

## كيمياء النفط

## تعريف البترول:

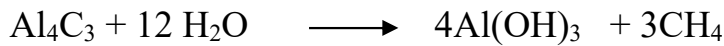
البترول كلمة لاتينية قديمة معناها زيت الصخر لأن هذا السائل ينبع من بين الصخور. وتشير كلمة "البترول الخام" أو زيت النفط إلى الغازات التي توجد طبيعياً في حقول البترول وإلى السوائل التي تستخرج من آبار البترول وكذلك المواد الصلبة التي توجد ذائبة في السائل المذكور. ويتكون البترول أساساً من الفحوم الهيدروجينية 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 جلاتينية أو في شكل □ خر الاسفلت أو قد يكون الزيت الخام أ□ فر 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.

## 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 ا□ له ، ومن المعروف انه يوجد في قيعان البحار و المحيطات و يستقر الكثر منه الان بعيدا عن سطح الار □ في المناطق البرية ، و هنالك نظريتان مهمتان تفسران ا□ ل 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 الار □ بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن ، يساعد في ذلك حرارة باطن الار □ 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.



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 للبتروول .

### ثانيا : النظرية العضوية

وهي النظرية المعتمدة حاليا كتفسير علمي لا ل تكوين البتروول ، تفسر هذه النظرية تكوين البتروول من النباتات الميتة ومن اجسام كائنات دقيقة لا حصر لها وتضمنت هذه النظرية ان مثل هذه البقايا ذات الا ل الحيواني او النباتي قد ترسبت فس 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 البتروول .

أهم أصناف المركبات الموجودة في النفط الخام ما يأتي :

#### 1- الهيدروكربونات البارافينية Paraffinic hydrocarbons

لهذه المركبات □يغة عامة  $C_nH_{2n+2}$  قد تكون سلاسلها خطية او متفرعة و قد تكون هذه المركبات غازية او سائلة او □لبة ( مواد شمعية ) وذلك اعتمادا على التركيب الكيميائي و الوزن الجزيئي .

#### 2- 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 .

#### 3- الهيدروكربونات الاروماتية Aromatic hydrocarbons

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

#### 4- الهيدروكربونات المتعددة الحلقات Multi cyclic hydrocarbons

وتكون هذه المركبات بهيئة نفثينات او مركبات اروماتية متعددة الحلقات .

**5- المركبات الاوليفينية Olefinic hydrocarbons**

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

**6- 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 .

**7- 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 .

**8- 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 .

**9- 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 .

و يحتوي البترول الخام على كافة العناصر الموجودة في ماء البحر ولعل من أكثر العناصر المالوف تواجدها فيه هي الفناديوم و النيكل و اليورانيوم و الزرنيخ وغيرها .

### تصنيف البترول :

يصنف البترول الى  $\square$ نفين 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 حلقة 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 .

### و يصنف 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 و تحتوي على كميات قليلة من النفثينات و الإسفلت وتكون نسبة مركبات الاوكسجين و الكبريت و النتروجين قليلة جدا .
- 2- النفط الخام ذات الأساس الإسفلتي : تعطي هذه نسبة عالية من المواجه القيرية و الاسفلتية و زيوت التشحيم .
- 3- النفط الخام ذات الأساس المختلط : لهذا النوع من البترول خصائص و مواصفات تتوسط تلك الخاصة بالنفط البرافيني و النفط الاسفلتي الأساس .
- 4- النفط الخام ذات الأساس الاروماتي : يحتوي هذا النوع على كميات كبيرة نسبيا من المركبات الاروماتية ذات الازان الجزيئية الواطئة و النفثينات و كميات قليلة من الاسفلت و زيوت التشحيم .

### تركيب البترول ( النفط الخام ) :

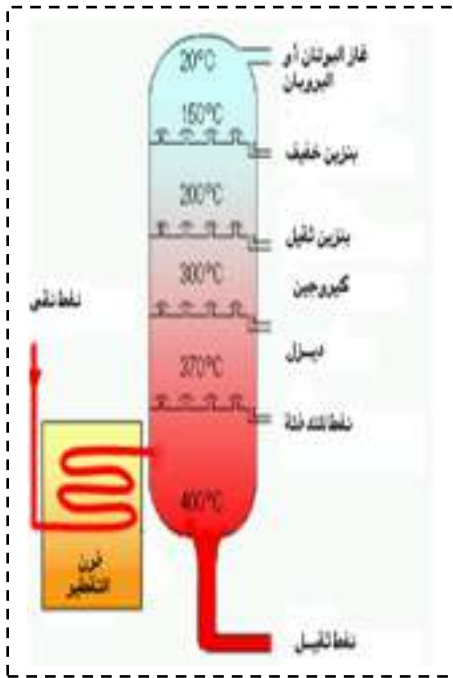
أثناء عمليات التصفية ، يتم فصل الكيماويات المكونة للنفط عن طريق التقطير التجزيئي، وهي عملية فصل تعتمد على نقط الغليان النسبية (أو قابلية التطاير النسبية) للمواد المختلفة الناتجة عن تقطير النفط. وتنتج المنتجات المختلفة بترتيب نقطة غليانها بما فيها الغازات الخفيفة ، مثل: الميثان ، الإيثان ، ويتكون النفط 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 الفاناديوم أو النيكل ، ومثل هذه العناصر لا تتعدى ١% 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 ، نافثانقية. 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  $\square$  نوع 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 :  $40 - 70\text{ C}^\circ$  يستخدم كمذيب
- بنزين خفيف :  $60 - 100\text{ C}^\circ$  يستخدم كوقود للسيارات
- بنزين ثقيل :  $100 - 150\text{ C}^\circ$  يستخدم كوقود للسيارات
- كيروسين خفيف :  $120 - 150\text{ C}^\circ$  يستخدم كمذيب ووقود للمنازل
- كيروسين :  $150 - 300\text{ C}^\circ$  يستخدم كوقود للمحركات النفاثة
- ديزل :  $250 - 350\text{ C}^\circ$  يستخدم كوقود ديزل / وللتسخين
- زيت تشحيم  $< 300\text{ C}^\circ$  : يستخدم زيت محركات
- الأجزاء الثقيلة الباقية : قار ، أسفلت ، شمع ، وقود متبقي .

## كيمياء النفط

## تقييم النفط و مشتقاته :

بسبب اختلاف مكونات البترول في التركيب الكيماوي و لكونه مزيجا من مركبات مختلفة فتتغير تبعا لذلك خواصه الفيزيائية كاللون و الوزن النوعي و اللزوجة و غيرها و خواصه الاحتراقية ( درجة الاشتعال ، درجة الوميض و غيرها ) ، 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 الكيماوية الواجب استعمالها مع البترول الخام لتحويله الى مشتقات مفيدة للأستخدامات المناطة بها.

اهم الخصائص الواجب تعيينها و تقييمها للبترول الخام و مشتقاته 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 ١٦ م<sup>٥</sup> 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 ١٠ 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 و حقل 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 باسعار 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 بالالوان الاغمق كاللون الاسود .

يتم قياس الوزن النوعي اما بواسطة قناني الكثافة او بواسطة الهيدرومترات ، ويمكن تحويل قياسات الوزن النوعي الى وحدات API بدلالة العلاقة التالية :

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

## ثانيا : اللزوجة viscosity



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

ان درجة حرارة الطبقات الارضية تتفاوت حسب عمقها عن سطح الارض و معدل هذا التباين يختلف من موقع الى اخر و لكن بشكل عام يكون هذا التغيير بمقدار ٦ لكل ٣٠ متر و نظرا 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 .

### ثالثا : درجة الوميض Falsh 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 لخرن و نقل و استخدام المشتقات النفطية المختلفة و تستخدم عدة انواع من اجهزة قياس و تصنف حسب تطايرية المشتق النفطي المراد فحصه .

و يستخدم 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 . و يستخدم فحص اخر مشابه خاص بفحص الكيروسين يعرف **بدرجة الاحتراق** و التي تمثل اوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي و الموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالتها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل .

### رابعا : التطايرية Volatillity

يقصد بتطايرية الوقود قابليته على التبخر و يعتمد مدى التبخر لاي سائل على ضغطه البخاري ، اي الضغط الذي تولده جزيئات بخار السائل المتطايرة و الموجودة 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 و يعبر عن الضغط البخاري لاي سائل بدلالة درجة غليانه و لكون المشتقات البترولية متكونة من مزيج مزيج من الهيدروكربونات لكل منها درجة غليان محددة به مثلا يبدأ الكازولين بالغليان عند درجة 50 م° مبتدئاً بالهيدروكربونات الخفيفة وينتهي غليان آخر الاجزاء عند درجة ٢٠٠ م°.

