النفط والبتروكيمياويات

أصل البترول :-

تكوّن البترول . الذي نستخدمه اليوم . منذ ملايين السنين، ولكن لا أحد يعلم تماماً كيف تكوّن هذا البترول، وما أصله. نحن نعلم أن البترول يوجد في قيعان البحار القديمة، ويستقر الكثير منه الآن بعيداً تحت سطح الأرض في المناطق البرية، أو تحت قيعان البحار والمحيطات .

وتقول إحدى النظريات الخاصة بأصل البترول :

إن الزيت قد تكوّن من النباتات الميتة، ومن أجسام مخلوقات دقيقة لا حصر لها. ومضمون هذه النظرية، أن مثل هذه البقايا ذات الأصل الحيواني أو النباتي، ترسبت في قيعان البحار القديمة، وترسبت فوقها المزيد من الصخور المحتوية على المواد العضوية نفسها، التي تحملها الأنهار لتصب في البحار .وقد شكلت هذه المواد العضوية، المختلطة بالطين والرمال، طبقة فوق طبقة استقرت على قاع البحار. ولأن الطبقات القديمة قد دفنت تحت أعماق أبعد وأبعد، فقد تحللت المواد العضوية بفعل الوزن والضغط القائم فوقها. وهذا الضغط الهائل يولد أيضا الحرارة. ومن ثمّ فإنه بفعل الضغط والحرارة، فضلاً عن النشاط الإشعاعي والتمثيل الكيميائي والبكتيري كذلك، تحولت المادة العضوية إلى مكونات الهيدروجين والكربون، التي تتحول في النهاية إلى المادة التي نعرفها باسم البترول، ونستخدمها للطاقة. ومن المعتقد أن الطبقات العديدة المتراكمة قد كونت الصخور الرسوبية المعروفة، مثل الصخور الجيرية والصخور الرملية والدولوميت، والصخور الأخرى التي تكونت من الجسيمات الرقيقة الهشة، التي التصقت في كتل صلبة بفعل الضغط الهائل الذي يتولد نتيجة تراكم هذه الصخور بعضها فوق بعض، وبعض هذه الصخور كثيف جدا لدرجة لا تسمح بنفاذ الزيت والغاز. أما باقي الصخور، فهي مسامية، بحيث تسمح للبترول والغازات الطبيعية المصاحبة بأن ترشح من خلالها. ويوجد الزيت في باطن الأرض على شكل نقط دقيقه بين حبيبات الرمال والحجر الرملي وفي شقوق الحجر الجيرى، وليس صحيحا ذلك المفهوم الخاطيء أن البترول يوجد على شكل بحيرات أو أنهار أو ينابيع .

وهناك عدة أنواع من التراكيب الجيولوجية، تصلح لتجميع زيت البترول الخام. وهناك شرطان أساسيان لاحتجاز هذا الزيت في الخزان الجوفي وعدم تحركه وهما :

1. لابد من وجود "مصيدة" تحتجز الزيت، وتمنع تحركه خلال الطبقة الحاملة له، وهذه المصيدة قد تكون واحدة من عدة أنواع سيرد ذكرها .

2. وجود حاجز من الصخور الصماء، يمنع هروب الزيت إلى طبقات أعلى، وتسبب الطبقات الصخرية التي تعلو التكوينات الحاملة للزيت ضغوطًا كبيرة تصل إلى آلاف الأرطال على البوصة المربعة، وتزيد من قوة هذا الضغط حركة انثناء الطبقات التي تصاحب تكوين التركيب الجيولوجي، والتي تكونت نتيجة للتحركات في القشرة الأرضية في الماضي السحيق، حيث حدثت انهيارات أو كسور في قيعان المحيطات بين الطبقات المسامية وغير المسامية .

وتتسبب الضغوط الهائلة في تحرك الزيت والغاز إلى طبقات أكثر مسامية، مثل الحجر الرملي والحجر الجيري. ويستمر تحرك الزيت خلال الطبقات المسامية في التركيبات الجيولوجية، إلى أن يصادف طبقة من الصخور الصماء غير المسامية، ولا يستطيع النفاذ منها فيبقى مكانه. وفي مثل هذه الأماكن يتجمع الزيت والغاز والماء .

