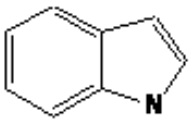
ثانيا: **المركبات غير الهيدروكاربونية للبترول** مهم

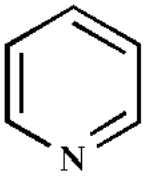
أ- **المركبات الكبريتية** : توجد مركبات الكبريت في جميع انواع البترول أما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها إلى 7% وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد . لذلك يكون البترول الحاوي على نسبة 0.5% واقل كبريت يعد هذا الخام منخفض الكبريت وذوجودة عاليةومن المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام مهم (كبريتيد الهيدروجين H_2S ، المركبتانات R-SH ، والكبريتيدات R-SR وثنائي الكبريتيدات R-S-S-R والكبريتيدات الحلقية مثل الثايوفين). ويوجد الكبريت في معظم المشتقات البترولية وكلما زادت درجة غليان المشتق زادت نسبة وجود الكبريت.

ب-**المركبات النتروجينية** : تشكل هذه المركبات نسبة قليلة من مكونات البترول (0.03 إلى 0.3%) مع زيادة الوزن النوعي للبترول تزداد نسبة وجود هذه المواد . ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي وتتركز هذه المركبات في المتبقي بعد التقطير الاولي مثل البيريدين والاندول والبيرول .

البيرول

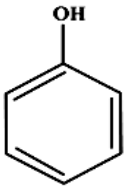


الاندول



البيريدين

ج- **المركبات الاوكسجينية** : لا تزيد نسبة هذه المركبات في البترول على 1% وتنتمي إلى مركباته مهم (الحوامض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الاسفلتية الراتنجية . والحوامض النفثينية هي مركبات حلقية تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل مثل الحوامض العضوية والنينولات والاسترات والكحولات والراتنجات) .



$R\text{-}COOR^{-}$, R-OH , R-COOH

د- **المركبات اللاعضوية** : ان البترول بعد حرقه يحتوي على عناصر لاعضوية اخرى غير الكبريت والنتروجين وتشمل مهم هذه (العناصر الفناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود I وغيرها) كما يحتوي البترول على كلوريد الصوديوم وبنسبة لاتزيد عن 0.7% وهو مادة غير مرغوب فيها لأنها عند تحللها ينتج حامض HCl الذي يسبب التآكل في المعدات والمكائن في مصافي النفط .تعليل يجب فصل كلوريد الصوديوم في النفط الخام المستخرج ؟ج/ المحدد بالاصفر

هـ **المواد الاسفلتية والراتنجية** : وهي مركبات متعدد الحلقات ذات وزن جزيئي عالي جدا وتكون متعادلة وتحتوي على الكبريت والاوكسجين وتتركز في المتبقي من التقطير . ويتسبب وجودها باعطاء البترول لونا غامقا ويساعد وجودها في الوقود على تكوين فحم الكوك والقشور في اسطوانات المحرك .تعريفها المساوىء مهم

وتنقسم هذه المواد إلى قسمين مهم هما 1- راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف . 2-الاسفلتينات هي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكربوكسيلية . لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكربون .

تصنيف النفط الخام مهم

يصنف النفط الخام اعتمادا على التركيب الهيدروكربوني له حيث يمكن تقسيمه إلى :

1. **البترول ذو الاساس البارافيني** : يحتوي عموما على الهيدروكاربونات البارافينية (المركبات المشبعة)وغالبا ما يعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزيت ذات الجودة العالية وقد يحتوي على نسبة قليلة من المواد الاسفلتية.

2. **البترول ذو الاساس الاسفلتي** : يحتوي على نسبة عالية من المواد الاسفلتية وغالبا يكون محتواه الهيدروكاربوني من النوع الحلقي (النفثيني) اي المركبات الحلقية المشبعة وتكون نسبة الشمع البارافيني فيه قليلة جدا وتحتاج زيوت التزيت المنتجة منه إلى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات البارافينية .
3. **البترول ذو الاساس المختلط** : ويحتوي هذا النوع على نسب متساوية من الشمع البارافيني والمواد النفثينية بالاضافة لاحتوائه على هيدروكاربونات اروماتية بنسب قليلة.