ومن الجدير بالذكر ان خاصية التطايرية هي المسؤولة عن تبخر وفقدان نسب من الوقود أو المشتقات البترولية المخزونة في خزانات الوقود المفتوحة او ذات السقوف الطافية لذلك لا بد من دراسة هذه الخاصية لجميع مشتقات البترول بغية تهيئة الظروف الملائمة لخرنها لجعل نسبة التطاير أقل ما يمكن.

اوطاً درجة حرارة يمتزج عندها حجمان متساويان من المشتق النفطي و الانيلين 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 و زيادة المحتوى البرافيني .

تستخدم درجة حرارة الانيلين في تعيين خاصية اخرى مهمة للتعبير عن المحتوى البرافيني و الاروماتي لبعض مشتقات الوقود و هذا ما يعرف بمعامل الديزل الذي يربط العلاقة بين درجة حرارة الانيلين و درجة الجاذبية API

درجة الانيلين  $F^{\circ}$  \* درجة الجاذبية API

معامل الديزل ( Diesel Index ) =

100

### خصائص متنوعة :

توجد خصائص اخرى عديدة و متنوعة و البعض منها متخصصة لبعض المشتقات البترولية دون غيرها و توجد طرق قياسية لقياس اي من هذه الخواص و الاستفادة من نتائجها لاغراض خزن و نقل و استخدام المشتقات النفطية المختلفة و من اهم هذه الخواص ما يأتي :

### 1- محتوى الرماد Ash Content

يقصد بالمحتوى الرمادي المخلفات غير المتطايرة الناتجة من عملية حرق المشتقات النفطية حرقاً تاماً و يعبر عن هذا المحتوى عادة بالنسب الوزنية المختلفة من المادة الاصلية بعد الحرق و لهذا الفحص اهمية خاصة لوقود الديزل و زيت الوقود و زيوت التشحيم و تقاس حسب قياس ASTM 482 .

### 2- التداامي Bleeding

يقصد بهذه الخاصية قابلية انفصال المكونات السائلة عن الصلبة للمشتق النفطي الموجود بهيئة مزيج من المواد الصلبة و السائلة او المواد شبه الصلبة كما هو الحال مع زيوت التشحيم او الشحوم البترولية الصلبة.

### 3- مواصفات الاحتراق Burning Quality

و تشمل هذه العديد من الخصائص الاحتراقية للوقود مثل درجة الاحتراق و التي تمثل اوطاً درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي و الموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل و يعبر عن صلاحية الوقود للاحتراق بدلالة ما يعرف بمعامل جودة الاحتراق .



**4- العدد السيتاني و معامل 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 - مثل نفتالين في وقود قياسي لتعطي الكفاءة الاشتعالية نفسها للوقود قيد الفحص حيث يتم قياس هذا العدد عند ظروف قياسية و حسب طريقة الفحص ASTM D613 ، اما معامل السيتان فيقصد به المعامل الحسابي الذي بواسطته يمكن حساب العدد السيتاني من خصائص اخرى وهي درجة الجاذبية API و نقطة منتصف التقطير .

**5- درجة التغيريم Cloud point**

وهي الدرجة الحرارية التي تتبلور عندها المشتقات الشمعية و المكونات الصلبة للنفط الخام و مشتقاته و تنفصل عن المكونات السائلة عند تبريد المشتق بشكل مفاجئ و يتم هذا الفحص طبقا للمواصفة ASTM D97

**6- قياس اللون Color Type**

يتم قياس الوان المشتقات النفطية بمقارنتها بالوان قياسية او باستخدام مقياس اللون المعروف و حسب المواصفة القياسية ASTM D976 حيث يعتبر اللون خاصية فيزيائية 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 و خاصة بالنسبة لبعض المذيبات المشتقة من النفط و يجري هذا الفحص باستخدام مزيج من اكسيد الرصاص و هيدروكسيد الصوديوم و يستخدم هذا المحلول في بعض عمليات التحلية حيث يتم تحويل الشوائب المسببة للروائح مثل المركبتانات الى مشتقات داي سلفايد الاقل رائحة و ازالة الكبريت منها .

**8- درجة التقطر Dropping Point**

تعتبر هذه الخاصية من الخصائص المهمة للشحوم البترولية حيث تمثل الدرجة الحرارية التي تتحول عندها الشحوم البترولية من مواد شبه صلبة الى سوائل لزجة و يجرى هذا الفحص تحت ظروف محددة و حسب المواصفة ASTM D566 .

**9- درجة الانتهاء و درجة الجفاف Dry Point and End Point**

يقصد بدرجة الانتهاء للمشتقات النفطية اعلى درجة حرارية يصلها المحرار في عملية التقطير و تمثل هذه درجة الغليان النهائية و تعتمد على هذه الدرجة العديد من الخصائص الفيزيائية الاخرى مثل التطايرية و الضغط البخاري و غيرها . اما درجة الجفاف فهي الدرجة الحرارية التي تنتخر عندها اخر قطرة من السائل الموجود في وعاء التقطير .

**10- 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  $60^{\circ}F$  وهذه تمثل كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارية باوند واحد من الماء درجة فهرنهايتية واحدة و يعتبر هذا الفحص مهما بالنسبة لزيوت التسخين .

### 11- العدد الاوكتاني Octane Number

تعتبر هذه الخاصية عن جودة الكازولين ( البنزين ) و خاصة ما يعرف بالخاصية المضادة للقرقة Antiknock التي تحدث في المكائن المستخدمة لكازولين السيارات و الطائرات حيث يمثل العدد الاكتاني النسبة المئوية للايزواوكتان في المزيج المتكون من الايزواوكتان و الهبتان الذي يعطي الكفاءة الاحتراقية نفسها للوقود المراد فحصه حيث يعتبر العدد الاكتاني للهبتان الاعتيادي مساويا للصفر اي من المكونات المسببة للقرقة الشديدة و يعتبر العدد الاكتاني للايزواوكتان مساويا للمئة . تستخدم عمليا طريقتان لقياس العدد الاكتاني وهي طريقة البحث و طريقة المحرك وتجري الطريقة الاولى عند ظروف معتدلة من درجة و سرعة دوران تبلغ 600 دورة / دقيقة و عند درجة حرارة  $50^{\circ}C$  ، اما الطريقة الثانية فتجري عند ظروف اكثر شدة اي 900 دورة / دقيقة و  $300^{\circ}C$  و على المستوى الصناعي تفضل الطريقة الاولى لتعيين العدد الاكتاني .

### 12- عدد الاختراق Penetration Number

يعبر هذا الفحص عن خاصية التماسك لدى بعض المشتقات النفطية مثل الشحوم النفطية و الاسفلت و المواد القيرية الاخرى و يعبر عنها عادة بدلالة المسافة او العمق التي تخترقه ابرة قياسية عمودية تحت ظروف محددة في المادة المراد فحصها و تجري هذه الفحوصات حسب المواصفات القياسية للشحوم ASTM D127 و الاسفلت D937 و للمواد الشمعية ASTM D1321 .

### 13- درجة الانسكاب Pour Point

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

## كيمياء النفط

**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 و وقود محطات توليد الطاقة الكهربائية . تتم عملية التصفية فيما يعرف بمصفاة النفط ، تتكون المصفاة بشكل عام من :

1. أبراج الفصل.
2. مبادلات حرارية.
3. مضخات كهربائية أو بخارية.
4. مفاعلات كيميائية.
5. اوعية وخزانات للفصل والتخزين.
6. صمامات ومسيطرات آليه ويدوية.
7. بالإضافة إلى آلاف الاطنان من الاسلاك الكهربائية والأجهزة الدقيقة .

### و يمر النفط داخل المصافي بثلاث مراحل وهي:

- 1) الفصل: تفصل المواد المختلفة بالحرارة ، فالمركبات ذات درجة غليان عالية تبقى أسفل البرج والمركبات ذات درجة غليان منخفضة ترتفع إلى أعلى البرج وتُسحب منه.
- 2) التحويل: إجراء بعض العمليات الكيميائية لتحويل بعض المركبات الناتجة من البرج إلى منتجات مرغوبة كالبوليمرات (البلاستيك واللدائن) .
- 3) المعالجة: تنقية المنتجات النفطية من الشوائب وإعدادها للاستهلاك وأيضا يتم استخراج الغازات للاستفادة منها في بقية عمليات الإنتاج ، مثل إنتاج غاز الهيدروجين من النفط 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 :

**التقطير :** تتم تجزئة النفط الخام الى مكوناته بواسطة عملية التقطير التجزيئي و تعتمد عملية التجزئة اعتمادا على درجة غليان كل جزء و 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 .