ونتيجة كل ذلك، تكونت "مصائد" مناسبة لاحتجاز الزيت والماء وتجميعهما. وهذه المصائد هي المصدر الرئيس لاحتياطات العالم اليوم من البترول والغاز الطبيعي، وهي عادة ما تكون على مسافات بعيدة الأعماق .

وأغلب الأنواع المعروفة من مصائد الزيت :

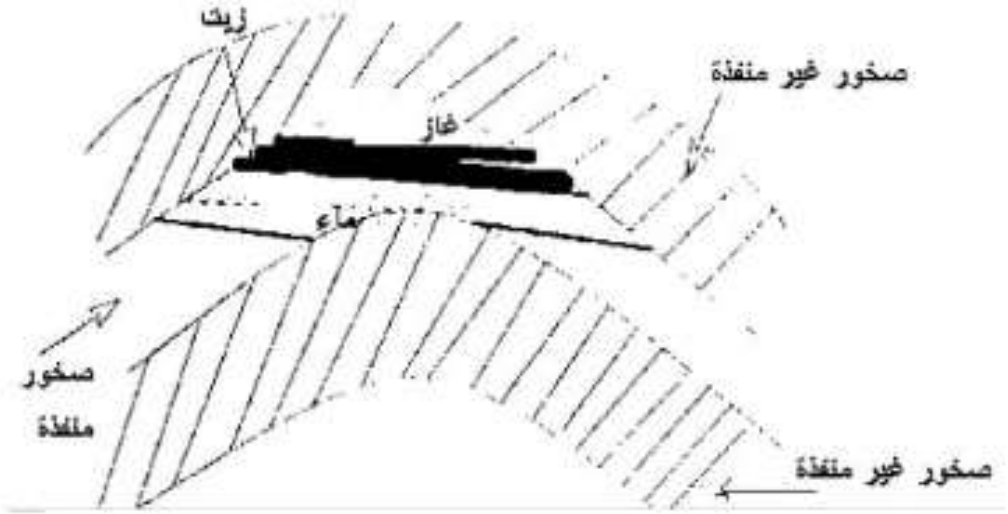
1 . التكوين القبوي :

هي طية أو انثناء إلى أعلى، في أطوار نمو الأرض، تكون على شكل قوس (الشكل الرقم 1)

2 . الفالق أو الانكسار :

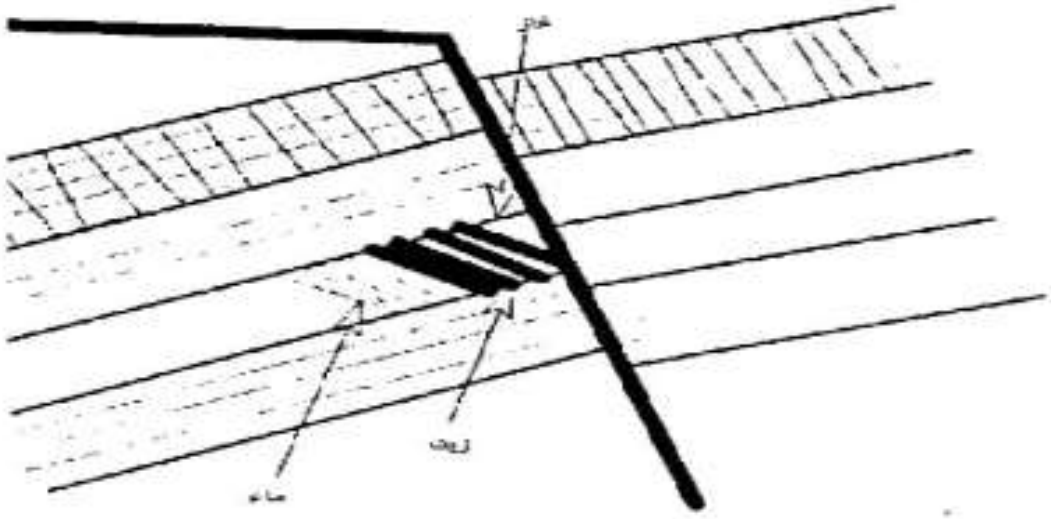
وينتج عن كسر في طبقات الأرض أو في القشرة الأرضية، يترتب عليه انزلاق طبقة على طبقة، فتواجه حافة إحدى الطبقات الصالحة لتجمع الزيت، طبقة أخرى صماء، فتتكون نتيجة لذلك مصيدة مناسبة لاحتجاز الزيت وتجمعه، والمصائد الناشئة عن حركات الانثناء والفالق تعد أمثلة للمصائد التركيبية .(الشكل الرقم 2) .

