

تقييم النفط ومشتقاته Evaluation of petroleum and its products

بسبب اختلاف مكونات البترول في التركيب الكيميائي ولكونه مزيجاً من مركبات مختلفة فتتغير تبعاً لذلك خواصه الفيزيائية مثل اللون والوزن النوعي واللزوجة وغيرها وخواصه الاحتراقية مثل درجة الاشتعال ودرجة الوميض وغيرها لذلك يخضع النفط الخام ومشتقاته الى فحوصات تقييمية مهمة جداً بغية التعامل معه او مشتقاته اثناء عمليات التصفية او النقل او الخزن او من اجل تحديد العمليات الكيميائية الواجب استعمالها مع النفط الخام لتحويله الى مشتقات مفيدة تبعاً للاستخدامات المناطة بها.

1. الكثافة والوزن النوعي Density and Specific Gravity

تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجم عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة وتقاس بالغرام لكل سم³. يستخدم مصطلح الوزن النوعي بصورة اوسع والذي يعرف على انه نسبة وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء على ان يكونا مقاسين في نفس درجة الحرارة. نظراً لتغير حجم السوائل بتغير درجة الحرارة والضغط عليه يقاس وزن حجم معين من البترول المراد قياس وزنه النوعي عند ظروف قياسية وهي 15.6 °C (60 °F) وضغط جوي واحد ويستخدم معهد البترول الامريكي American petroleum institute (API) مقياساً خاصاً به للتعبير عن الوزن النوعي وقد شاع استعمال هذا المقياس في العالم لسهولة التعامل به.

يتم قياس الوزن النوعي اما بواسطة قناني الكثافة او بواسطة الهيدروميتر Hydrometers والتي تكون مدرجة اما لتقيس الوزن النوعي مباشرة او مدرجة حسب وحدات API. يمكن تحويل قياسات الوزن النوعي الى وحدات الـ API بدلالة العلاقة:

$$API\ gravity = \frac{141.5}{Specific\ gravity\ at\ 60\ ^\circ F} - 131.5$$

لقد وجد بشكل عام ان الوزن النوعي للنفط الخام يقل بازياد عمق آبار البترول اي انه تزداد قيم الـ API له بالرغم من وجود بعض الاستثناءات ويرجع السبب في ذلك الى زيادة حجم الغاز المذاب فيه بازياد الضغط. ومن الجدير بالذكر ان سعر البترول يعتمد على الوزن النوعي حيث تتميز النفوط الخفيفة بأسعار اعلى من النفوط الثقيلة لأن الاولى تحتوي على نسب اعلى من المشتقات المطلوبة في الاسواق مثل هيدروكربونات

الكازولين من ناحية اخرى فأن النفوط ذات الالوان الفاتحة او العديمة اللون تمتاز بدرجات اعلى للـ API حيث تكون النفوط المتوسطة خضراء اللون اما الثقيلة فتتسم بالالوان الاغمق كاللون الاسود.

2. اللزوجة Viscosity

تعرف لزوجة السائل بأنها المقاومة التي تبديها طبقات السائل لغيرها اثناء مرورها عبر انبوب شعري عند درجة حرارة وضغط معينين. تعتبر اللزوجة من الخصائص الفيزيائية الهامة بالنسبة للعديد من المشتقات البترولية وخاصة بالنسبة للزيوت وزيوت التشحيم. ويعتبر تعيينها اساسي بالنسبة للبترول الخام قبل ان تجرى عليه عمليات التصفية والعمليات الكيماوية.

تعتمد لزوجة البترول الخام اعتمادا كبيرا على محتواه من الغازات الذائبة فيه ودرجة حرارته فعند ازدياد كل من المحتوى الغازي ودرجة الحرارة تقل اللزوجة. 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 فهذا يعني ان لزوجة البترول في المستودعات الصخرية تحت سطح الارض تزداد كلما ازداد عمق البئر. ان معرفة هذه المعلومات عن النفط الخام مهمة جدا لتسهيل عملية استخراج البترول.