وعموما تصنف انظمة التقطير المستخدمة في تجزئة البترول الخام الى ثلاث انواع وهي :

#### A. الانظمة الاحادية المرحلة :

يتم تسخين النفط الخام بواسطة التيار الخارج ثم يمرر الى فرن التسخين ثم الى عمود التجزئة ، حيث تتم تجزئة البترول الخام الى مكوناته نسبة الى درجة غليانها فتتفصل الى الاجزاء ذات درجة الغليان الواطئة من اعلى العمود و يمكن فصل النواتج المطلوبة من مسارات جانبية عند ارتفاعات مناسبة من عمود التجزئة حيث تجري المزيد من عمليات التجزئة للسيل الجانبي في اعندة تجزئة صغيرة تدعى بالمجردات . و يستخدم في هذه الاعمدة بخار الماء لازالة المكونات المتطايرة من المقطع بحيث يمكن ضبط درجة الغليان الابتدائية للنواتج المطلوب بدقة عالية .

#### B. انظمة التقطير الثنائية المرحلة :

تحتاج عمليات المصافي الحديثة في الغالب الى استخدام انظمة ثنائية المرحلة بغية الحصول على المقاطع ذات المواصفات المطلوبة . تحتوي هذه الانظمة على البرج الاولي الذي يكون تحت ضغط يقدر ب 3.5 كغم / سم<sup>2</sup> ، اما البرج الثانوي فيعمل تحت الضغط الجوي الاعتيادي و تحتوي العملية على برج ثالث يعرف ببرج التثبيت حيث يستخدم هذا النظام عندما يراد تجزئة البترول الى 6-10 اجزاء من المقاطع الضيقة حيث يمكن سحب تيارات جانبية من البرج الاولي اما التيار الراسي من البرج الاولي فيعتبر تيار مغذيا لبرج التثبيت حيث يمكن تشغيل برج التثبيت بمثابة مثبت اعتيادي او برج لازالة البيوتان ، اما التيار الخارج من اسفل البرج الاولي فيعتبر تيارا مغذيا للبرج الثانوي .

#### C. انظمة التقطير الثنائية المرحلة ذات البرج المخلخل :

قد تؤدي بعض العمليات ذات الدرجات الحرارية المرتفعة الى حدوث التحلل الحراري للمادة داخل انابيب التسخين او صفائح عمود التجزئة و لتفادي ذلك فمن الضروري في بعض الحالات اجراء بعض العمليات تحت ضغط مخلخل بغية حفظ درجة التقطير النواتج المطلوبة و تستخدم مصافي النفط التقطير المخلخل للحصول على زيوت التشحيم و الاسفلت و المشتقات الثقيلة .

#### طرق فصل المشتقات البترولية :

### 1. التقطير التجزيئي Fractional Distillation

تجري هذه العملية على نطاق واسع جدا بسعة تبلغ بضعة مئات الآلاف من البراميل في اليوم الواحد ، حيث يتم ضخ النفط الخام بسرعة ثابتة من خلال انابيب فولاذية تمر داخل فرن التسخين و تسخن اما بحرق الغاز او النفط الى درجة حرارة تتراوح بين 315 - 370 م° 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 و يحتوي على

حوالي 30 - 40 طبقة تجزئة موضوعة على ابعاد متساوية من بعضها و تستخدم عادة انواع مختلفة من صفائح التجزئة ( . و عندما ترتفع ابخرة النفط الخام عبر عمود التجزئة تتكثف عند اعلى العمود بواسطة مكثفات مبردة بالماء حيث تبقى نسبة قليلة من الغازات غير المتكثفة حيث تفصل هذه الغازات و تعرف عادة بغاز الوقود . حيث تتركز الاجزاء الخفيفة عند الطبقات العليا من البرج و الاجزاء الاثقل عند الطبقات السفلى ، و يتم سحب المشتقات المختلفة من الفتحات الجانبية لعمود التجزئة حيث تختلف هذه المشتقات في درجة غليانها من اعلى العمود الى اسفله .  
ومن أهم المقاطع المفصولة من النفط الخام من خلال التقطير التجزيئي هي :

- Gas < 40°C
- Gasoline 25-70°C
- Naphtha 70-160°C
- Kerosene 160-250°C
- Diesel 250-350°C
- Bitumen >370°C

## 2. 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 للابخرة 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 .

## 3. 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 بنسبة تصعيد تبلغ 5:1 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 و تستخدم هذه الطريقة ايضا لفصل الايزوهكسان و الايزوهبتان اللذين يتسمان بعددهما الاكتاني المرتفع نسبيا .

**4. التقطير الايزوتروبي Azeotropic Distillation**

عند مزج بعض السوائل بنسب معينة ينتج عادة مزيج ذو درجو غليان ثابتة اما اعلى من اي من مكونات المزيج او اوطى ، 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 .

**5. التقطير الاستخلاصي Extractive Distillation**

يقصد بالتقطير الاستخلاصي اجراء عملية التقطير و لكن بوجود مذيب يكون من اقل مكونات النظام تطايرا و يجب ان يتسم المذيب بالمواصفات التالية :

- (1) غير مسبب للتاكل للمعدات المستخدمة .
- (2) غير فعال تجاه جميع مكونات النظام .
- (3) مستقر حراريا غير قابل للتفكك عند درجات الحرارة العالية .
- (4) ذات انتقائية عالية .
- (5) ذو درجة غليان اعلى من درجة غليان جميع مكونات النظام ليسهل فصل المذيب عنها .

من الذبيات المألوفة الاستخدام لفصل التولين و البنزين هو الفينول و حسب بعد عملية التقطير و استعادة المركبات الاروماتية من المذيب .  
هناك تشابة كبير بين التقطير الاستخلاصي والتقطير الأيزوتروبي ولكن التقطير الاستخلاصي تعتبر طريقة مفضلة اقتصادياً عندما يحتوي المشتق النفطي على أكثر من ٤٠% من المركبات الأروماتية حيث معظم المركبات غير الأروماتية تنفصل من الجزء العلوي وتتبقى المركبات الأروماتية في الأسفل .

**6. 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 ازلتها تحسم من علاقة درجة الحرارة بلزوجة الزيت بحسب يمكن المحافظة على خصائص التشحيم للزيت لمدى حراري اوسع . و يجب ان يتسم المذيب المستخدم ببعض الخصائص :



- (a) انتقائية عالية
- (b) غير مسبب للتآكل
- (c) غير فعال
- (d) مستقر حراريا
- (e) ينفصل عن النظام في مدى حراري معقول

### 7. 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<sup>2</sup>، 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 لاعادة استخدامه .

### 8. الامتصاص (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 لازالة 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 .

### 9. 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 .

### عمليات تنقية المشتقات النفطية :

قبل تسويق المشتقات البترولية المختلفة لابد من ازالة بعض الشوائب او التقليل من تركيزها الى حد كبير ، ومن الشوائب المألوفة مع المشتقات النفطية :

1. المركبات الكبريتية التي تسبب رائحة كريهة ، لها تأثير في تقليل المضافات المضادة للقرقعة التي تضاف الى بنزين السيارات و الطائرات مثل رابع اثيرات الرصاص ، ويوجد توجه عام في العالم للتقليل من مركبات الكبريت في المشتقات النفطية بسبب مشاكل تلوث البيئة .
2. المركبات الاوكسجينية مثل الكيالات الفينولات ، الحوامض النفثينية .
3. القواعد النتروجينية .
4. المشتقات المكونة للاصماغ .
5. المركبات غير المستقرة التي تؤدي الى تلويث المشتقات النفطية .

وفيا 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 التنصيف 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 .

### 2. 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 .

### 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 و كريسيلات الصوديوم الى محلول الصودا الكاوية فتزداد تبعاً لذلك قابلية ذوبان المركبتانات العالية و بذلك يمكن استخلاصها من المشتقات النفطية . وتعامل المشتقات النفطية مسبقا بمحلول الصودا الكاوية لازالة اثار كبريتيد الهيدروجين و الكيالات 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 للخرن .

#### 4. المعاملة بالطين Clay treatment :

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 ، و تحتوي الاطيان الطبيعية على جزيئات كبيرة ذات سلاسل طويلة و تراكيب مسامية عالية و يتم 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 .

#### 5. المعاملة بالمناخل الجزيئية Molecular sieves treatment :

تستخدم المناخل الجزيئية ايضا لتنقية بعض المشتقات النفطية وذلك لميلها الكبير نحو المركبات المستقطبة مثل الماء و ثاني اوكسيد الكربون و كبريتيد 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 . و يمكن تخليص المناخل الجزيئية من المركبات الممدصة فيها بتسخينها بواسطة تيار من غاز مسخن الى 200 – 350 م° حيث يعاد استخدام المناخل الجزيئية ثانية .