الصفات الفيزياوية للنفط الخام مهم يجب *حفظ تعريف كل نقطة*

حيث تعتمد هذه الصفات اساسا لتقييم النفط الخام وتشمل :

1. **الوزن النوعي النسبي ودرجة API** : تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجوم في درجة حرارة معينة . اما الوزن النوعي فانه يعرف على انه وزن حجم معين من المادة إلى وزن نفس الحجم من الماء وقد يسمى بالكثافة النسبية وتستخدم هذه المصطلحات لقياس الكثافات المواد المختلفة . أما النفط والمشتقات النفطية فيتم حساب وزنها بطريقة معهد النفط الامريكي American petroleum lnstitute وتشمل طريقة APIاو وحدة API للنفط او المشتقات النفطيه وتستخدم العلاقه الاتيه في ذلك مهم

$$API = \frac{141.5}{\text{الوزن النوعي}} - 131.5$$

(يشترط قياس الوزن النوعي عند درجة حراره 60 فهرنهايت)

وتبدأ قيم API من(10الى50) ولكن معظم انواع البترول الخام تكون هذه الدرجه محصوره بين (20-45) API والجدول ادناه يحتوي على قيم API لبعض انواع البترول ومشتقاته

الماده	الوزن النوعي يتناسب طردي مع انواع النفط فكلما زادت المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي زاد الوزن النوعي	API يتناسب عكسي مع نوع النفط كلما كان من المركبات الخفيفة كلما زادت قيمته مهم
نفط ثقيل	0,95	18°
نفط خفيف	0.84	36°
بنزين	0,74	60°
اسفلت	0,99	11°

وتستخدم قيم الكثافه والوزن النوعي للدلاله على التركيب الكيميائي للنفط الخام حيث ان الهيدروكاربونات البارافينية تكون كثافتها قليله اما النفثينيه والاولنفينيه فكثافتهما متوسطه وتكون كثافة المركبات الاروماتيه عاليه

2.**اللزوجه** :تعرف اللزوجه بانها المقاومه التي تبديها طبقات السائل لغيرها اثناء مرورها عبر انبوب شعري في درجات حراره معينه وضغط ثابت تستخدم وحدات خاصه للزوجه هي البيوز PIOSاما اذا قسمت وحدة اللزوجه سنتبوينز على الوزن النوعي فتكون وحداتها (ستوك)(سم2/ثانيه)اما السيوله فهي مقلوب اللزوجه وتعتبر اللزوجه من الصفات المهمه التي تحدد طبيعة ونوعية النفط الخام خصوصا لمعرفة مدى قابلية الماده على الضخ والسحب كما ان تأثر اللزوجه بدرجات الحراره والضغط ذات صله وثيقه بقابلية الماده على التشحيم والتزييت وعلاقة اللزوجه مع تغير درجة الحراره علاقه عكسيه.

3.**معامل اللزوجة**:هي صفة مهمة لدهون التزييت والتي تمثل مقدار التغير في اللزوجة عند تغير درجة الحرارة فالدهون ذات الجودة العالية يكون لها معامل لزوجة عالي.

4.**الوزن الجزيئي** :يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات المكونه لكل منها وعلى النسبه بينها ويتراوح الوزن الجزيئي للنفط الخام بين (250 – 300غم/مول) ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات النفطيه مع زيادة درجة غليانها وبسبب اختلاف التركيب الكيمياوي للمشتقات النفطيه فتكون اوزانها الجزئيه غير متساويه فالمشتقات البارافينيه تكون ذات اوزان جزئيه عاليه بينما المشتقات النفطيه لاروماتيه تكون ذات اوزان جزئيه واطئه اما النفثينيه فتكون باوزان جزيئيه متوسطه.