من ناحية اخرى انه بازدياد عمق الابار النفطية يزداد الضغط المسلط على الغاز الموجود في المستودعات الصخرية وهذا التفاوت في الضغط قد يتراوح بين بضع مئات من الكيلوغرامات الى بضعة الاف الكيلوغرامات على السنتمتر المربع. وتختلف بذلك كمية الغاز المذابة في البترول اي انها تزداد بزيادة عمق البئر. ويعود سبب ذلك الى زيادة حجم المحلول الناجم عن ذوبان الغاز في البترول الخام وتستمر هذه الزيادة الى ان يصبح المحلول مشبعا بالغاز. ففي الابار العميقة وتحت الضغوط العالية قد يحتوي النفط الخام على ما يقارب 150 مرة بقدر حجمه من الغاز الذائب نسبة الى حجمه عند سطح الارض وعليه عند استخراج النفط من مكمنه تحت سطح الارض فان الغازات الذائبة فيه تتحرر من المحلول كلما قل الضغط المسلط عليه ويقل تبعاً لذلك حجم النفط المستخرج نسبة الى حجمه في المكمن الارضي وبفقدان نسبة من الغازات الذائبة فيه تزداد كل من كثافته (الوزن النوعي) ولزوجته.

3. درجة الوميض Flash point

وهي اوطأ درجة حرارية يحترق عندها بخار المشتق النفطي عند تعرضه الى لهب. تعتبر هذه الخاصية من الخصائص المهمة جدا من ناحية اختيار انسب الظروف من حيث السلامة لخرن ونقل واستخدام المشتقات النفطية المختلفة. تستخدم عدة انواع من اجهزة قياس درجة الوميض حسب تطايرية المشتق النفطي المراد فحصه فيستخدم مثلا مع الكيروسين والمذيبات الاخرى التي لها درجة وميض اقل من 85 م° الاجهزة ذات الفجوة المغلقة واتباع طريقة الفحص العالمية ASTM D56 ويستخدم بالنسبة لزيوت الوقود Fuel oil والمشتقات المماثلة طريقة Pensky- Martens ذات الفجوة المغلقة وحسب الطريقة ASTM 93 اما بالنسبة لزيوت التشحيم والمشتقات المشابهة التي لها درجات وميض اعلى من 85 م° فتستخدم طريقة Clevelane ذات الفجوة المفتوحة Open cup وحسب الطريقة ASTM D92.

4. درجة الحريق Fire point

وهي اوطأ درجة حرارية يتبخر عندها المشتق النفطي ليتجمع فوق سطح السائل كمزيج مع الهواء قابلا للاشتعال بشكل مستمر عند اشعاله بمصدر خارجي (ASTM D92). يستخدم هذا الفحص مع بعض المشتقات النفطية عدا الزيوت الوقودية.

5. درجة الاحتراق Burning point

هي اوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي والموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعاله بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل. يستخدم هذا الفحص لمعرفة ظروف السلامة الخاصة بوقود الاضاءة.

6. التطايرية Volatility

تعرف تطايرية الوقود على انها قابليته على التبخر ويعتمد مدى التبخر لاي سائل على ضغطه البخاري اي الضغط الذي تولده جزيئات بخار السائل المتطايرة والموجودة فوق سطح السائل والتي تكون في حالة 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 لأي سائل بدلالة درجة غليانه.