#### 6. 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 ، و يتم مزج المشتق النفطي المراد تنقيته بالهيدروجين و يحول المزيج الى بخار ثم يمرر فوق العامل المساعد ( العامل المحفز ) مثل التنكستن او النيكل او مزيج من اكاسيد الكوبلت و المولبيديوم المستندة على الامونيا عند درجات حرارية معتدلة نسبيا تتراوح بين 260 – 425 م° و تحت ضغط يتراوح بين 56 – 70 كغم/سم<sup>2</sup> حيث يتم تحويل الكبريت الى كبريتيد الهيدروجين الذي يتم فصله عن تيار الهيدروجين المتداول عن طريق الامتصاص بواسطة محلول داي ايثانول امين الذي يمكن بعدئذ تسخينه لازالة كبريتيد الهيدروجين الممتص و اعادة استخدام المذيب يستغل H<sub>2</sub>S المفصول بتحويله الى عنصر الكبريت النقي . و تستخدم عمليات المعاملة بالهيدروجين لإزالة الكبريت و مشتقاته من الكازولين و النفط 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 :

- (1) تسخين التيار المغذي و الهيدروجين الى درجة حرارة المفاعل .
- (2) تلامس التيار المغذي مع العامل المساعد الموجود في المفاعل و الذي يكون عادة بهيئة مفاعل احادي او ثنائي المرحلة ذات الطبقة الثابتة .

- (3) وحدة فصل السوائل و الغازات الاحادية او الثنائية المرحلة .
- (4) تقطير و تجزئة النواتج السائلة حسب المواصفات المطلوبة للاستخدامات المختلفة .

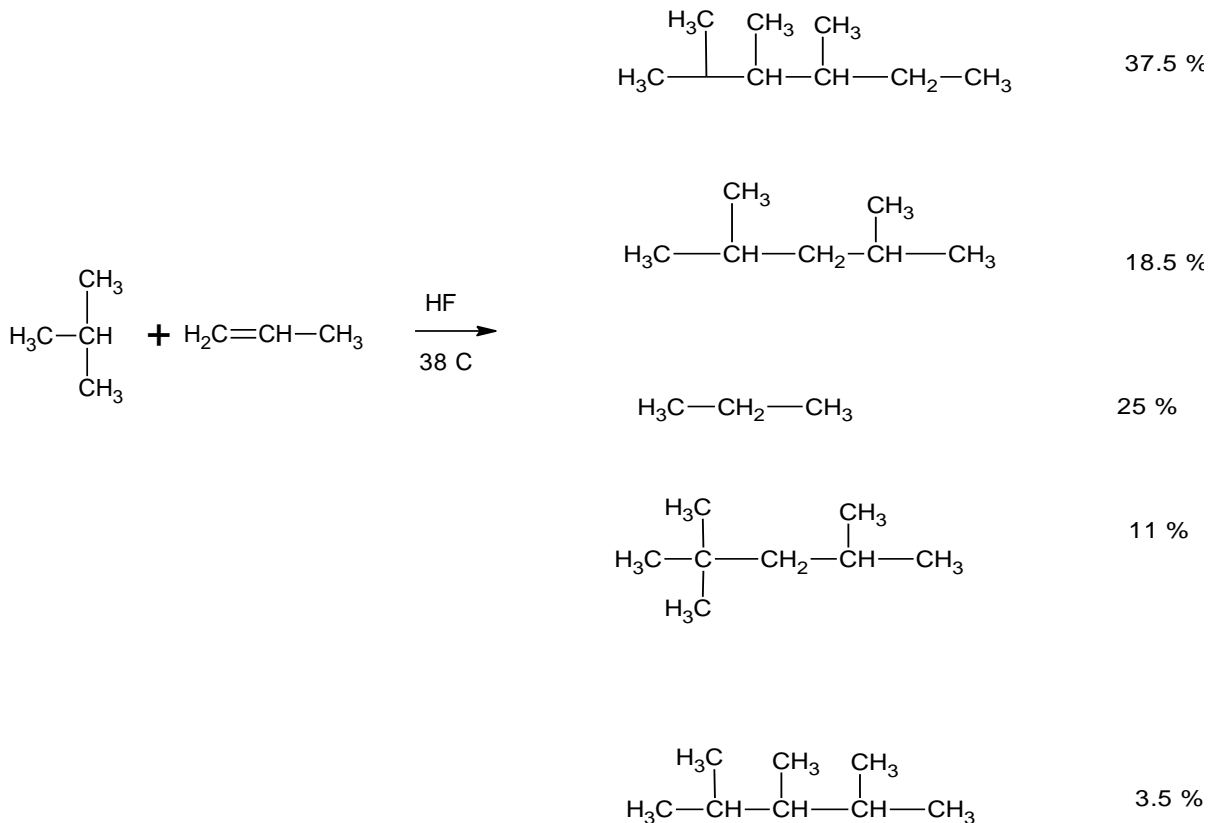
## كيمياء النفط

### العمليات الكيماوية في تصفية النفط :

ان نسب المشتقات الوقودية المستحصل عليها من عمليات تقطير النفط الخام تعتمد بالدرجة الاولى على نوع النفط الخام المستخدم و ان الكميات المنتجة من بعض هذه المشتقات لا تساير متطلبات السوق اليها وعليه لابد من اجراء المزيد من العمليات الكيماوية على بعض المشتقات المستحصل عليها من وحدات التقطير في تصفية البترول لذا تهدف التحويلات والعمليات الكيماوية، التي تجري بعد تكرير البترول وفصل اجزائه المختلفة إلى تحويل المقطرات الثقيلة ذات الأوزان الجزيئية العالية، مثل زيت الغاز، إلى مقطرات خفيفة، ذات أوزان جزيئية منخفضة مثل الجازولين، والنفثا، والكروسين، نظراً لإزدياد الطلب على هذه المقطرات الخفيفة، وتحسين جودة الوقود وذلك بإنتاج أنواع من الوقود، تتميز بمكوناته بصفات بنوية، لازمة لرفع قيمة عدد الأوكتان إضافة الى إنتاج البتروكيماويات، التي تشكل المواد الخام للعديد من المواد الصناعية، ذات الاستخدامات المتنوعة، في حياتنا اليومية. ومن اهم هذه العمليات :

### 1. الالكلة الحفازية Catalytic alkylation :

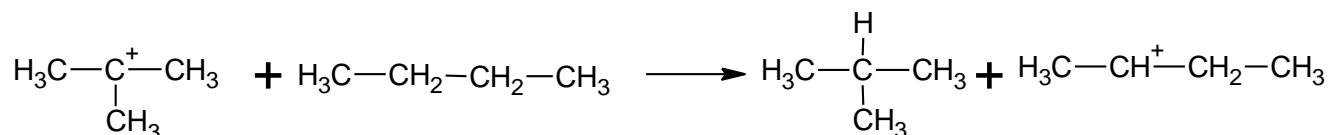
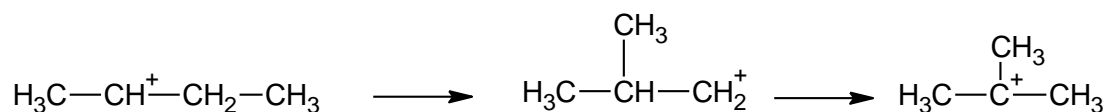
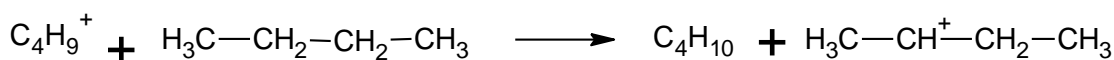
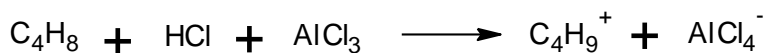
تعتبر عملية الالكلة بوجود العوامل المساعدة طريقة مهمة لانتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد اكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية . و تتضمن هذه الطريقة تفاعل الايزوبيوتان مع الالكينات مثل البيوتين بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك بتركيز 98% او فلوريد الهيدروجين اللامائي .