تكوين قبوى تقوس



شكل رقم (1)

الفالق (الانكسار)



شكل رقم (2)

3 . المصائد الطبقية :

لا تنتمي بصلة إلى الفالق ولا الانثناء، وإنما ترجع إلى تحول في طبيعة طبقات الأرض، فتصبح أقل مسامية، وأقل قابلية للنفاذ، والمصائد الطبقية هي تكوين تحبس فيه الطبقات المسامية بين الطبقات غير المسامية .

وفي مناطق كثيرة من العالم، هناك رواسب هائلة من الصخور الملحية التي تكون على هيئة نصف سائل، أو عجينة، نتيجة لضغط طبقات الصخور الأخرى ودرجة الحرارة، وتدفع خلال طبقات الصخور التي تكون بأعلاها فتحدث تقويسًا لها فتكون المصيدة. والملح الموجود هذه الحالة لا يسمح بنفاذ البترول ويعمل كصخور مانعة لنفاذه .(الشكل الرقم 3) .

وقد تكونت كل المصائد بسبب التحركات الجيولوجية، بمعنى أن البترول يتجمع في هذه المصائد بكميات قد تكون مناسبة واقتصادية، مما يستدعي القيام بعمليات البحث واستغلاله. ولاشك أن أسهل هذه المصائد من حيث إمكانية استكشافها وأسخاها عطاءً للبترول، هي المصائد من النوع القبوي.

التعدين وأساليبه :-

يبدأ البحث عن زيت البترول بمعرفة الجيولوجي، وهو لا يقوم بالحفر بحثًا عن الزيت، ولكنه يقوم بعمل مسح تمهيدي ليقرر أين يحتمل "وجود الزيت؟

المسح الجيولوجي :-

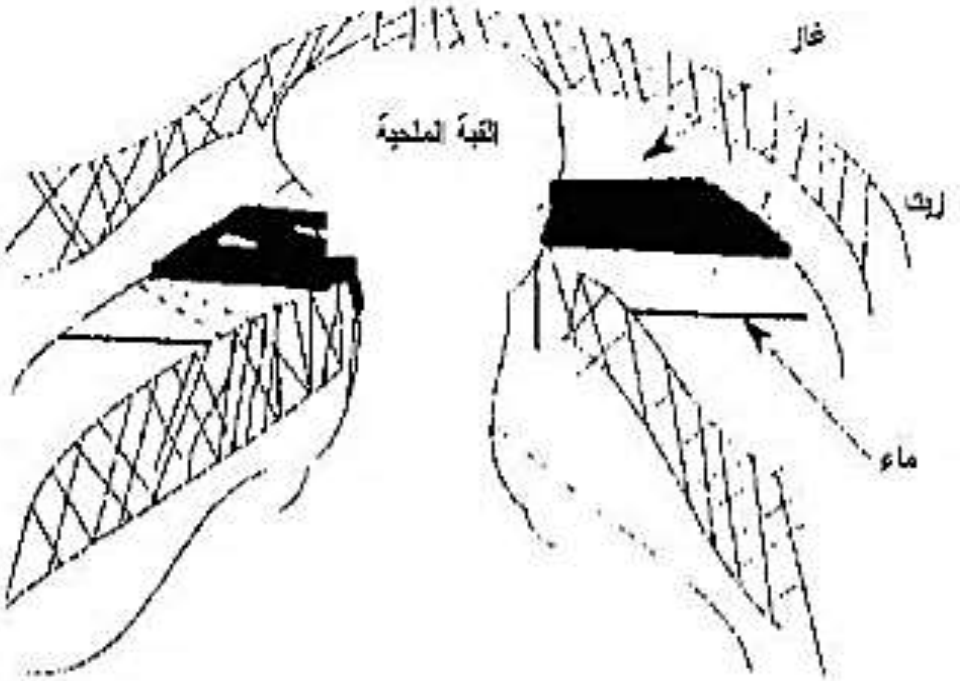
وعند البحث عن الزيت في منطقة ما، يعمل الجيولوجي أولاً على معرفة ما إذا كانت الظروف في الحقبات الجيولوجية الماضية قد ساعدت على تكوّن البترول في منطقة البحث؟ ويقوم برسم خرائط في المناطق التي يقوم بمسحها، معتمدًا على مشاهداته للصخور الظاهرة على سطح الأرض، ثم يبحث عن أي نشع من الزيت، إذ ربما يكون قد نضح على السطح. وقد يلجأ الجيولوجي إلى إحداث حفر في الأرض، ليحصل على البيانات التي يحتاجها من جدران هذه الحفر إذا لم تكن هناك صخور ظاهرة على السطح .

