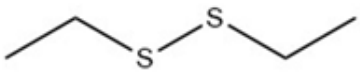
لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n} ويقع ضمن هذا الصنف المركبات الأحادية الآصرة المزدوجة والمركبات ثنائية الآصرة المزدوجة، ونظرا لفعالية هذا الصنف من المركبات فأنها توجد في البترول بتراكيز قليلة نسبيا غير انه يمكن تكوين كميات كبيرة منها بوساطة عمليات الحل الحراري Thermal cracking.

6- مركبات الكبريت Sulfur Compounds

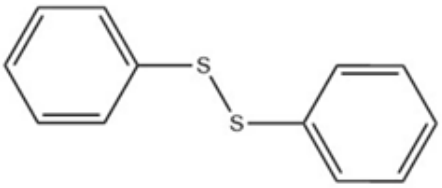
يوجد الكبريت في النفط الخام بشكل حر او بشكل متحد وبنسب قد تصل الى 6 % من المركبات المألوفة للكبريت في البترول هي كبريتيد الهيدروجين والثايوفينات والمركبتانات والكبريتيدات وغيرها. وتصنف النفوط التي تحتوي على اقل من 0.5 % بالنفوط الواطئة الكبريت وهذا النوع مرغوب فيه جدا ونظرا لكون مركبات الكبريت ثقيلة نسبيا فتعرف النفوط الحاوية على نسب عالية من مركبات الكبريت بالنفوط الثقيلة.



phenyl mercaptan
(thiophenol)



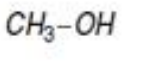
1,2-diethyldisulfane



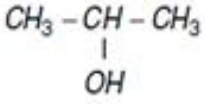
1,2-diphenyldisulfane

7- المركبات الاوكسجينية Oxygen Compounds

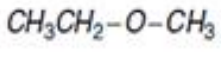
يوجد الأوكسجين في البترول بشكل متحد على هيئة مركبات مثل الكحولات والفينولات والراتنجات والحوامض العضوية وتوجد نسبة اعلى من هذه المركبات في النفوط الثقيلة قد تصل الى حوالي 2 % وزنا.



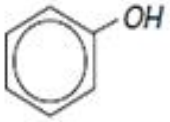
methyl alcohol
(methanol)



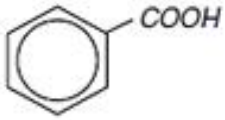
isopropyl alcohol
(2-propanol)



ethyl methyl ether



phenyl alcohol
(phenol)

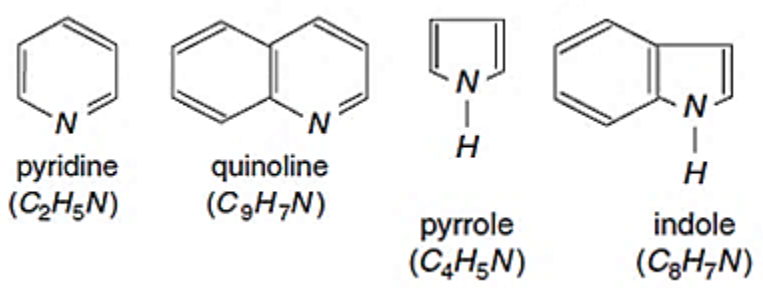


benzoic acid
(benzenecarboxylic acid)

furan

8- المركبات النتروجينية Nitrogen Compounds

وتبلغ نسب هذه المركبات في البترول اقل من 0.1 % وزنا وتشمل على البيريدينات والكوينولات والاندولات والبايرولات وغيرها.



9- المركبات اللاعضوية Inorganic Compounds

ويشمل هذا الصنف على الأملاح مثل ملح الطعام، حيث يوجد تقريبا في كافة أنواع النفوط وعندما تزيد نسبتها عن 0.7 % وزنا يجب إزالتها كما هو الحال مع مركبات الكبريت والطين والرمل والمركبات الأخرى.

10- **مركبات أخرى:** ويحتوي البترول الخام على كافة العناصر الموجودة في ماء البحر ولعل من أكثر العناصر المألوف تواجدها فيه هي الفناديوم، النيكل، اليورانيوم، والزرنيخ وغيرها.

❖ **تصنيف النفط الخام:**

يصنف البترول الى صنفين رئيسين هما **النفط البرافيني** Paraffin base Oil ويحوي هذا الصنف على الهيدروكربونات البرافينية في كافة اجزائه المقطرة (الكازولين المقطر من هذا الخام يكون بارافيني التركيب ذا خصائص غير مرغوب بها) , و الصنف الثاني فهو البترول ذو **الاساس النفثيني** Naphthene base Oil و الذي يتكون عادة من النفثات والتي هي عبارة عن مركبات حلقية مشبعة قد يكون لها سلاسل جانبية نفثينية او بارافينية، وهذا الصنف يحتوي عادة على كميات لا باس بها من المواد الاسفلتية السوداء الهشة غير القابلة للانصهار .

ويصنف النفط الخام من قبل المصافي نسبة الى أساسه Base وعلى النحو الاتي:

1- النفط الخام ذات الأساس البرافيني: يكون عادة غنيا بالمواد الشمعية وزيوت التشحيم وتحتوي على كميات قليلة من النفثينات والإسفلت وتكون نسبة مركبات الاوكسجين والكبريت والنتروجين قليلة جدا.
2- النفط الخام ذات الأساس الأسفلتي: تعطي هذه نسبة عالية من المواد القيرية والاسفلتية وزيوت التشحيم.
3- النفط الخام ذات الاساس المختلط: لهذا النوع من البترول خصائص ومواصفات تتوسط تلك الخاصة بالنفط البرافيني والنفط الاسفلتي الاساس.
4- النفط الخام ذات الاساس الارواماتي: يحتوي هذا النوع على كميات كبيرة نسبيا من المركبات الارواماتية ذات الاوزان الجزيئية الواطئة والنفثينات وكميات قليلة من الاسفلت وزيوت التشحيم.

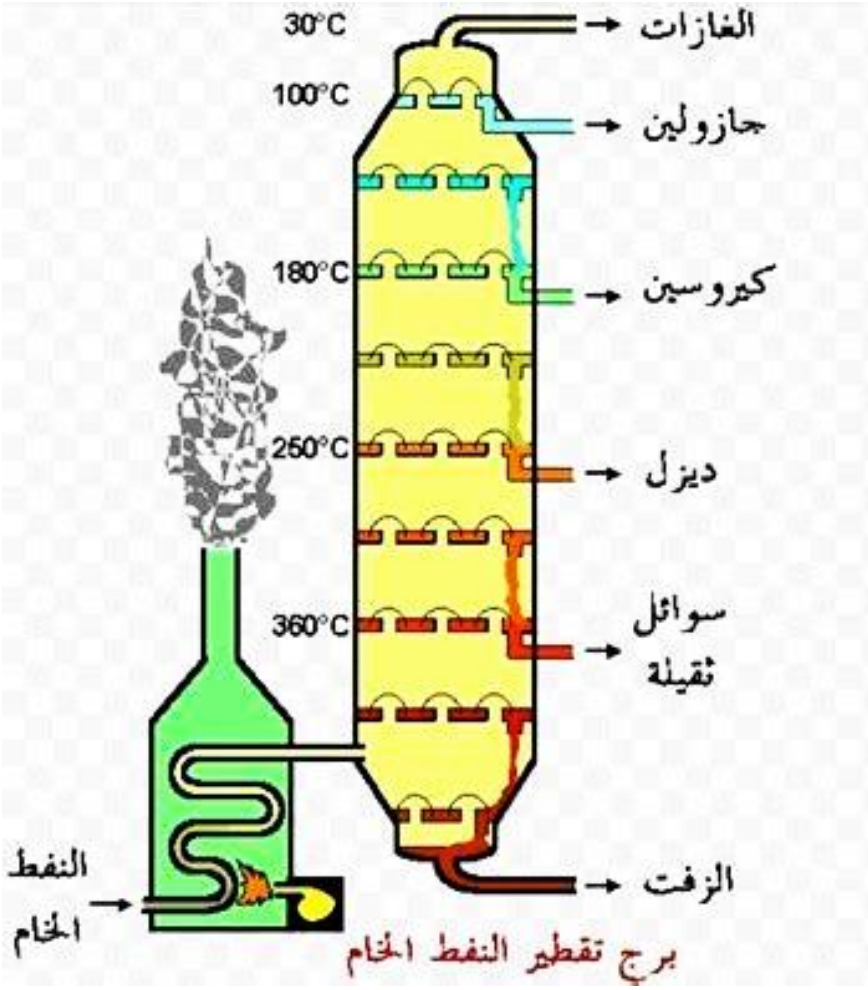
تركيب النفط الخام:

أثناء عمليات التصفية، يتم فصل الكيماويات المكونة للنفط عن طريق التقطير التجزيئي، وهي عملية فصل تعتمد على نقط الغليان النسبية (أو قابلية التطاير النسبية) للمواد المختلفة الناتجة عن تقطير النفط. وتنتج المنتجات المختلفة بترتيب نقطة غليانها بما فيها الغازات الخفيفة ، مثل الميثان و الإيثان . ويتكون النفط من الهيدروكربونات، وهذه بدورها تتكون من مركبات عضوية تحتوي على الهيدروجين والكربون .وبعض الأجزاء غير الكربونية مثل النيتروجين والكبريت والأكسجين ، وبعض الكميات الضئيلة من الفلزات مثل الفناديوم أو النيكل ، ومثل هذه العناصر لا تتعدى 1% من تركيب النفط.