قد ترافق هذه العملية بلمرة الألكينات ، وان تفاعلات البلمرة Polymerization غير مرغوبة في هذه العملية لأنها تؤدي الى أستهلاك جزء من الألكين الباهظ الثمن نسبياً ويمكن الاقلال من حدوث تفاعلات البلمرة وذلك بأستعمال أقل تراكيز ممكنة من الألكين لان هذا التفاعل يعتمد بالدرجة الاولى على تركيز الألكين وقد تعاني أيونات الكربونيوم الناتجة في الخطوات الوسطية تفاعلات جانبية متعدد مثل الترتيب والحذف Elimination والأضافة Addition وغيرها من التفاعلات الخاصة بأيونات الكربونيوم ويمكن الحصول على حصيله انتاجية عالية لتفاعلات الألكلة وذلك بأستخدام ظروف دقيقة ومضبوطة للعملية بحيث تقتصر التفاعلات فقط على الالكانات الحاوية على ذرات هيدروجين ثالثة والتي بدورها تكون ايونات الكربونيوم الثالثة الأكثر أستقراراً ، أما الألكانات الاخرى التي تكون قابليتها لفقدان ايونات الهيدريد وتكوين ايونات الكربونيوم ضعيفة فأنها تؤثر على عملية الالكلة لأنها تشبه حدوث تفاعلات البلمرة للألكينات . أما عند أستخدام الالكانات الاكبر من الايزوبيوتان فتزداد العملية تعقيداً وذلك بسبب حدوث تفاعلات الحل الحراري ومن ناحية وأمكانية الاستفاده من هذه الالكانات بأضافتها الى الكازولين مباشرة لكونها سائلة ولها نفس مدى غليان الكازولين .

## 2. التحويل الايزوميري الحفازي Catalytic isomerization :

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



يلاحظ من التفاعلات السابقة أن ايونات الكربونيوم يعاد تكوينها باستمرار عليه تحتاج هذه العملية فقط الى كميات قليلة من الالكين ، ويحتاج هذا التفاعل أيضاً الى كميات قليلة من كلوريد الهيدروجين الذي



يسلك كعامل مساعد مشارك Cocatalyst وقد يضاف هذا الجزء باستمرار في مثل هذه العمليات او قد يتكون في العملية نفسها من تفاعل كلوريد الالمنيوم مع الكميات القليلة من الماء الموجودة في النظام .

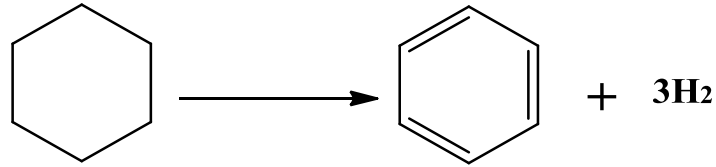
### 3. التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming :

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الطبيعي و النفطنا وذلك بزيادة العدد الاكتاني للمشتقات التي لها نفس مدى غليان الكازولين و تستخدم ايضا في الصناعات البتروكيماوية لانتاج 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° و تحت ضغط 10 - 50 جو و بوجود الهيدروجين .

يحتاج في مثل هذه العمليات الى زوج من المفاعلات بحيث عندما يكون احدهما في مرحلة العمل ويكون المفاعل الاخر في مرحلة التنشيط لتجديد فعالية العامل المساعد اي التخلص من الكوك المترسب على سطح حبيبات العامل المساعد حيث يتم حرق الكوك المترسب بحذر شديد لتجنب تحطيم العامل المساعد ويتم ذلك بأمرار تيار مسخن يتكون من غاز خامل ونسب محدودة من الهواء وتعتمد كمية الكوك المترسب على مستوى العدد الاوكتاني المطلوب حيث يعتمد على تركيز الهيدروجين في التيار المتداول . يحدث في هذه العملية العديد من التفاعلات الكيماوية المعقدة ومن هذه التفاعلات هي :

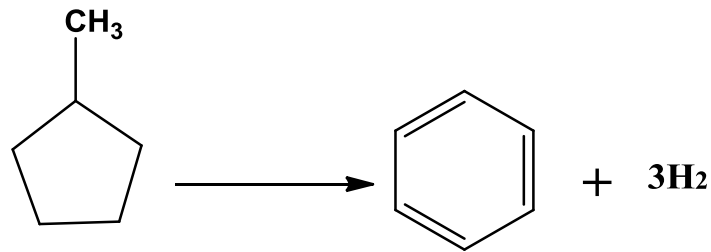
#### (a) الإزالة الهيدروجينية للنفتينات Naphthene De

مثل تحول الهكسان الحلقي الى البنزين



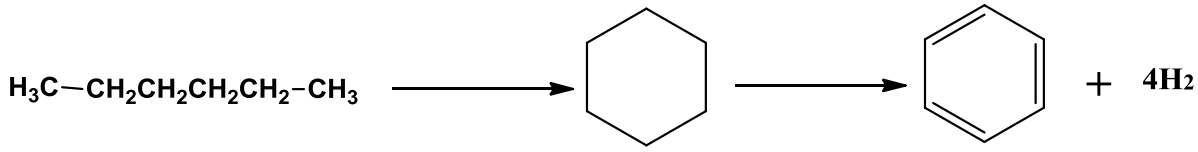
#### (b) الإزالة الهيدروجينية المصحوبة بالتحول الأيزوميري للنفتينات Naphthene Dehydroisomerisation

كما في التفاعل الآتي:



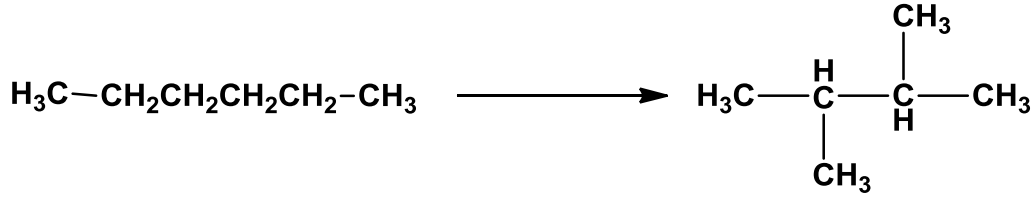
#### (c) الإزالة الهيدروجينية وتكوين الحلقات من المشتقات البرافينية Parafine Dehydrocyclisation

مثل تحول الهكسان الى البنزين



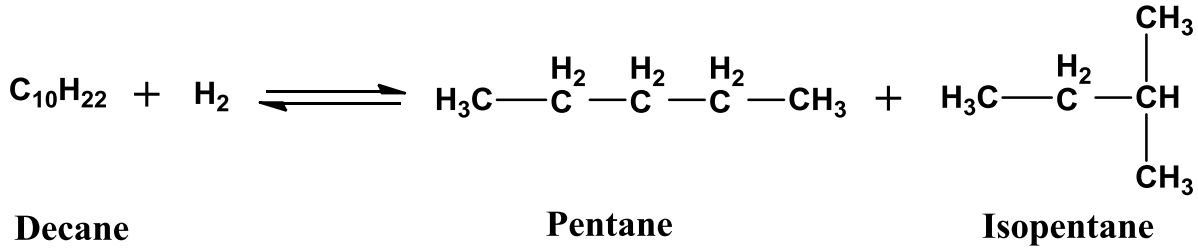
### (d) التحول الأيزوميري للبرافينات Parafine Isomerisation

مثل تحول الهكسان الأعتيادي الى داي مثيل بيوتان



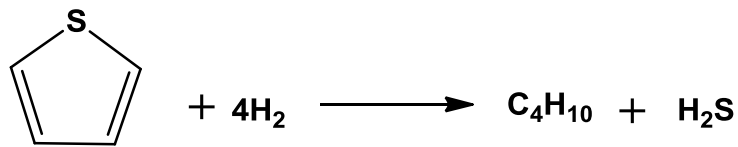
### (e) الحل الحراري الهيدروجيني للبرافينات Parafine Hydrocracking

كما في التفاعل التالي:



### (f) الإزالة الكبريتية المهدرجة Hydrodesuiphurisation

مثل :



### Thiophene

تعتبر التفاعلات a,b and d هي المتغلبة أما بقية التفاعلات فيزداد احتمال حدوثها عند الدرجات الحرارية المرتفعة . وفي هذه العملية يجب تجنب حدوث تفاعلات الحل الحراري الهيدروجيني لأنها تؤدي الى تكوين المزيد من الكوك المترسب لأن هذه التفاعلات تقلل من نسب النواتج السائلة المرغوب فيها .

## 4. عمليات الحل الحراري: Thermal Cracking Processes

وهي العمليات التي بواسطتها يتم تحويل اجزاء من النفط الخام الى الكازولين ، حيث يحتوي النفط الخام مايقارب 18% من الكازولين وللطلب المتزايد للكازولين تم اتباع عمليات متنوعه ولعل أهم هذه العمليات هي الحل الحراري حيث اصبحت في الوقت الحاضر نسبة الكازولين في النفط الخام أكثر من 50%.