ولا تقتصر الخريطة الجيولوجية على بيان الميل والاتجاه، وإنما تحتوي، إلى جانب ذلك، على معلومات مفيدة عن طوبوغرافية "تضاريس "المنطقة، كما تبين الخريطة العصور الجيولوجية المختلفة التي تنتمي إليها الطبقات، كما تبين جميع الآبار، وأنواع الرشح، وطرق الصرف .

ورغم كل ذلك، فإن هذه البيانات لا تؤكد وجود البترول، إلا أنها تساعد الجيولوجي على معرفة الظروف الجيولوجية تحت سطح الأرض، بما يمكنه من تقرير الطبقات والأعماق التي "يحتمل" وجود البترول فيها، فإذا وجدت الظروف الجيولوجية ملائمة، يبدأ البحث عن تكوينات يحتمل أن يتجمع فيها الزيت .

ومن أهم الأساليب التي تعين الجيولوجي في هذا الأمر، التصوير الفوتوغرافي الجوي، حيث تطير الطائرة في اتجاه معين ثابت فوق المنطقة المزمع مسحها، وأثناء تحليقها يقوم جهاز التصوير الدقيق المثبت فيها، بالتقاط صور سريعة تغطي كل منها ثلثي الصور السابقة لها. وبهذا يمكن الاطلاع على معالم المنطقة جميعها بصورة مجسمة، وملاحظة انحدار الصخور، كما يسهل تمييز الانثناءات والفوالق، وبنقل هذه الظواهر من كل مجموعة من الصور وتجميعها معًا، يمكن الحصول على خريطة تفيد في مرحلة الكشف التالية .

القبة الملحية



شكل رقم (3)