وأخف أربعة ألكانات هم :ميثان CH_4 ، إيثان C_2H_6 ، بروبان C_3H_8 ، بيوتان C_4H_{10}. وهم جميعا غازات. منتجات السلاسل الكربونية C_{5-7} كلها خفيفة، وتتطاير بسهولة، نافثا نقية. ويتم استخدامهم كمذيبات وسوائل التنظيف الجاف ومنتجات تستخدم في التجفيف السريع الأخرى. أما السلاسل الأكثر تعقيدا من C_6H_{14} إلى $C_{12}H_{26}$ فهي تكون مختلطة بعضها البعض وتكون البنزين (الجازولين). ويتم تكوين الكيروسين من السلاسل الكربونية C_{10} إلى C_{15} ثم وقود ديزل وزيت المواقد في المدى من C_{10} إلى C_{20} أما زيوت الوقود الأثقل من ذلك فهي تستخدم في محركات السفن وجميع هذه المركبات النفطية سائلة في درجة حرارة الغرفة. زيوت التشحيم والشحم شبه الصلب والفازلين تتراوح من C_{16} إلى C_{20} السلاسل الأعلى من C_{20} تكون صلبة ، بداية من شمع البرافين ، ثم بعد ذلك القطران ، القار ، الأسفلت ، وتتواجد هذه المواد الثقيلة في قاع برج التقطير.

يعطي التسلسل التالي مكونات النفط الناتجة بحسب تسلسل درجة غليانها تحت تأثير الضغط الجوي في التقطير التجزيئي بالدرجة المئوية:

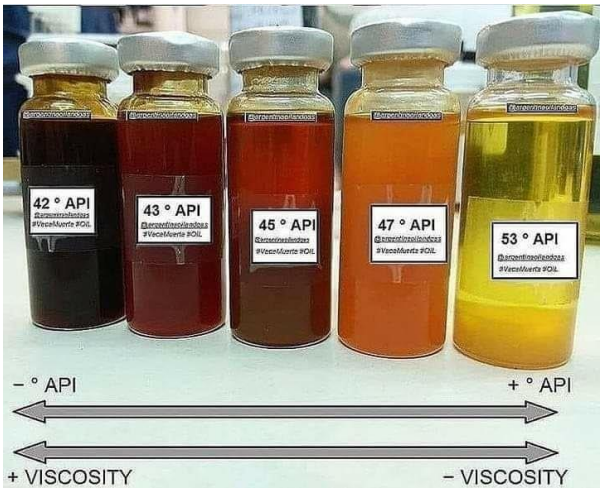
- إثير بترول :°C 70 – 40 يستخدم كمذيب
- بنزين خفيف: °C 60 – 100يستخدم كوقود للسيارات
- بنزين ثقيل: °C 100- 150 يستخدم كوقود للسيارات
- كيروسين خفيف: °C 120– 150 يستخدم كمذيب ووقود للمنازل
- كيروسين: °C 300 – 150 يستخدم كوقود للمحركات النفاثة
- ديزل: °C 350 – 250 يستخدم كوقود ديزل / وللتسخين
- زيت تشحيم > °C 300 :يستخدم زيت محركات
- الأجزاء الغليظة الباقية : قار ، أسفلت ، شمع ، وقود متبقي.



برج تقطير النفط الخام

تقييم النفط ومشتقاته:

بسبب اختلاف مكونات البترول في التركيب الكيمياوي ولكونه مزيجا من مركبات مختلفة فتتغير تبعا لذلك خواصه الفيزيائية كاللون والوزن النوعي و اللزوجة و غيرها و خواصه الاحتراقية (شكل 1-1)، و نسب مكوناته لذلك يخضع البترول الخام لفحوصات تقييمية مهمة جدا للتعامل مع البترول و مشتقاته اثناء عمليات التصفية او النقل او الخزن و في تحديد العمليات الكيمياوية الواجب استعمالها.



شكل 1-1: ألوان النفط الخام

اهم الخصائص الواجب تعيينها وتقييمها للنفط الخام ومشتقاته هي:

اولا: الوزن النوعي specific gravity

هو نسبة وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء و نظرا لتغير حجم السوائل بتغيير درجة الحرارة و الضغط عليه يقاس وزن حجم معين من البترول المراد قياس وزنه النوعي عند ظروف قياسية وهي 15.6 م° (60 فهرنهايت) و ضغط جوي واحد و يستخدم معهد البترول الامريكي API مقياسا خاصا به للتعبير عن الوزن النوعي و قد شاع استعمال هذا المقياس في العالم لسهولة التعامل به حيث يقابل الوزن النوعي للماء النقي البالغ واحدا حسب هذا المقياس ب 10 حسب مقياس API (كلما قل الوزن النوعي زادت قيمة API) .

لقد وجد بشكل عام ان الوزن النوعي للنفط الخام يقل بازدياد عمق ابار البترول اي انه تزداد قيمة API بالرغم من وجود بعض الاستثناءات كما هو الحال الى حقل بركان في الكويت وحقل باكوفي في روسيا و يرجع السبب في ذلك الى زيادة حجم الغاز المذاب فيه بازدياد الضغط. ومن الجدير بالذكر ان سعر البترول يعتمد على الوزن النوعي حيث تتميز النفوط الخفيفة بأسعار اعلى من النفوط الثقيلة لان الاولى تحتوي على نسب اعلى من المشتقات البترولية المطلوبة في الاسواق مثل الهيدروكربونات ومن ناحية اخرى فان النفوط ذات الالوان الفاتحة او العديمة اللون تمتاز بدرجات اعلى لـ API حيث تكون النفوط المتوسطة خضراء اللون اما الثقيلة فتتسم بالألوان الأعمق كاللون الاسود. يتم قياس الوزن النوعي اما بواسطة قناني الكثافة او بواسطة الهيدرومترات، ويمكن تحويل قياسات الوزن النوعي الى وحدات API بدلالة العلاقة التالية:

$$API = \left(\frac{141.5}{specific\ gravity\ at\ 60\ F}\right) - 131.5$$

ثانيا: اللزوجة Viscosity

تعرف لزوجة السائل بانها المقاومة التي تبديها طبقات السائل لغيرها اثناء مرورها عبر انبوب شعري عند حرارة وضغط معينين وتعتمد لزوجة البترول الخام اعتمادا كبيرا على محتوى البترول من الغازات المذابة فيه ودرجة حرارته فبازدياد كل من المحتوى الغازي ودرجة الحرارة تقل لزوجته.

ان درجة حرارة الطبقات الارضية تتفاوت حسب عمقها عن سطح الارض ومعدل هذا التباين يختلف من موقع الى اخر، ولكن بشكل عام يكون هذا التغيير بمقدار 6 لكل 30 متر ونظرا لتغير اللزوجة مع درجة الحرارة فانه يعني ان لزوجة البترول في المستودعات الصخرية تحت سطح الارض تزداد كلما زاد عمق البئر. و من ناحية اخرى ان ازدياد عمق الابار النفطية يرافقه ازدياد في الضغط المسلط على الغاز الموجود في النفط الموجود في المستودعات الصخرية، اي اختلاف بكمية الغاز المذاب في البترول ويقل تبعا لذلك حجم النفط المستخرج نسبة الى حجمه في المكمن الارضي و بفقدان نسبة من الغازات الذائبة فيه تزداد كل من كثافته و لزوجته (شكل 1-2).

Viscosity and API of Crude Oils

Crude Oil	Kin. Viscosity [mm²/s] at Temp.	API Gravity °API
Arabian Light	10.7 at 20 °C	34.2
Brent	2.86 at 50 °C	37.9 ... 38.2
Bonny Light	2.90 at 50 °C	35.4 ... 35.8
Boscan	11233 at 100 °F	10.1
Escalante	307 at 38 °C	39.6
Kutubu	2.1 at 20 °C	44
Tia Juana Light	8.8 at 100 °F	31.9
Tia Juana Heavy	88.6 at 100 °F	12.3
West Texas Intermediate	4.9 at 20 °C	39

شكل 1-2: علاقة API مع لزوجة النفط الخام

ثالثا: درجة الوميض Flash point

تمثل اوطأ درجة يحترق عندها بخار المشتق النفطي عند تعرضه الى لهب، تمثل هذه الخاصية من الخصائص المهمة من ناحية اختيار انسب الظروف من حيث السلامة لخزن ونقل واستخدام المشتقات النفطية المختلفة و تستخدم عدة انواع من اجهزة قياس و تصنف حسب تطايرية المشتق النفطي المراد فحصه. ويستخدم مع بعض المشتقات النفطية عدا الزيوت الوقودية فحص اخر مشابه لدرجة الوميض يعرف **بدرجة الحريق** والتي تمثل اوطأ درجة حرارية يتبخر عندها المشتق النفطي ليتجمع فوق سطح السائل كمزيج مع الهواء قابلا للاشتعال بشكل مستمر عند اشعاله بمصدر خارجي. ويستخدم فحص اخر مشابه خاص بفحص الكيروسين يعرف **بدرجة الاحتراق** والتي تمثل اوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي والموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل.