لكون المشتقات النفطية متكونة من مزيج من الهيدروكربونات لكل منها درجة غليان محددة به فيتم تبعا لذلك تسجيل مدى درجة الغليان فمثلا يبدأ الكازولين بالغليان عند درجة 50 مئوي مبتدئا بالهيدروكربونات الخفيفة وينتهي غليان اخر الاجزاء عند درجة 200 مئوي. تقاس تطايرية بعض انواع الوقود بواسطة التقطير الاعتيادي وذلك بتقطير 100 مل من المشتق النفطي بواسطة جهاز تقطير بسيط وتسجل درجة غليان بداية التقطير ثم درجة الغليان والحجم المتقطر اثناء عملية التقطير وترسم علاقة بيانية بين النسبة المئوية للجزء المتقطر(المتطاير) ودرجة الغليان. تعين في تجارب التقطير هذه ثلاث درجات حرارية مهمة وهي درجة تقطير 10% و 50% و 90% حيث تمثل هذه الدرجات الثلاث بداية التطاير ووسط التطاير ونهاية التطاير على التوالي. تختلف مشتقات الوقود المختلفة في متطلبات تطايرها فمثلا تعتبر خاصية تطاير الكازولين من الخصائص المهمة المحددة لصلاحية بدء التشغيل في الظروف الباردة وهذه الخاصية هي المسؤولة ايضا عن توقف المحرك في الظروف الحارة بسبب انسداد المجرى الوقودى بالبخار لهذا السبب تحدد مواصفات الكازولين التطايرية حسب الظروف المناخية فمثلا يحتوي الكازولين المستخدم في الشتاء على نسبة عالية من المكونات الاكثر تطايرا بينما الكازولين المنتج في الصيف فيحتوي على كميات اكبر من المواد الاقل تطايرا.

7. درجة الانيلين Aniline point

تعرف درجة الانيلين على انها اوطأ درجة حرارية يمتزج عندها حجمان متساويان من المشتق النفطي والانيلين. يستخدم هذا الفحص لمعرفة المحتوى الاروماتي في المشتق النفطي كالكيروسين والزيوت حيث تزداد درجة الانيلين بانخفاض المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي وزيادة المحتوى البارافيني. يتم قياس درجة الانيلين بأستخدام اجهزة خاصة لهذا الغرض. يستفاد من خاصية درجة الانيلين في حساب حرارة الاحتراق للوقود ويستفاد منها ايضا في تعيين خاصية اخرى مهمة للتعبير عن المحتوى البارافيني والاروماتي لبعض مشتقات الوقود وهذا ما يعرف بـ معامل الديزل والذي يربط العلاقة بين درجة الانيلين ودرجة الجاذبية API وحسب العلاقة التالية:

$$Diesel Index = \frac{Aniline\ point\ ^\circ F \times API\ gravity}{100}$$

8. محتوى الرماد Ash content

يقصد بالمحتوى الرمادي المخلفات غير المتطايرة الناتجة عن عملية حرق المشتقات النفطية حرقاً تاماً ويعبر عادة عن محتوى الرماد بالنسب المئوية الوزنية المتخلفة من المادة الاصلية بعد الحرق. لهذا الفحص اهمية كبيرة بالنسبة لوقود الديزل وزيت الوقود وزيت التشحيم والتي تضاف لها مضافات مختلفة عضوية ولاعضوية.

9. التداامي Bleeding

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

10. العدد السيتاني ومعامل السيتان Cetane number and Cetane index

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-مئيل نفتالين في وقود قياسي لتعطي الكفاءة الاشتعالية نفسها للوقود قيد الفحص. 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. يستفاد من هذه الطريقة في تعيين العدد السيتاني عندما تكون كمية المشتق النفطي غير كافية لتعيين العدد السيتاني بالطرق الاخرى المألوفة ويعتبر ايضاً وسيلة للتأكد من صحة قيم العدد السيتاني.

11. درجة التغييم Cloud point

وهي الدرجة الحرارية التي تتبلور عندها بعض المشتقات الشمعية والمكونات الصلبة للنفط الخام ومشتقاته وتنفصل عن المكونات السائلة عند تبريد المشتق بشكل مفاجئ (ASTM D97).

12. فحص الدكتور Doctor Test

يعتبر هذا الفحص من الطرق القياسية المستعملة في العديد من مصافي النفط للتأكد من خلو المشتق النفطي من مركبات الكبريت كالمركبتانات وخاصة بالنسبة لبعض المذيبات المشتقة من النفط ووقود النفاثات Jet fuel ويجري هذا الفحص باستخدام مزيج من اوكسيد الرصاص وهيدروكسيد الصوديوم والذي يكون بهيئة

رصاصيات الصوديوم القاعدية Alkaline sodium plumbite ويستخدم هذا المحلول في بعض عمليات التحلية حيث يتم تحويل الشوائب المسببة للروائح مثل المركبتانات الى مشتقات الداى سلفايد الاقل رائحة ولازالة الكبريت الحر.