5.**درجة الوميض والاشتعال والاشتعال الذاتي** :

أ.**درجة الوميض Flash point**: هي الدرجه الحراريه التي تسخن اليها الماده والتي عندما يمتزج بخار الماده مع الهواء وعند تقريب لهب الى المزيج يتولد توهجا ضوئيا واضحا ثم يختفي . مهم التعريف

ب.**نقطة الاشتعال**:هي درجة الحراره التي تسخن اليها الماده تحت ظروف معينه كي تشتعل وتستمر بالاشتعال عند تقريب لهب اليها بعد امتزاج بخارها مع الهواء.مهم

ج.**درجة الاشتعال الذاتي** :وهي درجة الحراره التي تشتعل عندها الماده عند تلاقيها مع الهواء من دون تقريب لهب اليها من الامثله على درجة الوميض(الكازولين اقل من صفر ،الكيروسين من30 – 50مْ، وقود الديزل 30_90مْ، زيوت التزييت 130 – 320مْ) اما درجة الاشتعال الذاتي فانها تعتمد على ثبات المنتج لتاثير الاوكسجين فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات البترولية منخفضة الغليان اعلى من تلك المنتجات عالية الغليان (الكازولين اعلى من 500مْ،الكيروسين اعلى من 400مْ، اما المنتجات المتبقيه البترولية تتراوح بين 300مْ – 350مْ) للدرجات اعلاه اهميه عاليه في التعامل مع المشتقات النفطيه وخاصة درجة الوميض حيث تعتبر من اهم الامور التي يجب تعينها للمحافضه على سلامة تخزين المشتقات البترولية وعندما تتغير درجة وميض الماده فهذا يعني ان الماده ملوثه بمشتقات اخرى .تعليل مااهمية درجة الوميض او الاشتعال والاشتعال الذاتي ؟ / ج المحدد باللون البنفسجي

6.**معامل الانكسار** :ظاهرة (الانكسار) هي تغير سرعة الاشعه الضوئيه واتجاهها عند انتقالها من وسط الى اخر يختلف بالكثافه ويطلق على النسبه بين سرعة

الشعاع في الوسطين (معامل الانكسار)او هوالنسبه بين زاويه سقوط الشعاع وزاوية انكساره ولاختلاف مكونات البترول فان النفط الخام يكون بمعاملات انكسار مختلفه والبارافينات تكون ذات معامل انكسار قليل بينما النفثيه والاروماتيه يكون معامل انكسارها اعلى نسبيا ويزداد معامل الانكسار مع زيادة الوزن الجزيئي للهيدروكاربونات ويستخدم جهاز لقياس معامل الانكسار يسمى refractometer (مقياس انكسار الاشعه).

7.**التطايريه**:هي ميل السائل اوالغاز المسال للتبخر اي تحويله من الحاله السائله الى الغازيه .ويستفاد منها لتوفير شروط السلامه والخزن للمشتقات البترولية مهم .

8.نقطة الانيلين :هي درجه الحراره التي يمتزج عندها حجمين متساويين من المشتقات النفطيه والانيلين.وتستخدم مهم لمعرفة المحتوى الاوروماتي للمشتق النفطي وتتناسب درجة الانيلين عكسيا مع المحتوى الاوروماتي للمشتق النفطي .

9. العدد الاوكتاني: مهم هي صفه خاصه للكازولين وهي صفة الاحتراق المبكر او ما يعرف بالخاصيه المضاده للفرقعه في محركات الاحتراق الداخلي (البانزين). ان العدد الاوكتاني هو عباره عن مؤشر لما قد يحصل في محرك السياره من فرقعه اثناء الاحتراق ولفهم معنى العدد الاوكتاني بشكل واضح سنعطي وصفا لظاهرة الفرقعه .