رابعا: التطايرية Volatility

يقصد بتطايرية الوقود قابليته على التبخر ويعتمد مدى التبخر لاي سائل على ضغطه البخاري، اي الضغط الذي تولده جزيئات بخار السائل المتطايرة والموجودة فوق سطح السائل في حال توازن مع الضغط الجوي. يزداد الضغط البخاري عادة بارتفاع درجة الحرارة حيث يبدأ السائل بالغليان عندما يتساوى ضغط بخاره مع

الضغط الجوي ويعبر عن الضغط البخاري لاي سائل بدلالة درجة غليانه ولكون المشتقات البترولية متكونة من مزيج من الهيدروكربونات لكل منها درجة غليان محددة به مثلا يبدا الكازولين بالغليان عند درجة 50 م°.

خامسا: درجة الانيلين

اوطأ درجة حرارة يمتزج عندها حجمان متساويان من المشتق النفطي والانيلين و يستخدم هذا الفحص لمعرفة المحتوى الاروماتي في المشتق النفطي كالكيروسين و الزيوت و يستفاد من هذه الخاصية الهامة في حساب حرارة الاحتراق للوقود. تزداد درجة الانيلين بانخفاض المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي وزيادة المحتوى البرافيني.

تستخدم درجة حرارة الانيلين في تعيين خاصية اخرى مهمة للتعبير عن المحتوى البارفيني والاروماتي لبعض مشتقات الوقود وهذا ما يعرف **بمعامل الديزل** الذي يربط العلاقة بين درجة حرارة الانيلين ودرجة الجاذبية API.

$$\text{معامل الديزل (Diesel Index)} = \frac{\text{درجة الانيلين F° * درجة الجاذبية API}}{100}$$

الصفات الفيزيائية للنفط الخام

توجد خصائص اخرى عديدة ومتنوعة والبعض منها متخصصة لبعض المشتقات البترولية دون غيرها وتوجد طرق قياسية لقياس اي من هذه الخواص والاستفادة من نتائجها لأغراض خزن ونقل واستخدام المشتقات النفطية المختلفة.

ASTM اختصارا لـ (American Society for Testing and Materials) وهي تعني الجمعية الأمريكية لاختبار المواد. هي أكبر مصدر للمعايير في العالم للمواد، السلع، الخدمات، والأنظمة. وتقوم جمعية (ASTM) بنشر معلومات حول أخذ العينات وتجربة طرق الصحة والسلامة والأداء الخاص بالمواد، وآثار العوامل والمواد الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية وإرشادات السلامة.

ومن اهم الخواص الفيزيائية ما يأتي:

1- الوزن الجزيئي Molecular Weight

يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات المكونة لكل منها و على النسبة بينها ويتراوح الوزن الجزيئي للنفط الخام بين (٢٥٠ - ٣٠٠غم / مول) ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات النفطية مع زيادة درجة غليانها وبسبب اختلاف التركيب الكيمياوي للمشتقات النفطية فتكون اوزانها الجزيئية غير متساوية فالمشتقات الاروماتية تكون ذات اوزان جزيئية عالية بينما المشتقات النفطية البارافينية تكون ذات اوزان جزيئية واطئة اما المشتقات النفثينية فتكون بأوزان جزيئية متوسطة.

2- محتوى الرماد Ash Content

يقصد بالمحتوى الرمادي المخلفات غير المتطايرة الناتجة من عملية حرق المشتقات النفطية حرقا تاما ويعبر عن هذا المحتوى عادة بالنسب الوزنية المختلفة من المادة الاصلية بعد الحرق ولهذا الفحص اهمية خاصة لوقود الديزل وزيت الوقود وزيوت التشحيم وتقاس حسب قياس ASTM 482.

$$\% \text{ محتوى الرماد} = \frac{\text{وزن الرماد}}{\text{وزن العينة}} \times 100 \%$$

3- مواصفات الاحتراق Burning Quality

وتشمل هذه العديد من الخصائص الاحتراقية للوقود مثل درجة الاحتراق والتي تمثل اوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي والموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل ويعبر عن صلاحية الوقود للاحتراق بدلالة ما يعرف بمعامل جودة الاحتراق.

4 - العدد الاكتاني Octane Number

العدد الأوكتاني هي صفة خاصة للكازولين (البنزين) وهي صفة الاحتراق المبكر او ما يعرف بالخاصية المضادة للفرقعة في محركات الاحتراق الداخلي. ان العدد الأوكتاني هو عباره عن مؤشر لما قد يحصل في محرك السيارة من فرقعة اثناء الاحتراق ولفهم معنى العدد الأوكتاني بشكل واضح سنعطي وصفا لظاهرة الفرقعة.

ظاهرة الفرقعة في محركات السيارات : ان الاحتراق الداخلي في محرك البنزين تبدأ بحركة المكبس داخل اسطوانة المحرك وتمثل دورة كاملة فبعد ما يدخل خليط بخار الوقود والهواء الى الأسطوانة يدفعه المكبس الى الاعلى لضغطه وعند ضغط هذا البخار يسخن، وعندما يتم انضغاط هذا الخليط وترتفع درجة حرارته إلى درجة الاتقاد فسوف يحترق الخليط ذاتيا قبل قدح الشرارة من قبل شمعة القدح واذا حصل ذلك داخل حجرة الأسطوانة اثناء حركة الكبس إلى الأعلى وقبل وصول المكبس الى اعلى نقطة فإن القوة الدافعة الناتجة من انفجار هذا الخليط قبل الأوان ستؤدي الى حدوث التفرقع وسوف تدفع المكبس الى الأسفل قبل وصوله الى اعلى نقطة اي انها ستدفع المكبس ضد حركته الاعتيادية وتحاول أن تدير محور التدوير عكس اتجاه حركته وهذه الظاهرة هي التي تسمى ظاهرة القرقعة لأن صوتها يشبه الفرقعة.

وقد وجد الباحثون أن الأنواع المختلفة من مكونات البنزين تعطي نتائج مختلفة فيما يخص كفاءة الاحتراق وحدوث ظاهرة الاحتراق قبل الأوان من عمرها ولوضع مقياس لحصول ظاهرة الفرقعة لكل نوع من الهيدروكربونات وقد تم اعطاء مركبات الايزواكتان (Isooctane) والهبيتان الاعتيادي (مئة للأول وصفر للثاني) فالأول يعطي أفضل نتيجة للاحتراق الوقود في المحرك بينما الثاني يحدث معه اعلى ظاهره فرقعه في المحرك وباستعمال محرك لفحص ظاهرة الفرقعة فان اي مركب من المركبات التي توجد في خليط البنزين يمكن ان تقارن مع نسب معينه من خليط الايزواكتان والهيبتان الاعتيادي وبذلك يكون العدد الأوكتاني لاي مركب ما يقابله من نسبه مئوية للايزواوكتان في خليط الايزواكتان و الهبتان الاعتيادي.

5- العدد السيتاني ومعامل السيتان Cetane Index and Cetane Number

العدد السيتاني مصطلح يستخدم للتعبير عن الجودة الاحتراقية لوقود الديزل حيث يمثل هذا العدد النسبة الحجمية للسيتان $C_{16}H_{34}$ التي يجب مزجها مع الفا – مثيل نفثالين في وقود قياسي لتعطي الكفاءة الاشتعالية نفسها للوقود قيد الفحص حيث يتم قياس هذا العدد عند ظروف قياسية وحسب طريقة الفحص ASTM D613 , اما **معامل السيتان** فيقصد به المعامل الحسابي الذي بواسطته يمكن حساب العدد السيتاني من خصائص اخرى وهي درجة الجاذبية API ونقطة منتصف التقطير.

إن محركات الديزل تكون مشابهة جدا لمحركات البنزين، ولكن الفرق الأساس بينهما أن محرك الديزل لا يحتوي على شمعات الاحتراق وطريقة عمل المحرك تعتمد على احتراق الوقود داخل الاسطوانة ذاتيا دون الحاجة إلى شرارة، على عكس ما كنا نتفادى حصوله في محرك البنزين. تعتمد السيطرة على الاحتراق الذاتي بشكل دقيق على توقيت هذا الاحتراق، فعلى عكس محرك البنزين لا يتم خلط الهواء مع الوقود قبل ادخاله إلى اسطوانة المحرك، بل يدخل الهواء فقط ويسخن أكثر وأكثر نتيجة وجود الشوط الصاعد. وعندما يصل المكبس أعلى نقطة في حركته يتم حقن الوقود إلى داخل الاسطوانة، وعندما يختلط الوقود بالهواء الساخن جدا يشتعل ويؤدي الاحتراق إلى الحصول على قوة الدفع اللازمة للمكبس والتي تنتج عنها الطاقة الحركية.

6- قياس اللون Color Type

يتم قياس ألوان المشتقات النفطية بمقارنتها بألوان قياسية او باستخدام مقياس اللون المعروف وحسب المواصفة القياسية ASTM D976 حيث يعتبر اللون خاصية فيزياوية مميزة للمشتقات النفطية المختلفة.

7- فحص الدكتور Doctor Test

يعتبر هذا الفحص من الطرق القياسية المستعملة في العديد من مصافي النفط للتأكد من خلو المشتق من مركبات الكبريت كالمركبتانات وخاصة بالنسبة لبعض المذيبات المشتقة من النفط ويجري هذا الفحص باستخدام مزيج من اكسيد الرصاص وهيدروكسيد الصوديوم ويستخدم هذا المحلول في بعض عمليات التحلية حيث يتم تحويل الشوائب المسببة للروائح مثل المركبتانات الى مشتقات داي سلفايد الاقل رائحة وازالة الكبريت منها.