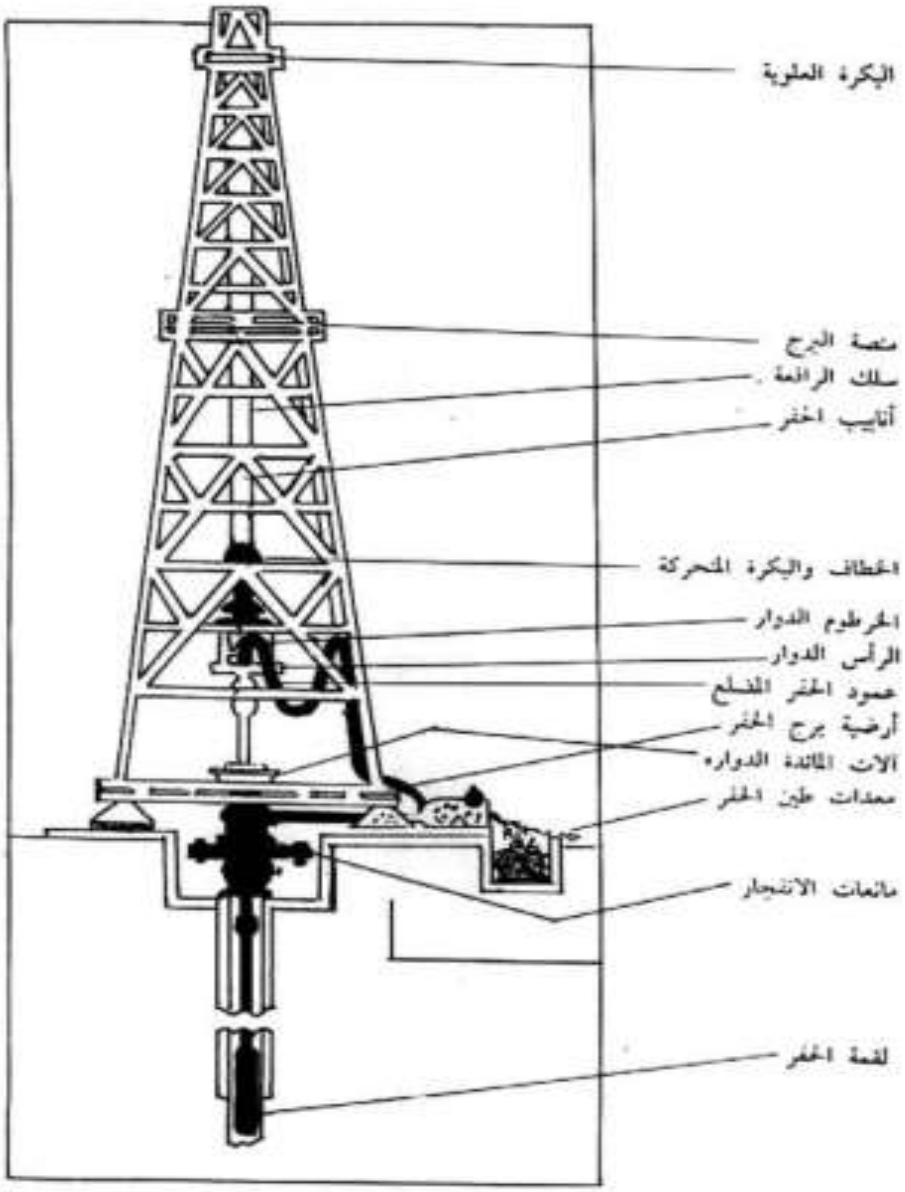
عمليات الحفر :

هناك ثلاثة أساليب للحفر بحثاً عن الزيت وهي :

1. طريقة الدق THE CABLE TOOL
2. طريقة الدوران "الرحى THE ROTARY DRILL "
3. طريقة الحفر التوربيني TURBO DRILLING

وتتشابه الطريقتان الأولى والثانية، في أن كلاهما يحتاج إلى برج حفر ومحرك ومستودعات للتخزين، ومواسير فوق الأرض، وتختلفان فيما عدا ذلك، وطريقة الحفر الأولى هي الأقدم، وكانت السائدة خلال القرن التاسع عشر الميلادي، ومازالت مستعملة في بعض المناطق، ولكن يقتصر استعمالها على الأعماق القريبة، وعلى الآبار التي لا تخترق كثيراً من الطبقات الصلبة، وهي أرخص من طريقة الدوران، إذ لا تتطلب تبطين الحفرة بمواسير الصلب المرتفعة التكلفة تبطيناً كاملاً، كما هو الحال في طريقة الدوران "الرحى". وعلى كل، فإن طريقة الدوران هي الطريقة الشائعة الاستعمال في الوقت الحالي. أما الطريقة الثالثة "الحفر التوربيني" فطريقة مستحدثة يدار فيها المثقب بواسطة توربينات، يتم تحريكها بواسطة طين الحفر "الطفلة ."(الشكل الرقم 5).