لقد طورت في الآونة الاخيرة العديد من عمليات الحل الحراري ولعل من أكثر هذه العمليات شهرة هي العملية المعروفة باسم "Tube and Tank Process" ، وعلى الرغم من استخدام عمليات الحل الحراري في العديد من المصافي الصغيرة غير أنه في الآونة الاخيرة قد حلت عمليات الحل الحراري الحفازي محل عمليات الحل الحراري التقليدية.

تبدأ تفاعلات الحل الحراري للنفط الخام عند درجات حرارية أوطأ بقليل من 370 درجة مئوية غير ان سرعة تفاعلات الحل الحراري عند هذه الدرجة واطئة نسبياً ولايمكن أستغلالها صناعياً وعليه تجري عمليات الحل الحراري على النطاق الصناعي عند درجات حرارية تتراوح بين 450-565 درجة مئوية عندما يُراد إنتاج الكازولين بالدرجة الأولى .

تتضمن تفاعلات الحل الحراري على تفاعلات كسر أصرة كاربون-كاربون وعلى تفاعلات الإزالة الهيدروجينية Dehydrogenation والبلمرة Polymerisation وتكوين الحلقات Cyclisation ، وتُعد تفاعلات الانشطار Cleavage والبلمرة من أهم هذه التفاعلات أما بقية التفاعلات فتحدث بنسبة محدودة .

إن الألكانات المتفرعه Branched chain alkane تكون أكثر عرضة وسهولة للحل الحراري بسبب وجود ذرة هيدروجين ثالثة والتي يسهل اقتناصها من قبل جذور حرة أخرى موجودة في النظام مثل الجذور المثيلية والاثيلية ثم تعاني الجذور الحرة الثالثة الناتجة إنشطار بيتا لتكوين الكينات وجذور حرة جديدة كما في الالكانات الأعتيادية.

أما الألكانات الحلقية فأنها تعاني من تفاعلات الحل الحراري أسوة بالالكانات الأعتيادية غير ان نواتج الانشطار قد تختلف قليلاً . في حين أن الهيدروكربونات الاروماتية فأنها تبدي مقاومة عالية تجاه تفاعلات الحل الحراري وأن تفاعلات الحل الحراري في مثل هذه المركبات تقتصر فقط على السلسلة أو المجموعة الهيدروكربونية المرتبطة بالحلقة الاروماتية كمجموعة معوضة .

## 5. عمليات الحل الحراري الحفازي: Catalytic Thermal Cracking Processes

الغرض منها هو إنتاج كازولين محسن ذو مواصفات مضادة للقرقة وعدد أوكتاني عالي وهذا هو الفرق بينها وبين عمليات الحل الحراري الأعتيادية.

يوجد حالياً نوعان من العمليات الحل الحراري الحفازي مستخدمة على النطاق الصناعي وهي :

- A. العمليات ذات الطبقة المسالة Fluid-bed
- B. العمليات ذات الطبقة المتحركة Moving-bed

وتغطي هاتان العمليتان حوالي 85% من مجموع عمليات الحل الحراري الحفازي .

يستخدم في عمليات الحل الحراري الحفازي نوعان من العوامل المساعدة وهي :

- A. الطبيعية : وهي عبارة عن أنواع من الطين الطبيعي Natural Clay والتي تتكون عادة من السليكا 87.5% والألومينا 12% إضافة الى كميات قليلة من مواد أخرى.
- B. الصناعية : يتم صنعها من مواد نقية وبمواصفات دقيقة ومن أهم هذه العوامل المستخدمة لهذا الغرض تلك المصنوعة من المناخل الجزيئية Molecular sieves وهذه عبارة عن زيوليتات متبلورة صناعية لها تراكيب قريبة من سليكات الألومينا التي أُستبدلت فيها أيونات الصوديوم بأيونات من المجموعة الثامنة أو الفلزات الترابية النادرة Rare earth elements ، تُمزج هذه المناخل الجزيئية مع مواد رابطة Binders .

تحتوي مادة التغذية على خليط معقد للغاية من المكونات الكيميائية، يمكن حصر وصف ميكانيكية التكسير المحفز ، بوصف التفاعلات الرئيسية والتي ينتج عنها نقصان في الوزن الجزيئي لمكوّن من مكوّنات مادة التغذية. تنقسم ميكانيكية التكسير المحفز الى شقين:

(أ) التفاعلات الأولية، والتي تتضمن كيفية تكوين أيونات الكربونيوم، التي تشكل الحالة الإنتقالية في تكوين النواتج الرئيسية للتكسير المحفز.

(ب) التفاعلات الثانوية، والتي تتضمن حدوث بعض التحولات الكيميائية في بنية النواتج الرئيسية، مثل عمليات إعادة ترتيب ((Rearrangement)، وعمليات نزع هيدروجين (Dehydrogenation))، ينتج عنها تكوين مركبات أروماتية من هيدروكربونات غير حلقيّة... الخ.

#### 6. عمليات الحل الهيدروجيني: Hydrocracking Processes

يقصد بالحل الهيدروجيني بالحل الحراري بوجود الهيدروجين وتتضمن العملية معاملة المواد الأولية مع الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية اي عوامل مساعدة تتمتع بصفات الهدرجة Hydrogenation والحل الحراري في آن واحد . وتجري العملية في درجات حرارية تتراوح بين 340-420 درجة مئوية وتحت ضغط 65-135 جو.

تفاعلاتها تكون مشابهة الى تفاعلات الحل الحراري الحفازي غير ان الالكينات الناتجة هنا تتهدرج بسرعة الى الالكانات المقابلة ويعتبر هذا التفاعل ذا أهمية تقنية كبيرة إذ يمنع ترسب الكربون على سطح العامل المساعد.

من السمات المميزة لعملية الحل الهيدروجيني هو إمكانية استخدام مواد أولية ذات مدى غليان مرتفع وذات مرونة في السيطرة الى حد ما على نسب النواتج المتكونه في المزيج إضافة الى عدم وجود الحاجة الى اعادة تنشيط العامل المساعد المستخدم في العملية بسبب عدم ترسب الكربون على سطح العامل المساعد ، غير ان هذه العمليات تكون باهظة التكاليف بسبب الضغوط العالية المستخدمة ولاستهلاكها لكميات كبيرة من الهيدروجين.

ان عمليات الحل الهيدروجيني من العمليات الباعثة للحرارة عليه فأن المفاعلات المستخدمة فيها تحتاج الى تبريد بدلاً من التسخين.

## 7. عمليات البلمرة الحفازية: Catalytic Polymerization Processes

يمكن تحويل الغازات الناتجة من عمليات التصفية مثل عمليات الحل الحراري والحل الحراري الحفازي والغنية بالاوليفينات الى وقود الكازولين ذات عدد اوكتاني مرتفع وذلك باستخدام عمليات البلمرة الحفازية . يستخدم في هذه العمليات حامض الفوسفوريك كعامل مساعد فوق فوسفات النحاس او الكاديوم .

وتجري هذه العملية بتسخين التيار المغذي مسبقاً ثم أمراره فوق العامل المساعد الموجود في المفاعل عند درجة حرارة 175 - 230 درجة مئوية وضغط 28 - 84 كغم /سم<sup>2</sup> .

يتسم الكازولين المنتج بهذه الطريقة والمشتق من أجزاء النفط الحاوية على البروبلين والبيوتلين بعدده الأوكتاني المرتفع والذي يزيد على التسعين فعند اضافة رابع اثيلات الرصاص اليه يصبح عدده الأوكتاني أكثر من المئة.

يلاحظ من مناقشة العمليات الكيماوية المختلفه المستخدمة في تصفية البترول ان هذه العمليات تتضمن استخدام عوامل مساعدة وان نوع وطبيعة هذه العوامل المساعدة تحدد كلفة هذه العمليات من حيث نوع المفاعلات المناسبة ونقاوة المواد الاولية المستخدمة ومدى الحاجة الى إعادة تنشيط العوامل المساعدة وغير ذلك من الامور الاخرى ويوضح الجدول التالي ملخصاً لأهم العوامل المساعدة المستخدمة في عمليات التصفية.