8- درجة الانتهاء ودرجة الجفاف Dry Point and End Point

يقصد بدرجة الانتهاء للمشتقات النفطية اعلى درجة حرارية يصلها المحرار في عملية التقطير وتمثل هذه درجة الغليان النهائية وتعتمد على هذه الدرجة العديد من الخصائص الفيزيائية الاخرى مثل التطايرية والضغط البخاري وغيرها. اما درجة الجفاف فهي الدرجة الحرارية التي تتبخر عندها اخر قطرة من السائل الموجود في وعاء التقطير.

9- حرارة الاحتراق Heat of Combustion

وهي الحرارة الاجمالية الناتجة عن احتراق وحدة وزن من المشتق البترولي حرقا تاما و التي تقاس بوحدة B.U.T (وحدة حرارية بريطانية) لكل باوند عند درجة 60 F^o وهذه تمثل كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارية باوند واحد من الماء درجة فهرنهايتية واحدة و يعتبر هذا الفحص مهما بالنسبة لزيوت التسخين .

11- درجة الانسكاب Pour Point

تمثل اوطئ درجة حرارية يستمر عندها المشتق النفطي بالانسياب ويجري هذا الفحص حسب المواصفة ASTM D97 ويضاف عادة الى بعض المشتقات النفطية مثل زيوت التشحيم مضافات خاصة تعرف بخافضات درجة الانسكاب و خاصة في الظروف الباردة وفي فصل الشتاء.

12- معامل الانكسار Refractive Index

ظاهرة (الانكسار) هي تغير سرعة الاشعة الضوئية واتجاهها عند انتقالها من وسط الى اخر يختلف بالكثافة ويطلق على النسبة بين سرعة الشعاع في الوسطين (معامل الانكسار) و هو النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية انكساره ولاختلاف مكونات البترول فان النفط الخام يكون بمعاملات انكسار مختلفة حيث تكون البارافينات تكون ذات معامل انكسار قليل بينما المكونات النفثية والاروماتية يكون معامل انكسارها اعلى نسبيا ويزداد معامل الانكسار مع زيادة الوزن الجزيئي للهيدروكربونات و يستخدم لقياس معامل الانكسار جهاز يسمى Refractometer (مقياس انكسار الاشعة).

وجود النفط الخام واستخراجه

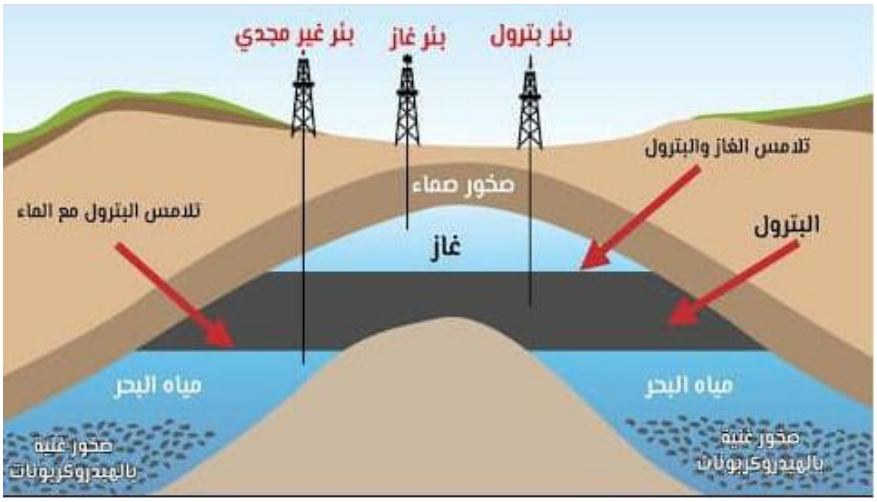
يوجد النفط في باطن الأرض على شكل قطيرات دقيقة بـين حبيبات الرمال والحجر الرملي وفي شقوق الحجر الجيري وليس صحيحا ذلك المفهوم الخاطئ أن النفط الخام يوجد على شكل بحيرات أو ينابيع وهناك عدة أنواع من التراكيب الجيولوجية تصلح لتجميع زيت النفط الخام. هناك شرطان اساسيان لاحتجاز هذا النفط الخام في الخزان الجوفي وعدم تحركه هي:

1- لا بد من وجود (مصيدة) لحجز النفط الخام وتمنع تحركه خلال الطبقة التي تحتويه.
2- وجود حاجز من الصخور الصماء يمنع هروب النفط الخام إلى طبقات أعلى.

وتتسبب الضغوط الهائلة في تحرك النفط الخام والغاز إلى طبقات أكثر مسامية مثل الحجر الرملي والحجر الجيري. يستمر تحرك النفط الخام خلال الطبقات المسامية في التركيبات الجيولوجية إلى أن يصادف طبقة من الصخور الصماء غير المسامية حيث لا يمكن للنفط الخام أن ينفذ من خلالها فيبقى مكانه وفي مثل هذه الأماكن يتجمع النفط الخام والغاز والماء، ونتيجة لكل ذلك تكونت (المصائد أو المكامن) مناسبة لاحتجاز النفط الخام والماء وتجميعها وهذه المصائد تعتبر المصدر الرئيسي لاحتياجات العالم اليوم من النفط الخام والغاز الطبيعي وهي عادة ما تكون على مسافات بعيدة الأعماق.

تعريف المكمن النفطي

يمكن تعريف المكمن النفطي او المكامن بانها الصخور التي تتجمع فيها الموائع الهيدروكربونية من نفط وغاز طبيعي او كلاهما بكميات اقتصادية ويمكن استخراجها بالطرق المتوفرة. وتتصف هذه الصخور بخواص فيزيائية معينة مثل المسامية (Porosity) والنفاذية (Permeability)، وتغطيها من الأعلى والأسفل والجوانب طبقات صماء (عديمة النفاذة) ولا تسمح للموائع بالحركة، وقد يكون الماء الموجود أسفل النفط ليمنع حركة النفط إلى الأسفل. المكمن النفطي موضح في الشكل ادناه.



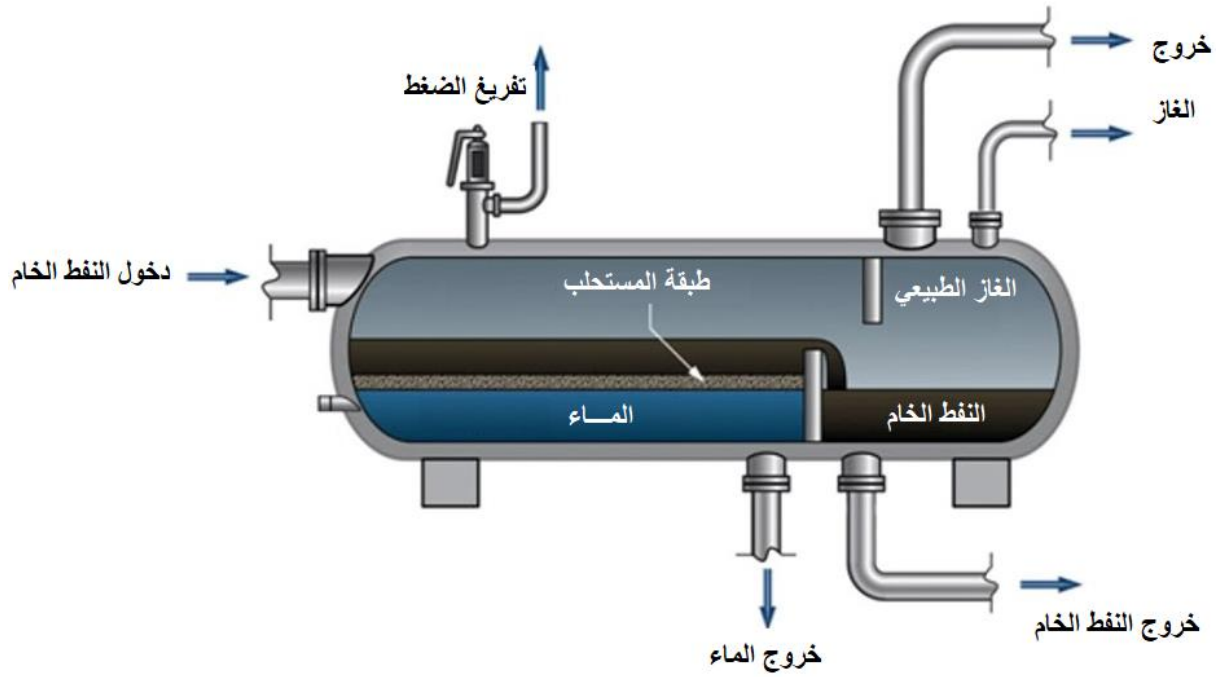
شكل المكمن النفطي

معالجة النفط الخام واعداده للتكرير

يصاحب البترول اثناء استخراجه من البئر النفطي غازات واملاح ومياه وشوائب ميكانيكية (رمال وطين) لذا يجب فصل هذه الاشياء جزئيا في الحقل وكليا بعد ذلك في وحدات التكرير ومن اهم المعالجات التي تجري على النفط الخام ما يلي:

1- طرد الغازات وتثبيت البترول

إن الغاز الذي يصاحب البترول اثناء استخراجه من البئر يجب فصله عن النفط الخام، يتم هذا الفصل في حقول النفط الخام في اجهزة خاصة تسمى مصائد الغاز وذلك بواسطة خفض سرعة جريان مزيج النفط الخام والغاز. وللمحافظة على محتوى النفط الخام من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة والتي قد تتبخر اثناء تخزينها لذلك يتم تثبيت النفط الخام في الحقول من خلال امراره خلال مكثف فاصل الغاز gas separator حيث يفصل الغاز وينقل إلى وحدات تنقية الغاز بينما يوجه البترول المثبت إلى مصانع التكرير. مكثف فاصل الغاز مبين في الشكل ادناه.