13. درجة التقطر Dropping point

تعتبر هذه الخاصية من الخصائص المهمة للشحوم البترولية Lubricating grease حيث تمثل الدرجة الحرارية التي تتحول عندها الشحوم البترولية من مواد شبه صلبة الى سوائل لزجة ويجري هذا الفحص تحت ظروف محددة (ASTM D566).

14. العدد الاوكتاني Octane number

تعتبر هذه الخاصية عن جودة وقود الكازولين وخاصة ما يعرف بخاصيته المضادة للقرقعة Antiknock والتي تحدث في المكائن المستخدمة لكازولين السيارات والطائرات حيث يمثل العدد الاوكتاني النسبة المئوية للايزواوكتان في المزيج المتكون من من الايزواوكتان والهيبتان الذي يعطي الكفاءة الاحتراقية نفسها للوقود المراد فحصه حيث يعتبر العدد الاوكتاني للهيبتان الاعتيادي n-heptane صفرا اي من المكونات المسببة للقرقعة الشديدة ويعتبر العدد الاوكتاني للايزواوكتان مساويا للمئة. عندما يراد فحص احد مشتقات الكازولين نسبة لخاصية القرقعة تقارن كفاءته الاحتراقية بمزيج قياسي من الايزواوكتان والهيبتان حيث تعتبر نسبة الايزواوكتان في المزيج القياسي بمثابة العدد الاوكتاني للوقود فعلى سبيل المثال عندما يكون العدد الاوكتاني لنموذج معين 90 فهذا يعني ان كفاءته الوقودية تكافى القيمة الوقودية لمزيج يتكون من عشرة اجزاء من الهيبتان الاعتيادي وتسعين جزءا من الايزواوكتان حجما. تستخدم عملياً طريقتان لقياس العدد الاوكتاني وهي طريقة البحث Research method و طريقة المحرك Motor method.

ان العدد الاوكتاني للكازولين يعتمد بدرجة كبيرة على التركيب الكيميائي ونسب مكونات الكازولين وكما يلي:

(A) التركيب الايزومري: للبرافينات الاعتيادية عدد اوكتاني اوطأ من الايزوبرافينات حيث ان العدد الاوكتاني يزداد بزيادة التفرعات في السلسلة الهيدروكاربونية فمثلا للايزواوكتان (3,3,4-trimethyl pentane) ثلاث تفرعات وان عدده الاوكتاني مئة اما للايزومر 3-methyl heptane تفرع واحد وان عدده الاوكتاني 27 اما الاوكتان الاعتيادي الخالي من التفرعات فعدده الاوكتاني 0.

- (B) الوزن الجزيئي: زيادة الوزن الجزيئي في السلسلة الهيدروكربونية تقلل من العدد الأوكتاني
- (C) عدم التشبع (الأواصر المزدوجة): للأوليفينات عدد اوكتاني اعلى من البارافينات المناظرة لها
- (D) النفثينات والمركبات الاروماتية: للنفثينات عدد اوكتاني اعلى من البارافينات الاعتيادية واقل من المركبات الارواتية.

15. عدد الاختراق Penetration number

يعبر هذا الفحص عن خاصية التماسك لبعض المشتقات النفطية مثل الشحوم النفطية Grease والاسفلت والمواد القيرية الاخرى ويعبر عنها بدلالة المسافة او العمق الذي تخترقه ابرة قياسية عمودية تحت ظروف محددة في المادة المراد فحصها . يستخدم لهذا الغرض اجهزة تعرف بـ Penetrometers.

16. درجة الانسكاب Pour point

وهي اوطا درجة حرارية يستمر عندها المشتق النفطي بالانسياب. تضاف عادة الى بعض المشتقات النفطية وخاصة زيوت التشحيم مضافات خاصة تعرف بخافضات درجة الانسكاب وخاصة في الظروف الباردة وفي فصل الشتاء.