العملية	العوامل المساعدة
الحل الحراري الحفازي Catalytic cracking	الومينا - سليكا ، الطين الصناعي ، مناخل جزيئية ،
التحول التركيبي الحفازي Catalytic reforming	البلاتين المستند على الألومينا
الحل الهيدروجيني Hydrocracking	الأكاسيد الفلزية Ni, Mn, Co المستندة على الألومينا أو الألومينا - سليكا
الالكلة Alkylation	حامض الكبريتيك ، حامض الهيدروفلوريك
التحول الايزوميري Isomerisation	كلوريد الألمنيوم
البلمرة Polymerisation	حامض الفوسفوريك على مسند خامل

## كيمياء النفط

## المنتجات البترولية

## 1- الغازات البترولية Petroleum Gases

يوجد مصدران للغازات البترولية ، المصدر الاول و الرئيسي هو الغاز الطبيعي المرافق للنفط الخام و الذي يتكون من الهيدروجين و الميثان و الايثان و البروبان و البيوتان و بعض الشوائب ، 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 الحفازي . و تستخدم هذه الغازات كوقود للتسخين و كمواد اساسية للصناعات البتروكيماوية . الغازات البترولية الناتجة من عمليات التصفية فانها تحتوي بالاضافة الى المكونات السابقة على الايثان و البروبلين و البيوتينات . و عليه فعندما براد الحصول على الايثان و البروبان بصورة نقية للصناعات الكيماوية لابد من استخدام معدات تقطير اضافية لفصل الايثان من البروبلين و البروبان .

و تعتبر الغازات البترولية وقودا مناسباً للاستخدامات المنزلية و للاستخدامات الصناعية الخفيفة و تعرف الغازات البترولية المستخدمة لهذا الغرض بغاز البترول المسال الذي يتكون من مزيج من البروبان و البيوتان و التي تفصل من الغاز الطبيعي او غاز المصافي حيث يمكن تسهيل هذه المشتقات الغازية تحت تأثير الضغط فقط وفي الدرجات الحرارية الاعتيادية و تحويل حجوم كبيرة منها الى حجوم صغيرة من السوائل داخل اسطوانة تعرف باسطوانة الغاز .

هذا ويجب ان يكون غاز البترول المسال خالياً من الأيثان لأن غاز الإيثان لا يمكن إسالته بتأثير الضغط وعند درجة الحرارة الاعتيادية إضافة الى ذلك يجب تجنب وجود البنجان السائل لأنه ينفصل عن الغاز المسال خلال أنابيب الغاز مؤدياً الى انسداد مجرى الغاز في الأجهزة المستخدمة للغاز كوقود ويجب أن يكون الغاز المسال خالياً من الهيدروكربونات غير المشبعة وذلك بسبب قابليتها للبلمره وتكوين ترسبات صمغية غير مرغوب فيها تؤدي الى انسداد مجرى الغاز، إضافة الى ذلك لابد من أن يكون الغاز المسال خالياً من غاز كبريتيد الهيدروجين لكونه مادة مسببه للتآكل و لكونه يحترق مكوناً أكاسيد الكبريت الحامضية الضارة ، غير أنه تضاف كميات قليلة جداً من مركبتان الأثيل Ethyl Mercaptan أو مركبات الكبريت الأخرى ذات الرائحة الكريهة بغية الإستدلال الى تسرب الغاز ومنع حوادث الحرائق لكون كل من البروبان والبيوتان عديمي الرائحة.

## 2- الكازولين Gasoline

يعتبر الكازولين احدى اهم النواتج البترولية 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 . قد يحتوي الكازولين الطبيعي المفصول من الغاز الطبيعي على كبريتيد الهيدروجين وبعض المركبتانات التي يجب ازالتها منه و ذلك بمعاملة الكازولين مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ومن ثم تجفيفه.

بالرغم من إن الكازولين الطبيعي لايعتبر من النواتج النهائية للمستهلك غير انه من المشتقات المهمة حيث يتم مزجة مع كازولين السيارات المنتج بغية تحسين درجة تطايره و التي تعتبر من الخصائص الاساسية للكازولين لان هذه الخاصية هي المسؤولة عن عملية بدء التشغيل . و يمكن تحسين مواصفات الكازولين الطبيعي بواسطة بعض عمليات التصفية مثل التحويل الايزوميري بغية زيادة العدد الاكتاني له حيث يتم تحويل البيوتان الى الايزوبيوتان و البنتان الى الايزوبنتان ، فمثلا يبلغ العدد الاكتاني للبنتان 62 بينما للايزوبنتان 92 فعند اضافة ثلاثة مليمترات من اثيلات الرصاص يزداد العدد الاكتاني الى 106 .

تجري عملية فصل الكازولين الطبيعي من الغاز الطبيعي أما بواسطة الأنضغاط أو بواسطة الأمتصاص أو بواسطة الأثنين معاً حيث تتم عملية الفصل بضغط الغاز الطبيعي المبتل Wet Natural Gas الى حوالي ٤٩ كغم/سم<sup>٢</sup> ثم يمر الى برجين يعملان على التوازي حيث يتلاقى الغاز المضغوط مع زيوت الإمتصاص التي تدخل من أعلى البرج نحو الأسفل حيث يترك أسفل البرج مشبعاً بمكونات الكازولين الطبيعي وبعض المشتقات الأخرى، اما الغازات الغير ممتصه فتخرج من اعلى البرج حيث يستفاد منها بمثابة وقود غازية للوحدة ، ثم يقلل الضغط المسلط على زيت الامتصاص الى حوالي ٢٧ كغم /سم<sup>٢</sup> وبذلك يتخلى الزيت عن معظم الايثان ونسبة من البروبان الممتص في الزيت ثم يمر زيت الامتصاص الى وحدة التقطيرتحت ضغط مرتفع تدعى بوحدة التقطير الأولية وفي هذه الوحدة يتم فصل الهيدروكربونات الأوطأ للأستفاده منها في مجالات أخرى ، ثم يمرر الزيت بعد ذلك الى وحدة تقطير واطئة الضغط حيث تكون كافة مكونات الكازولين في الحالة السائلة عند الضغط الجوي الاعتيادي وبذلك يمكن فصلها عنه بسهولة ، أما زيت الأمتصاص فيتم تبريده ويعاد الى وحدة الامتصاص مرة اخرى.

### ب- 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 قرقرة .
- يجب ان يتسم بدرجة معينة من التبخر .
- يجب ان لا يكون 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 .

### خصائص الكازولين المضادة للقرقعة:

تعد خاصية القرقعة والانفجار من السلبيات غير المرغوب فيها بالنسبة الى الكازولين حيث تعتبر مستهلكة للقوة والكفاءة الوقودية وقد حصل تطور كبير في هذا المجال بالنسبة الى مصممي مكائن السيارات والى الشركات البترولية المنتجة لوقود السيارات.

### ميكانيكة القرقعة Mechanism of Knocking

لغرض ان تعمل مكائن السيارات بشكل جيد يجب ان يكون حرق مزيج (الهواء- الوقود) سلساً وطبيعياً ويقصد بالاحتراق الطبيعي للوقود بأن يبدأ احتراق مزيج الوقود- الهواء من شمعات القدح وتستمر عملية الحرق بلطف وبشكل تدريجي الى ان يبلغ نهاية غرفة الاحتراق وبسرعة اعتيادية.

أما عندما تحدث القرقعة فتبدأ عملية الاشتعال كما في السابق عند المنطقة المجاورة لشمعة القدح ، غير ان هذا الاحتراق التدريجي المنتظم سرعان ما يضطرب بسبب حدوث اشتعال ذاتي اخر سريعاً ومفاجيء يشبه الانفجار في موقع آخر في مزيج غيرالمشتعل، ويلاحظ بان الاختلاف بين نوعي الاشتعال هو ان الاشتعال الاول الاعتيادي يمتد من شمعة القدح غير ان الاشتعال الثاني يكون ذاتياً اي يتم دون وجود مصدر للاشتعال وتكون سرعة الاشتعال سريعة جداً في جزء من المزيج او في المزيج بأكمله وبسرعة تفوق السرعة الاعتيادية للاشتعال بعشرات المرات حيث سماع صوت هذا الاحتراق المضطرب من الخارج حيث يكون بمثابة ضربة مطرقة على اعلى الاسطوانة وان سعة القرقعة تعتمد على نسبة المزيج المشموله بالاحتراق الذاتي وتؤدي عمليات القرقعة الى زيادة مفاجئة في الضغط ودرجة الحرارة داخل الاسطوانة ويرافقها فقدان في الطاقة والكفاءة.