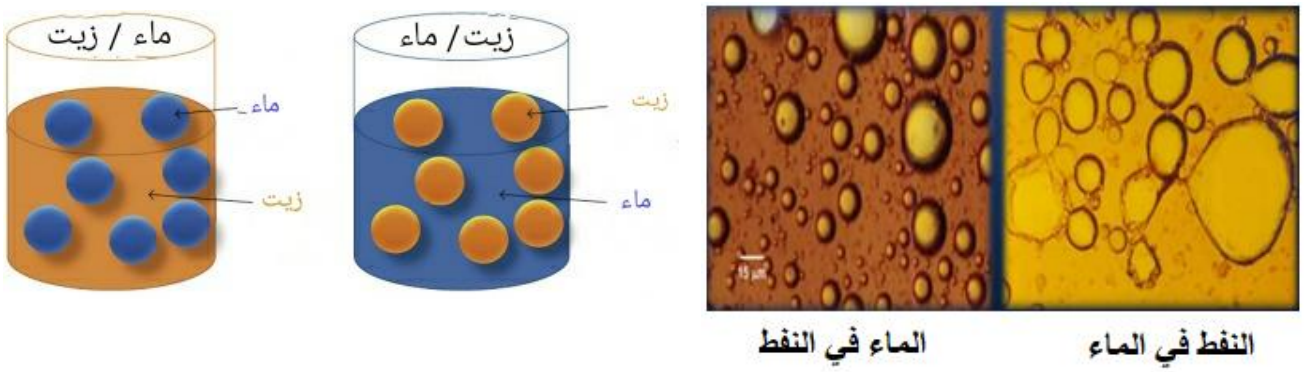
شكل مكثف فاصل الغاز

2- نزع الماء والاملاح من البترول

إن الماء والشوائب الميكانيكية (الاملاح والرمل والطين) تصاحب البترول دائما اثناء استخراجه ويفصل الماء من البترول في بعض الاحوال بسهولة نسبية، ولكنه يكون مستحلبات ثابتة البترول في البعض الآخر. ويجب ان يخضع البترول الذي يكون بشكل مستحلب لمعالجة خاصة معقدة نسبيا للتخلص من الماء والشوائب الميكانيكية. ويؤدي بقاء الشوائب الميكانيكية في المتبقيات البترولية بعد التقطير إلى خفض جودة هذه المتبقيات، ومن الاملاح الموجودة في المستحلبات البترولية هي املاح المغنسيوم والصوديوم وعلى شكل كلوريدات أيضا مثل $MgCl_2$ وNaCl وعند تحلل هذه الاملاح مائيا ينتج حامض HCl والذي يؤدي إلى تأكل المعدات والأجهزة.

3- المستحلبات البترولية

هناك نوعان من المستحلبات البترولية هما (الماء في النفط الخام) Hydrophobic (النفط الخام في الماء) ويسمى Hydrophilic والنوع الأول الاكثر شيوعا من الثاني.



اشكال وأنواع مستحلبات النفط الخام والماء.

في النوع الأول يوجد الماء في النفط الخام بشكل قطرات متناهية الصغر وبكميات كبيرة جدا أما النوع الثاني يكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء. والمستحلبات تتكون عادة بطريقة يمكن تلخيصها كالآتي: عند دمج سائلين لا يختلط بعضهما ببعض وأحدهما يتشتت في الآخر على صورة جسيمات صغيرة جدا. يجب توفر مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى هذه المادة (عامـــل استحلاب أو مثبت المستحلب. وتعد المواد الراتنجية الاسفلتية والاحماض النفثية الموجودة في النفط الخام مركبات طبيعية تعمل كعوامل استحلاب هيدروفوبية (كارهة للماء) أما الصوابين الصوديومية والبوتاسيومية التي تتكون من تفاعل الحوامض النفثية الموجودة في البترول مع املاح المعادن الذائبة في ماء الحفر فهي عوامل مستحلبة هيدروفيلية.

ويمكن إزالة حالة الاستحلاب بالطرق الآتية:

أ- **الطرق الميكانيكية:** وتتم بالطرد المركزي أو الترشيح ويكون استخدامها محدودا.

ب **الطرق الحرارية:** تتم بتسخين المستحلب وخلال ذلك تتمدد الطبقة المثبتة للمستحلب وتنكسر وبالتالي تتجمع قطرات الماء وتندمج مع بعضها. تستخدم هذه الطريقة لفقدان كمية كبيرة من قطفات النفط الخام الخفيفة.

ج - **الطرق الكيميائية:** وذلك باستخدام مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية.

د - الطرق الكيميائية الحرارية: حيث تجري عميلة تسخين المستحلب بعد إضافة مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية وتتم عملية التخلص من المستحلب بهذه الطريقة بنجاح.

يجب أن تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل الذي توضع فيه للتخلص من الغشاء الواقي لقطرات الماء.

هـ - الطرق الكهربائية: حيث يستخدم مجال كهربائي أو جهد عـــال فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه إلى الاقطاب الكهربائي (الالكترودات) وتطبق حاليا على نطاق واسع لنزع الماء والاملاح من النفط الخام.

5- إزالة الاملاح

تؤدي عميلة إزالة الاستحلاب من النفط الخام في الحقول إلى تخلصه من معظم الماء والشوائب الميكانيكية إلا أنه يبقى محتويا على الاملاح في حالة معلقة وأهمها كلوريدات الصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم وغيرها ولكي يمكن أن تتم عملية التكرير فيجب الا تزيد نسبة الاملاح فيـه عن 50 ملغم /لتر واقل من ذلك. تشبه عملية نزع الاملاح عملية ازالة الاستحلاب إلا أنه في عملية نزع الاملاح يحطم المستحلب الاصطناعي الذي يتكون من النفط الخام وماء غسيله ويتم نزع الإملاح من النفط الخام في مصانع التكرير عن طريق غسل البترول بالماء العذب ثم نزع الماء من النفط الخام حيث يعالج النفط الخام المحتوي على نسبة كبيرة من الاملاح بواسطة 10- 15 % من الماء مرتين او ثلاث مرات.

عمليات تكرير البترول

المقصود بالتكرير هو تجزئة النفط الخام إلى مكوناته الاساسية وتحويلها الى منتجات نهائية صالحة للاستخدام والتي تتمثل بمنتجات غازية وسائلة وصلبة وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي:

1- العمليات الفيزيائية الفصل) (Separation)

2- العمليات الكيميائية (التحويل) (Conversion)

3-المعالجة أو التنقية (Treatment)

أولا: العمليات الفيزيائية (الفصل Separation)

عمليات الفصل الأكثر شيوعا هي

- **التقطير**: وتعتمد على اختلاف درجات الغليان لمكونات النفط وخاصة ذات درجات الغليان الواطئة بواسطة الغليان والتكثيف
- **الاستخلاص بالمذيبات**: حيث تستخدم مذيبات معينة لفصل مكونات النفط الخام عن بعضها البعض

أ- التقطير: يتم التقطير بواسطة اجهزة التقطير وهي عدة انواع:

1. **اجهزة التقطير التجزيئي:** في اجهزة التقطير الابتدائي تتم عمليتا التبخير والتكثيف في ابراج التجزئة تحت ضغط مساوي للضغط الجوي وتعطينا هذه الأجهزة ستة منتجات رئيسيه هي: غاز البيوتان، الكازولين، الكيروسين، زيت الغاز (الديزل)، والمواد الإسفلتية.

2. **التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل:** يستخدم هذا النوع من التقطير للحصول على المنتجات بدرجات غليان واطئة وذلك لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص اما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عباره عن زيت غاز ثقيل وزيوت التزييت والاسفلت والمشتقات الثقيلة التي تستخدم كمواد اولية لعمليات الحل الحراري
3. **التقطير الايزوتروبي**: يستخدم لفصل المشتقات المتقاربة جدا في درجات الغليان حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفات معينه مثلا"

أ- لا يتفاعل مع المزيج.

ب- ذو انتقائية عالية اي يمتزج مع أحد المركبين فقط دون الاخر.

ج- يمكن استرجاعه بسهوله واعادة استعماله.

د- ان يكون مستقرا حراريا.

مثال على ذلك هو فصل البنزين (درجة غليانه 80 درجة مئوية) عن السايكلوهكسان (درجة غليانه 81 دؤجة مئوية) ويمكن استخدام الكحول المثيلي يفصل المزيج اعلاه بهذه الطريقة حيث تكون درجة غليان سايكلوهكسان - كحول (54.5 درجة مئوية) بينما تكون درجة غليان بنزين - كحول (58.3) وبإضافة الماء لكل مزيج على حده يمكن فصل الطبقة العضوية على الطبقة المائية للحصول كل من البنزين والسايكلوهكسان بصورة نقية.