ظاهرة الفرقعه في محركات السيارات : ان الاحتراق الداخلي في محرك البنزين تبدأ بحركة المكبس داخل اسطوانة المحرك وتمثل دوره كامله فبعد ما يدخل خليط بخار الوقود والهواء الى الاسطوانه يدفعه المكبس الى الاعلى لضغطه وعند ضغط هذا البخار يسخن (كما يحصل لمنفاخ الدراجه الهوائيه عند نفخ الاطار)وعندما يتم انضغاط هذا الخليط وترتفع درجة حرارته الى درجة الاتقاد فسوف يحترق الخليط ذاتيا قبل قدح الشراره من قبل شمعة القدح واذا حصل ذلك داخل حجرة الاسطوانه اثناء حركة الكبس الى الاعلى وقبل وصول المكبس الى اعلى نقطه فان القوه الدافعه الناتجه من انفجار هذا الخليط قبل الاوان ستؤدي الى حدوث الفرقعه وسوف تدفع المكبس الى الاسفل قبل وصوله الى اعلى نقطه اي انها ستدفع المكبس ضد

حركته الاعتياديه وتحاول ان تدير محور التدوير عكس اتجاه حركته وهذه الظاهره هي التي تسمى ظاهرة الفرقعه لان صوتها يشبه الفرقعه .

مما تم شرحه اعلاه يظهر لنا بوضوح ان ظاهرة الفرقعه مضره بالمحرك وتقلل من كفاءة الاحتراق ويجب تجنبها لانها تدفع بالمكبس ضد حركتها الاعتياديه وتؤدي الى تخلخل في الاجزاء الميكانيكيه للمحرك .

وقد وجد الباحثون ان الانواع المختلفه من مكونات البنزين تعطي نتائج مختلفة فيما يخص كفاءة الاحتراق وحدوث ظاهرة الاحتراق قبل الاوان من عمرها ولوضع مقياس لحصول ظاهرة الفرقعه مهم لكل نوع من الهيدروكاربونات وقد تم اعطاء مركبات الايسواوكتان iso.octan والهيبتان الاعتيادي (100للاول وصفر للثاني)فالاول يعطي افضل نتيجه للاحتراق الوقود في المحرك بينما الثاني يحدث معه اعلى ظاهره فرقعه في المحرك وباستعمال محرك لفحص ظاهرة الفرقعه فان اي مركب من المركبات التي توجد في خليط البنزين يمكن ان تقارن مع نسب معينه من خليط الايسواكتان والهيبتان الاعتيادي وبذلك يكون العدد الاوكتاني لاي مركب مايقابله من نسبه مئويه للايسواوكتان في خليط الايسواوكتان وهيبتان اعتيادي.

وقد أستعملت مواد مضادة للفرقعة وأشهرها مركبات الرصاص العضوية(رابع الكيلات الرصاص)الأن هذه المواد قد تم تحريمها لتسببها بتلوث البيئة.وقد أستبدلت بمواد أخرى ويدعى الكازولين(البنزين) الحاوي على مضافات اخرى غير مشتقات الرصاص بالكازولين الغير مرصوص تعريفه(الخالي من الرصاص) ومن المواد المستخدمة لذلك المركبات الهيدروكاربونية الحاوية على الاوكسجين او زيادة نسبة النفثينات في مزيج الكازولين.

العدد السيتاني مهم : هو مصطلح يستخدم للتعبير عن الجودة الاحتراقية لوقود الديزل حيث يمثل هذا العدد النسبة الجمعية للسيتان (Cetane) $C_{16}H_{34}$ التي يجب مزجها مع الفا–مثيل نفثالين في محرك قياسي ويجب ألا يقل عن 50% ليكون مناسبا للاحتراق .إن محركات الديزل تكون مشابهة جدا لمحركات البنزين ولكن الفرق الاساس بينهما ان 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 اكثر واكثر 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 .