وتحدث ظاهرة أخرى لا بد من الإشارة اليها لغرض تمييزها عن ظاهرة القرقعة والتي تشبهها من حيث التأثير الا انها تختلف عنها من حيث المسببات وتعود هذه الظاهرة الى فعل الترسبات الناجمة من مخلفات الحرق في غرفة الاحتراق والتي تتجمع بمرور الزمن مما يؤدي الى تأثيرين:

- يؤدي الى زيادة المتطلبات للعدد الاوكتاني العالي حيث ان المحرك في الظروف الاعتيادية يحتاج الى وقود ذي عدد اوكتاني ٧٧ عند عدم وجود اي ترسبات ولكن عند تجمع الترسبات اي بعد قطع بمسافة ٥٠٠٠ كم عندئذ يحتاج هذا المحرك الى وقود ذي عدد اوكتاني ٨٧ ويعود ذلك الى ان الترسبات تؤدي الى صغر حجم فجوة الاحتراق وبالتالي يزيد من نسبة الانضغاط والتي تتناسب طرديا مع متطلبات العدد الاوكتاني للوقود.
- يكون للطبقة المترسبة العازلة للحرارة تأثير كبير على معدل سرعة تبريد المحرك والتي لها تأثير كبير على طبيعة عمل المحرك ومن ناحية اخرى فأنها تنقل هذه الحرارة الى المزيج الجديد الذي يدخل فجوة الاحتراق فعند حدوث الأنضغاط تؤدي الى الارتفاع غير الطبيعي في درجة حرارة المزيج مما يؤدي الى حدوث ظاهرة الاشتعال السطحي مؤدية بذلك الى حدوث اشتعال في موقع اخر غيرالموقع المجاور لشمعة القدح وبذلك يحدث ايضا مايشبه القرقعة.

## ت- كازولين الطائرات Aviation Gasoline

تتطلب مكائن الطائرات المكبسية Piston type الى وقود ذي مواصفات دقيقة أهمها الخواص المضادة للقرقعة لأن حدوث أي قرقعة قد تؤدي الى خلل ميكانيكي ، لذلك يتم تعيين خاصية المقاومة للقرقعة (العدد الأوكتاني) تحت نوعين من الظروف وتعرف الطريقتان المستخدمتان في قياس العدد الأوكتاني لكازولين الطائرات بـ  $F_3$  و  $F_4$  حيث يعبر عن العدد الأوكتاني الأقل والأكثر من المئة لذلك يعبر عن نوعية كازولين الطائرات بدلالة رقمين ، فمثلاً للوقود ذي العدد أوكتاني 130/100 يعني هذا الكازولين له عدد أوكتاني للظروف  $F_3$  يساوي 100 ( وهذا يمثل الوقود المناسب لسير الطائرة على المدرج مثلاً) وعدد أوكتاني للظروف  $F_4$  يساوي 130 ( وهذا يمثل ظروف الإقلاع أو الطيران).

إضافة الى ذلك يجب ان تكون درجة انجمادة أقل من -60 درجة مئوية وذلك بسبب الدرجات الحرارية المنخفضة في أعالي الجو ولكي يبقى الوقود سائلاً تحت هذه الظروف ، إضافة الى ذلك فإن المشاكل المتعلقة بتطاير الكازولين الموجودة في السيارات قائمة أيضاً بالنسبة للطائرات وللأسباب نفسها لذلك يجب اختيار كازولين ذي تطايرية محددة جداً وذلك لتجنب إنسداد مجرى الوقود بالبخار وتوقف المحرك وتضاف فقط ثلاثة أنواع من المضافات الى كازولين الطائرات وهي الأصباغ لتمييزها عن الأنواع الأخرى ورابع أثيلات الرصاص لزيادة العدد الأوكتاني ومانعات تكوين الأصماغ.

## 3- 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 وهذا يكافئ مزيجا يتكون من السيتان  $C_{16}H_{34}$  و الفا ميثل نفتالين بنسبة 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 .

هنالك عدة خصائص ومواصفات لابد من توفرها في وقود الديزل لتحديد صلاحية استخدامه ومنها:

- درجة الجاذبية API-Gravity
- الخصائص الإحترافية Ignition quality
- المحتوى الكبريتي لوقود الديزل Sulphur Content
- اللزوجة Viscosity
- التطايرية Volatility

**4- 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 .

ويستخدم الكيروسين بمثابة وقود للنفاثات حيث يتطلب ان يكون حرقها حرقاً تاماً ونظيفاً داخل فجوة المكائن وهذا النوع من الوقود لازال يستخدم في الطائرات المدنية أما الطائرات الحربية فإن مدى غليان وقودها يشمل على كل من الكيروسين والكازولين.

توجد خاصية مهمة للكيروسين تعرف بنقطة الدخان Smoke Point حيث يستخدم هذا الفحص لمعرفة جودة الكيروسين بالنسبة الى توليده للدخان ، وفي هذا الفحص يتم حرق المشتق النفطي المراد فحصه في مصباح خاص يمكن السيطرة على حجم شعلته ، حيث تعرف نقطة الدخان بأنها أقصى ارتفاع يبلغه اللهب (ملم) عندما يحترق الكيروسين دون توليد دخان ، أي ان نقطة الدخان تتناسب عكسياً مع قابليته على توليد الدخان حيث ان هنالك علاقة وطيدة بين نقطة الدخان والتركيب الهيدروكربوني للوقود. ويمكن حساب نقطة الدخان من النسب المئوية للمكونات الهيدروكربونية للوقود من العلاقة:

$$\text{نقطة الدخان} = 0.2A + n 0.32 + P 0.48$$

حيث ان A, n, P هي النسب المئوية للبرافينات والنفتينات والمركبات الأروماتية على التوالي .

**5- 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 ، حيث تبلغ سرعاتها الحرارية حوالي 19000 وحدة حرارية لكل باوند حسب المقياس البريطاني ( Btu/lb ) للوقود الخفيف و تبلغ قيمته للوقود الثقيل حوالي 18300 (Btu/lb) وحدة حرارية بريطانية وهي تمثل كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة باوند واحد من الماء درجة فهرنهايت واحدة .

**6- 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 لزيت 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 .

### 7- الشحوم النفطية Lubricating greases

الشحوم النفطية هي شحوم صلبة او شبه صلبة تحتوي على نسب كبيرة من المواد المكثفة مضافة الى انواع كثيفة من زيوت التشحيم و يفضل لهذا الغرض زيوت ذات معامل لزوجة مرتفع بغية زيادة المدى الحراري المناسب للشحوم ، و من اهم المواد المكثفة المستخدمة هي صوابين الالمنيوم و الباريوم و الكالسيوم و غيرها. و تستخدم في بعض الاحيان بعض العوامل المكثفة غير الصابونية و غير العضوية مثل انواع الطين المحور و السيلكا الناعم و الكربون او بعض المشتقات العضوية مثل اريل يوريا و البولي ايثيلين و تضاف ايضا الى هذه الشحوم العديد من انواع المضافات مثل مانعات الاكسدة و مانعات التآكل .

### 8- 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 و كونه عديم الطعم و الرائحة مما ادى الى توسع استخدامات الشمع البرافيني في معظم مغلقات الاغذية و الادوية و العطور و استخدامات اخرى منزلية و صناعية عديدة .

### 9- 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 الاسفلت او عند مزجه بنسب محددة مع بعض القطرات الزيتية فنحصل على نوع من الاسفلت السائل يعرف بزيت الطرق الذي يستخدم في رش الطرق عند التبليط . وعند مزج الاسفلت مع مشتقات نفطية اخرى مثل النفثا و الكازولين او الكيروسين فينتج عادة نوع ثالث من الاسفلت يعرف بالاسفلت المعاد و عند اذابة الاسفلت في مستحلب للماء ينتج نوع رابع يسمى بالاسفلت المستحلب .

### 10- المذيبات البترولية او النفثا Solvents and industrial naghtha

يقصد بالنفثا الصناعي تلك المشتقات الصناعية المستخدمة بمثابة مذيبات او سوائل مجففة او سوائل مرققة و يوجد اختلاف كبير بين الانواع الثلاثة حيث يكون الصنف الاول قادرا على اذابة المواد اذابة تامة فالنفثا البترولي مذيب جيد للاصماغ و الراتنجات و الشحوم البترولية اما المواد المخففة في سوائل تضاف الى المحاليل لتخفيفها مؤدية بذلك الى تقليل قوة الاذابة للمذيب الحقيقي اما المواد المرققة فهي سوائل تضاف الى

المحاليل من دون التأثير على قوة اذابة المذيب ، ولهذه السوائل استخدامات صناعية متعددة في الاصباغ و الوارنيش لتقليل لزوجة المحاليل .

تحتوي النفطا الصناعية على هيدوكربونات نقية او مزيج من الهيدروكربونات تفصل هذه المشتقات من البترول الخام او الغاز الطبيعي مثل البننتان و الهكسان و الهبتان و الزايلين و البنزين و بعض المركبات الحلقية مثل الهكسان الحلقي و تصنف النفطا الصناعية الى اربعة اصناف رئيسية وهي :

أ- النفطا الالفاتية

ب- النفطا الاروماتية

ت- النفطا الوسطية

ث- النفطا العديمة الرائحة

تستخدم النفطا البترولية في صناعات متعددة مثل استخلاص الزيوت ، الاصماغ ، صناعة الورق ، الصناعات الصيدلانية و غيرها .