4. **التقطير الاستخلاصي:** يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان المذيب المستخدم اعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايريه قليله فمثلا لفصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه اعلى من المزيج وتطايرته واطئة.

ب- الاستخلاص بالمذيبات: يتم فصل مكونات النفط الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل مشتق وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها اي تركيبها الكيمياوي اما في عملية الاستخلاص بالمذيبات فتكون حسب التركيب الكيميائي للجزيئات مثل بارافينات أروماتية او نفثينات فمثلا يتم تنقية الكيروسين من المركبات الهيدروكربونية الاروماتية لان وجودها يجعل الكيروسين يحترق بدخان وروائح غير مرغوب بها في حين يفضل وجود المركبات الاروماتية الهيدروكربونية في الكازولين لأنها ترفع العدد الأوكتاني وتحسن الصفة الاحتراقية للكازولين. .

ثانيا: العمليات الكيميائية (التحويل Conversion)

العمليات الكيمياوية هي عمليات تحويلية وتجري تحت تأثير الحرارة والضغط او بالعوامل المساعدة والغرض منها زيادة كمية المشتقات النفطية المطلوبة او الكثيرة الاستخدام مثل وقود السيارات وتحسين نوعيته وتشمل هذه العمليات التحويلية ما يأتي:

أ- التكسير الحراري Thermal cracking:

تعتبر من الطرق القديمة استخدمت لأول مره عام ١٩١٣ لإنتاج المشتقات المطلوبة بصورة تجارية وتتلخص بتعريض اجزاء معينة من النفط الخام (زيت الغاز الثقيل) الى درجات حرارة عالية وتحت ضغوط مرتفعة وبدون وجود عامل مساعد حيث تحدث عملية تكسر الجزيئات الكبيرة الى جزيئات اصغر وبذلك يمكن الحصول على منتجات خفيفة من الخامات الثقيلة والمثال ادناه يوضح عملية تكسير

بارافين ذو وزن جزيئي عالي الى بارافينات بأوزان جزيئية واطئة ومنها تتكون الأوليفينات (يجري التفاعل سريعا وبميكانيكيه الجذور الحرة).

$$C_{24}H_{50} \longrightarrow C_{12}H_{26} + C_{12}H_{24}$$
$$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$$
$$C_6H_{14} \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_6$$

ب- عمليات التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازي):

استخدمت هذه الطريقة لأول مره تجاريا عام ١٩٣٦. هذه الطريقة تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضلة على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقا فبواسطة هذه الطريقة نحصل على بنزين ذو نوعية افضل وبدون الحاجة الى استخدام ضغط عالي حيث يستخدم عامل مساعد مناسب والذي يكون دوره فقط تسريع التفاعل من دون الاشتراك فيه هناك نوعان من التكسير بالعامل المساعد، الأولى يستخدم فيها العامل المساعد فقط اما الثانية فيستخدم العامل المساعد بوجود الهيدروجين وتسمى الأولى بالتكسير الحراري الغازي اما الثانيه فتسمى التكسير الهيدروجيني hydrocracking حيث تستخدم هذه الطريقة لهدرجة المركبات الغير مشبعة وكذلك تحويل المركبات الحاوية على كبريت ونتروجين الى مركبات مفيدة وطرد غازات H_2S والأمونيا، واهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطريقة هو نوع من الومينا سيليكات (الزيولايت Zeolite هو نوع من أحجار سيليكات الألومنيوم) المكون من ١٢% الومينا و ٨٨% سليكا، وهناك ثلاث انواع من العوامل المساعدة هي:-

- **العامل المساعد الثابت:** حيث يوضع العامل المساعد على شكل رفوف في عمـــود التجزئة الى ان تنتهي فعاليته حيث يفقد فعاليته بمرور الزمن فيغطي العامل المساعد بطبقة الكاربون الفحم النفطي او فحم الكوك وللتخلص من الفحم يمرر تيار من الهواء الحار فيتحول الى غاز ثنائي اوكسيد الكاربون وبذلك يتم تنشيط العامل المساعد

- **العامل المساعد المتحرك:** ويكون العامل المساعد على شكل كرات تسقط الى داخل المفاعل وللتخلص منه يسحب من الاسفل ويسقط عامل مساعد اخر.

- **العامل المساعد المسال:** هو النوع الأكثر شيوعا واستعمالا وفيها يكون العامل المساعد المستخدم مسحوقا دقيقا يشبه السائل عند تعرضه لتيار هواء يفقد العامل المساعد تأثيره بسبب

تراكم الفحم عليه وتسمى هذه الظاهرة (تسمم العامل المساعد) ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وامرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة اخرى.

ان استخدام العامل المساعد في عمليات التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل، ولكن لتحسين خواص المنتج ايضا ويقلل من تكوين الهيدروكربونات عديمة الفائدة وتكوين بنزين ذو جوده عالية من خلال تكوين بارافينات متفرعة ومركبات أروماتية لتحسين العدد الأوكتاني.

مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير الحراري بالعامل المساعد

	التكسير الحراري	التكسير الحراري بالعامل المساعد
1	يتم التكسير باستخدام الحرارة العالية	يتم التكسير باستخدام الحرارة المنخفضة
2	يتم بدون عامل مساعد	يتم بوجود العامل المساعد
3	يتم في الطور السائل والطور الغازي	يتم في الطور السائل فقط
4	لا يستخدم على نطاق انتاجي كبير لأنه يحتاج الى معدات مكلفه	يستخدم على نطاق انتاجي كبير
5	البنزين الناتج يحتوي على الأوليفينات	البنزين الناتج يحتوي على كميه اقل من الأوليفينات
6	تستخدم ضغوط عالية	تستخدم ضغوط منخفضة

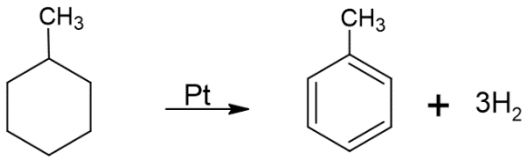
(ج) التحول التركيبي الحفازي (التهذيب، إعادة التشكيل)

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

تجري هذه العملية بتفاعل المواد الأولية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والإزالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الألومينا (platinum alumina catalyst)، حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والإزالة الهيدروجينية، أما الجزء الحامضي فهو الألومينا (أكسيد الألومنيوم صيغته Al_2O_3 Aluminum oxide) والمسبب لعملية التحول الأيزوميري.

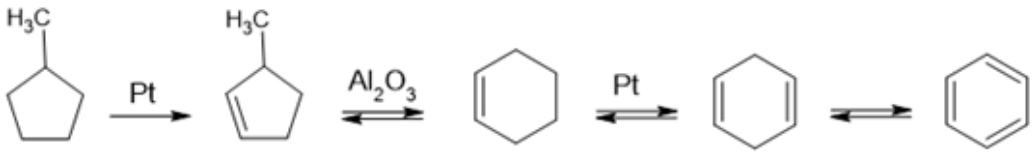
إن المادة الأولية للعملية تعاني من التفاعلات الرئيسية التالية: -

1- إزالة الهيدروجين للنفثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين Dehydration



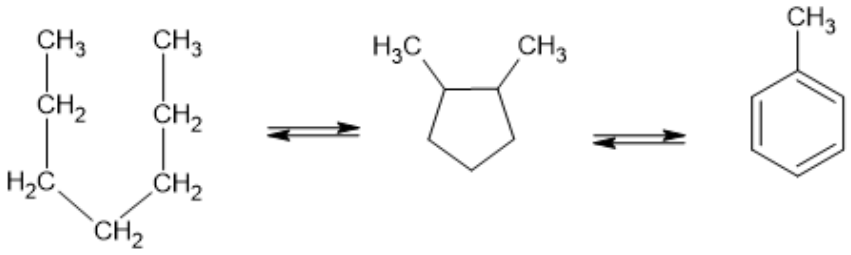
2- تفاعلات أيزوميرية للالكانات الحلقية

حيث تشتمل الخطوات الأولى من التفاعل على إزالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل إزالة هيدروجين لتكوين المركب الأروماتي المقابل.



3- تحويل البارافينات إلى مركبات أروماتية

حيث تتحول البارافينات المناسبة بواسطة التفاعل الأيزوميري إلى حلقة سايكلوبنتان بتأثير الألومينا.