وتحصل عدة اطوار مميزة عن حقن الوقود إلى داخل الاسطوانة ، فأولا يكون حقن الوقود بشكل سائل . وقد يدخل جزء من الوقود الذي يكون في المقدمة بشكل رذاذ لكي ينتشر إلى جميع اجزاء الاسطوانة وعندما يلتقي هذا الوقود الرذاذي بالهواء الحار يتبخر وترتفع درجة حرارته حتى تصل إلى درجة حرارة الاتقاد (درجة الاشتعال الذاتي) ويبدأ الطور الثاني عندما تصل إلى الاحتراق وينتشر إلى باقي السائل والبخار الموجودين داخل حجرة الاحتراق وهنا تحصل قوة الدفع الاولى وفي الطور الثالث وعندما يدخل باقي الوقود إلى داخل الاسطوانة يشتعل ايضا مؤديا إلى زيادة القوة الدافعة على المكبس ، إن هذه الاطوار أو المراحل الثلاث تحدث في عملية الاحتراق ودفع المكبس تحصل جميعها في وقت لا يزيد على واحد من الف من الثانية (0.001 ثانية) إن جهاز حقن الوقود في محركات الديزل يكون دقيق التصميم والصنع وأدق بكثير من اجهزة محركات البنزين وبسبب ضخ الوقود إلى أعلى الاسطوانة عندما يكون المكبس في أعلى نقطة يتم ضخ الوقود بضغط عال جدا وبحدود 150 – 500 ضغط جوي .

((الفصل الثاني))

معالجة النفط الخام واعداده للتكرير مهم

يصاحب البترول اثناء استخراجه من البئر النفطي غازات واملاح ومياه وشوائب ميكانيكية (رمال وطين) لذى 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 في الحقول** : مهم

إن الغاز الذي يصاحب البترول اثناء استخراجه من البئر يجب فصله عن البترول ويتم هذا الفصل في حقول البترول في اجهزة خاصة تسمى (مصائد) وذلك بواسطة خفض سرعة جريان مزيج البترول الغاز . وللمحافظة على محتوى البترول من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة والتي قد تتبخر اثناء تخزينها لذلك يجب تثبيت البترول 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.

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 مع 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 ($NaCl$, $MgCl_2$) وعند تحلل هذه الاملاح مائيا ينتج حامض Hcl والذي يؤدي إلى تآكل المعدات والاجهزة.تعليل

3. **المستحلبات البترولية**

هناك نوعان من المستحلبات البترولية هما (الماء في البترول) ويسمى Hydrophobic (والبترول في الماء) ويسمى Hydrophilic والنوع الأول هو الاكثر شيوعا من الثاني .

في النوع الاول يوجد الماء في البترول 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 شتت في الآخر على صورة جسيمات صغيرة جدا.

يجب توفر مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى هذه المادة (عامل استحلاب) أو مثبت المستحلب مهم . وتعد المواد الراتنجية الاسفلتية والاحماض النفثية الموجودة في البترول مركبات طبيعية وعوامل مستحلبة 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 . وتتمتع نفثينات Ca,Al,Fe,Mg بخواص هيدروفوبية . ويمكن إزالة حالة الاستحلاب بالطرق الآتية :

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

ب- **الطرق الحرارية** : تتم بتسخين المستحلب وخلال ذلك تتمدد الطبقة المثبتة للمستحلب وتتكسر وبالتالي تتجمع قطرات الماء وتندمج مع بعضها تستخدم هذه الطريقة لمعالجة المستحلبات غير الثابتة فقط من خلال تسخين البترول وترويقه في الخزانات . وتؤدي هذه الطريقة لفقدان كمية كبيرة من قطفات البترول الخفيفة في حالة الاحكام غير الكافي.

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

د- **الطرق الكيميائية الحرارية** : حيث تجري عملية تسخين المستحلب بعد إضافة مواد كيميائية ما نعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية وتتم عملية التخلص من المستحلب بهذه الطريقة بنجاح. ويجب أن تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل توضع فيه للتخلص من الغشاء الواقي لقطرات الماء .

هـ **الطرق الكهربائية** : حيث يستخدم مجال كهربائي ذو جهد عال فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه إلى الالكترودات وتطبق حاليا على نطاق واسع لنزع الماء والاملاح من البترول.

4. **إزالة الاملاح** :تؤدي عملية 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 فيه 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 البترول وماء غسيله ويتم نزع الاملاح من البترول في مصانع التكرير عن طريق غسل البترول بالماء العذب ثم نزع الماء من البترول حيث يعالج البترول المحتوي على نسبة كبيرة من الاملاح بواسطة 10 — 15% من الماء مرتين أو ثلاث مرات.