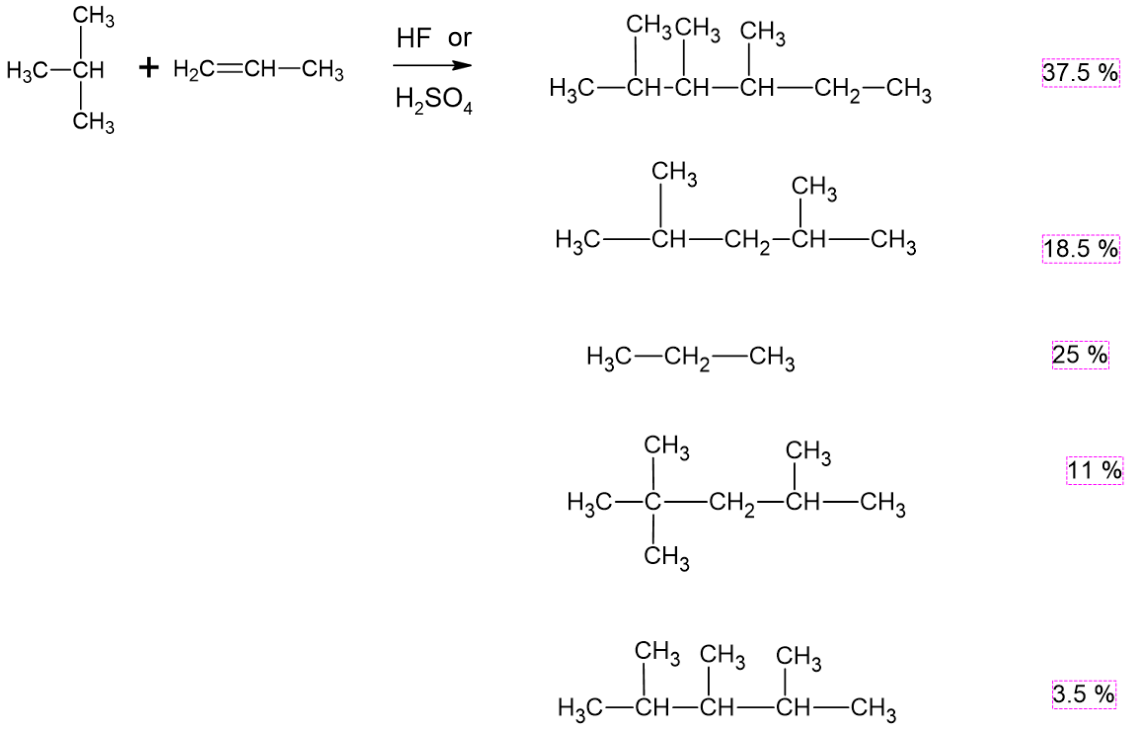


ان إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضرورياً لمنع تكون المادة الكاربونية ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته، كما وإن جزء من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه إلى المفاعل لغرض السيطرة على سرعة التفاعل ونسبة إزالة الهيدروجين.

إن الكازولين الناتج يكون ذا عدد أوكتان عالي وبذلك يستغنى عن استخدام رابع أثيلات الرصاص إحدى مسببات التلوث البيئـي ويسمى الكازولين الخالي من الرصاص.

د- الألكلة الحفازية

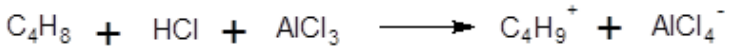
وهي تشتمل على إنتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد أوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية مثل عمليات التكسير الحراري الحفازي. في هذه العملية تتم إضافة مركب بارافيني إلى آخر أولفيني بوجود عامل مساعد، وبالتحديد تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أولفيني.

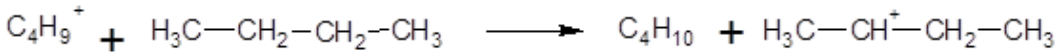


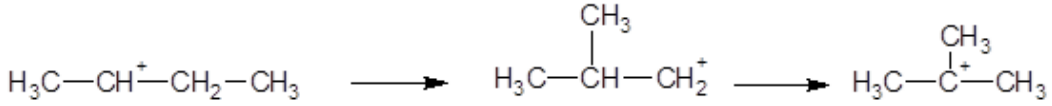
من الملاحظ بأن المزيج الناتج يحتوي على نسبة عالية نسبياً من الأيزوبارافينات التي يكون لها عدد أوكتان مرتفع، وهو يساوي ٩٠ لهذا المزيج.

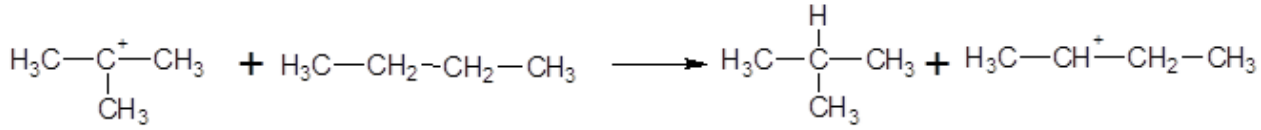
هـ) التحول الأيزوميري الحفازي Catalytic isomerization:

ان اهم تطبيق لهذه العملية هو تحويل البيوتان الاعتيادي الى الأيزوبيوتان المادة الاساسية المستخدمة في عملية الألكلة السابقة الذكر وتجري عملية التحول الأيزوميري بواسطة التماس بين البيوتان الاعتيادي و كلوريد الالمنيوم اما في الحالة الغازية عندما يكون كلوريد الالمنيوم بطوره الصلب كالبوكسايت (Bauxite) او ان يجري التفاعل في الطور السائل تحت ضغط وذلك عندما يكون كلوريد الألمنيوم المستعمل في حالة سائلة و بشكل عامل مساعد معقد وعند درجات حرارية تتراوح بين 80 - 150 م°.









عمليات تنقية المشتقات النفطية

تعتبر المركبات الكبريتية والنيتروجينية والاوكسجينية شوائب في النفط الخام قد تبلغ نسبتها ١- ٤ % لذا يجب معالجة الخام والملوثات للتخلص من هذه الشوائب ويتم ذلك بعمليات المعالجة والتنقية حيث تبذل معامل تكرير النفط الخام جهودا كبيرة لتنقية منتوجاتها من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تأكل الاجهزة وتلوث الهواء، اهم استخدام للمعاملة بالهيدروجين هو ازالة مركبات الكبريت بأنواعها 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 المتداورعن طريق الامتصاص بواسطة محلول داي ايثانول امين الذي يمكن بعدئذ تسخينه لازالة كبريتيد الهيدروجين الممتص واعادة استخدام المذيب. ومن هذه العمليات:

١. ازالة غاز كبريتيد الهيدروجين: وهو غاز غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهة وسهولة تحوله الى الكبريت مما يسبب تأكلا في الآلات والمعدات.

2- ازالة مركبات المركبتان: تعتبر المركبتان من المركبات الغير مرغوب فيها بسبب رائحتها الكريهة لذلك يجب التخلص منها حيث تجري عمليات تنقيه للنفط الخام من هذه المركبات بتحويلها الى مركبات اقل ضررا او مقبولة ويمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية حيث تكون مركبات مذابه الصودا كاويه.

$$RSH + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O$$

3- التنقية بالهيدروجين:

تعتبر هذه الطريقة من الطرق المهمة تجاريا وتستخدم على نطاق واسع لكونها عملية متعددة الوظائف حيث تزال المواد الكبريتية المسببة للتأكل بتحويلها الى H_2S بالإضافة الى ذلك فان هذه الطريقة تعتبر من الطرق المهمة لأزالة المركبات الكبريتية والنيتروجينية والاوكسجينية كما يتم بواسطتها تشبع الأوليفينات بتحويلها الى مركبات ثابتة وتسمى في كثير من الاحيان بعملية الهدرجة hydrogenation

أ. الهدرجة مع ازالة الكبريت

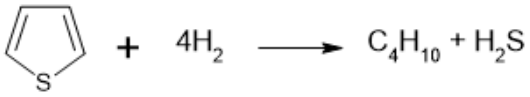
1- هدرجة المركبتان

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

2- هدرجة الكبريتيد

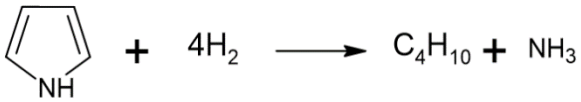
$$R_2S + 2H_2 \longrightarrow 2RH + H_2S$$

3- هدرجة الثايوفين

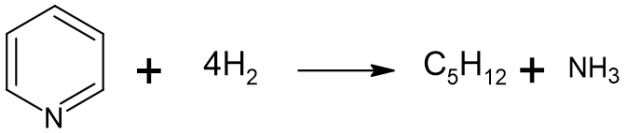


ب - الهدرجة مع إزالة النتروجين

1- هدرجة البايرول

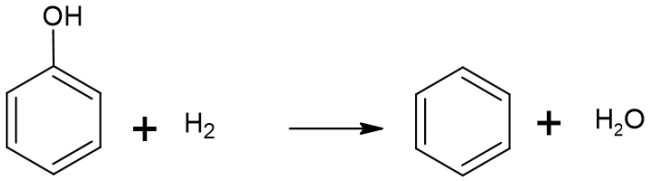


2- هدرجة البيريدين



ج- الهدرجة مع إزالة الاوكسجين

1- هدرجة الفينول



٢. هدرجة البيروكسيدات

$$C_6H_3OOH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{14} + 2H_2O$$

د- الهدرجة مع إزالة الهالوجين

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

هـ - تشبع الأوليفينات

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

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

1. **المعاملة مع حامض الكبريتيك :Sulfuric acid treatment**

يعتبر حامض الكبريتيك المركز من عوامل التصفية المهمة، حيث يمكن بواسطته ازالة مركبات الكبريت ويؤدي الى بلمرة الهيدروكربونات الفعالة ويعادل القواعد النتروجينية ويمكن بواسطته ازالة المكونات الاسفلتية السهلة الاكسدة، من ناحية اخرى فان المعاملة بحامض الكبريتيك يحسن لون الكازولين الناتج من عمليات الحل الحراري ويمنع تكوين المواد الصمغية اثناء فترة الخزن، وهو مهم جدا في تنقية المذيبات ذات درجات الغليان المحدودة و النفط الابيض اللذان يتطلبان وجود تراكيز قليلة جدا من مركبات الكبريت.

2. **التحلية Sweetening:**

يقصد بعملية التحلية في الصناعات النفطية تحويل مركبات الكبريت المركبتانية ذات الرائحة الكريهة والمسببة 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 وتعرف هذه العملية Doctor process oxidation و العوامل المساعدة المستخدمة عادة هي محلول رصاصيات الصوديوم الذي يحضر بإذابة اكسيد الرصاص في الصودا الكاوية .

3. **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 وكريسيلات الصوديوم الى محلول الصودا الكاوية فتزداد

تبعا لذلك قابلية ذوبان المركبتانات العالية وبذلك يمكن استخلاصها من المشتقات النفطية. وتعامل المشتقات النفطية مسبقا بمحلول الصودا الكاوية لإزالة اثار كبريتيد الهيدروجين والكيلات الفينول ثم يعامل المشتق النفطي مع محلول الاستخلاص solutisers اما داخل اعمدة او بواسطة اي معدات مزج اخرى ثم يترك المزيج ليركد حيث ينفصل المشتق النفطي ويغسل بالماء ويجفف ليكون جاهزا للخزن.

4. المعاملة بالطين Clay treatment:

تستخدم انواع من الطين الطبيعية والمنشطة Activated في الصناعة النفطية لإزالة الاثار القليلة من الشوائب وتشبه هذه العملية الى حد بعيد عملية الفصل بواسطة الامدصاص. تحتوي الاطيان الطبيعية على جزيئات كبيرة ذات سلاسل طويلة وتراكيب مسامية عالية ويتم تنشيط هذه الاطيان اما بتسخينها، او بمعاملتها بالبخار، او بالحوامض. 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.

5. 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 والمركبتانات و يستخدم لهذا الغرض المناخل الجزيئية ذات مساحات يبلغ حجمها 13 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.

بعض المشتقات النفطية

1- الغاز السائل: هو خليط من غازي البروبان والبيوتان اللذان يمكن تحويلهما إلى سائل باستخدام الضغط والغاز الطبيعي هو المصدر الرئيسي لهما. يستخدم هذا الغاز كمصدر للطاقة في المنازل وكما يعتبران مواد وسطية لكثير من الصناعات ويجب إزالة غاز H_2S منها بسبب تأثيره التأكلي على الآلات والمعدات واحتراقه ينتج غاز ثاني أوكسيد الكبريت ويتم الحصول على غازي الميثان والايثان من اجهزة التقطير فهي غازات غير قابلة للتكثيف تحت الضغط الجوي.

2- الكازولين (البنزين): هو المزيج البترولي الذي يصل مدى غليانه إلى ١٥٠م وهو خليط من الهيدروكربونات من C_4 إلى C_{12} والكازولين غني بالبارافينات المتفرعة والمستقيمة السلسلة وكذلك النفثينات وحيدة الحلقة والتي قد تحتوي على سلاسل جانبية صغيرة بالإضافة إلى المركبات الاروماتية مثل البنزين والتولوين والزايلين وبعض المركبات الكبريتية ونظرا لكثرة الايزومرات فمن الصعب جدا فصل أي مركب منفرد من الكازولين.

3- الكيروسين: ويعتبر وقودا منزليا للطبخ والتدفئة والاضاءة وهو مكون أساسي لوقود المحركات النفاثة ويصل مدى غليانه من 150 - 250 م^o ويحتوي على كذلك النفثينات ثنائية الحلقة ويحتوي البارافينات من C_{12} إلى C_{16} و كذلك النفثينات ثنائية الحلقة ولا يحتوي مركبات أروماتية أو مركبات غير مشبعة والمركبات الكبريتية .

4- وقود الغاز (زيت الغاز Gas Oil): وهو مزيج المشتقات البترولية ذات مدى غليان بين 250 350 م^o ويحتوي علـــى هيدروكربونات مشبعة مستقيمة السلسلة وعدد ذرات كاربون تتراوح بين C_{17} إلى C_{20} ونفثينات ثنائية الحلقة كما يحتوي على مركبات كبريتية ومركبات نيتروجينية قاعدية وغير قاعدية.

5- زيوت التزييت Lubricating Oil: مزيج المشتقات البترولية بمدى غليان يتراوح 350 - 500 م^o ويمكن تقسيمها إلى زيوت خفيفة (350 - 450 م^o) وزيوت متوسطة (400 – 450 م^o) وزيوت ثقيلة (450 - 500 م^o) وهذه المشتقات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والاسفلت وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام.

الصناعات البتروكيمياوية

يقصد بالصناعات الكيمياوية هي العمليات او الصناعات البتروكيمياوية التي تعتمد اساسا على استخدام النفط الخام او الغاز الطبيعي ومشتقاتها كمواد اولية و عموما فان البتروكيمياويات مركبات عضوية تصنع من مركبات اساسية مثل الميثان او الإيثان 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 والامونيا و اليوريا و حامض النتريك و حامض الكبريتيك و نترات الامونيوم و غيرها . ويمكن تقسيم الصناعات البتروكيمياوية الى صنفين رئيسين : الاول يتضمن انتاج و فصل المواد الاولية الاساسية السابقة الذكر التي تستخدم للصناعات البتروكيمياوية، و يشمل الصنف الثاني العمليات التي تختص بتحويل المواد الاولية الوسطية الى المنتجات البتروكيمياوية ذات الاستخدامات النهائية مثل المواد الصيدلانية و الاصباغ و المواد البلاستيكية و المطاط و غيرها.

انتاج الغاز الصناعي (التركيبي) : الغاز التركيبي هو مزيج من الهيدروجين واكسيد 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) بأمرار الغاز على الكربون المنشط .

1- عملية التحويل البخاري لغاز الميثان CH_4 Steam Reforming

يخلط الميثان مع بخار الماء ويمرر في فرن اعادة التشكيل بوجود العامل المساعد وظروف تشغيلية تختلف حسب اسلوب المنتجين ونسب مكونات مزيج الغاز المطلوب حيث تختلف النسب حسب درجات الحرارة والضغط المسلط ثم يعرض الى تبريد مفاجئ للتثبيت . وعادة ما يكون الغاز بنسبة 3 حجوم هيدروجين : 1 حجم اول اكسيد الكربون .

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

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

2- عملية الاكسدة الجزئية للميثان CH_4 Partial Oxidation

تجري العملية بحرق الغاز الطبيعي او بخار النفثا بكمية من الاكسجين ويستعمل هذا الغاز بكثرة في انتاج الامونيا، سيانيد الهيدروجين، واليوريا وغيرها.

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

$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

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

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

اولا : انتاج الامونيا

يعتبر انتاج الامونيا من العمليات المهمة والواسعة الانتشار في الوقت الحاضر لارتباطها بتصنيع الاسمدة وحامض النتريك وغيرها من المواد . تُنتج الامونيا من مزيج الهيدروجين والنتروجين في الطور الغازي في ظروف تشغيلية مسيطر عليها بأحكام من الحرارة والضغط.

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

بما ان الحجوم المتفاعلة هي أربع حجوم مقابل حجم واحد من الامونيا المنتجة، فأن زيادة الضغط تؤدي الى سير التفاعل ايجابيا خاصة مع خفض درجة الحرارة . لقد درست أفضل الظروف الصناعية فوجد ان سير التفاعل ونسبة التحول تتأثر بالضغط والعامل المساعد ودرجة الحرارة وتصاميم المفاعلات . وجد ان أفضل تركيز للأمونيا المنتجة يكون عند زيادة الضغط مع خفض درجة الحرارة لكن هذه الحالة تؤدي الى تباطئ سرعة التفاعل مما يجعل العملية غير مجدية اقتصاديا . وبالعكس فان رفع درجة الحرارة يؤدي الى تسريع التفاعل مع خفض التركيز. ولحسم هذا التناقض تم دراسة أفضل الظروف المثالية و انفعها اقتصادية و المتمثلة باجراء التفاعل تحت ضغط 300 جو و درجة حرارة 475 م^o بوجود العامل المساعد المشترك (3 % اوكسيد الألمنيوم + 1 % اوكسيد البوتاسيوم) و يعرض المنتج الى تبريد مفاجئ (20 م^o) تعطي افضل النتائج مع زيادة الحصيلة الى 85 % و الاستفادة من حرارة التفاعل في تسخين التيارات المغذية لبداية التفاعل .

ثانيا : صناعة سماد اليوريا :

يبدأ التفاعل تحت الضغط بين غاز الامونيا وثاني اوكسيد الكربون وتكوين ما يسمى كاربامات الامونيوم التي تتفكك الى الماء واليوريا 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 و750 كغم من CO_2 .

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

1. نترات الامونيوم (33% نيتروجين) امونيا + حامض النتريك ⟵ نترات الامونيوم
2. كبريتات الامونيوم (20% نيتروجين) امونيا + حامض الكبريتيك ⟵ كبريتات الامونيوم
3. فوسفات الامونيوم (18% نيتروجين) امونيا + حامض الفوسفوريك ⟵ فوسفات الامونيوم

مع امكانية الجمع بين نوعين لإنتاج 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 وراتنجات يوريا – فورمالدهايد والهيدرازين وكمادة مؤكسدة فعالة عند خلطها مع بيروكسيد الهيدروجين.