برج الحفر



شكل رقم (5)

وبعد تحديد موقع الحفر، يبدأ العمل في إقامة جهاز الحفر الذي يتكون من برج قوي من الصلب، وآلات رافعة "أوناش"، والكثير من وصلات مواسير "أنابيب" الحفر والتغليف، وهي أنابيب فولاذية مجوّفة يوصل بعضها بالبعض الآخر بالقلاووظ، ويثبت في طرفها الأسفل دقاق "مثقاب" أو أداة قطع، وفي طرفها الأعلى حمالة متحركة أو رأس دوّار. ويضم محركات لإدارة مواسير الحفر، ومضخات لدفع سائل الحفر "الطفلة" داخل الأنابيب .

وعندما تبدأ فعلاً عملية الحفر، ترفع إحدى مواسير الحفر إلى داخل جهاز الحفر، ويركب في أسفلها مثقاب من القطر اللازم، ثم تركب الماسورة في أسفل ماسورة الدوران التي ترتبط بمضخات الحفر بواسطة خرطوم ذي ضغط عال، بحيث يمكن ضخ طين الحفر "الطفلة" إلى داخل مواسير الحفر من خلال المثقاب، ثم صعودًا في الفراغ بين الماسورة والبئر، بحيث يبقى ثقب الحفر خاليًا من الصخور المفتتة التي يكسرها المثقاب، وتدار ماسورة الحفر والمثقاب بواسطة "الرحى الدوارة" التي توجد على أرض هيكل الحفر، والتي تديرها بدورها سلسلة مرتبطة بالرافعة. وعندما تختفي ماسورة الحفر داخل الأرض تركب عليها ماسورة أخرى بالطول ذاته وهكذا ...

وتخرج الطفلة في مستودعات تتصل بمضخات الحفر، بحيث يمكن ضخ الطفلة من مستودعها، فتمر خلال ماسورة الحفر والمثقاب. وعندما تعود إلى سطح الأرض ترجع إلى المستودع، ثم يعاد ضخها مرة أخرى... وهكذا. والطفلة العائدة إلى السطح، تمر قبل عودتها إلى المستودع على غربال هزاز، يحجز على سطحه قطع الصخور الصغيرة المفتتة وحبات الرمل الكبيرة، وهذه العملية تمكن من تنقية طفلة الحفر بحيث تتاح إعادة استخدامها، فضلاً عن أنها تتيح للجيولوجيين عينات من الصخور الموجودة في باطن الأرض، لفحصها والاستدلال على نوعها، وكذلك للحصول على المعلومات المتعلقة بطبقات الأرض، والتعرف على أية شواهد بترولية أو غازية. ولطينة الحفر "الطفلة "مزايا أخرى، بالإضافة إلى ما سبق فهي تؤدي إلى تثبيت جدران البئر فتمنعها من الانهيار، كما تبرد المثقاب الذي ترتفع درجة حرارته مع تقدم اختراقه للصخور. ومن مهامها أيضًا التحكم في الغازات التي قد يقابلها الحفر؛ ولذلك يقوم مهندس الطفلة، بصفة مستمرة، بقياس درجة لزوجة الطفلة وثقلها، لضمان أن يكون وزن عمود الطفلة في البئر أكبر دائما من ضغط الغاز الموجود، وإلا اندفع الغاز خارج البئر، بل قد يؤدي إلى حوادث جسيمة. ولكي تحتفظ الطفلة بتركيبها تستخدم أنواع مختلفة من المواد الكيماوية. وأهمها مسحوق سلفات الباريوم، الذي يبلغ وزنه أربعة أضعاف وزن الماء، ويضاف المسحوق إلى الطفلة فيزيد من وزنها ليصل إلى الوزن المطلوب.

ويواصل الخبراء - أثناء عملية الحفر - التعرف على خواص الطبقات التي يخترقها الحفر بتحليل قتات الصخور التي تحملها الطفلة، وفحصها تحت الميكروسكوب، واختبار بعض الخواص الطبيعية للصخور باستخدام طريقة كهربائية خاصة، مثل درجة المسامية والمحتويات السائلة

وعندما يستدل . من الطفلة الخارجة من البئر . على أن المثقاب قد أصاب طبقة محملة بالزيت أو رمالاً ندية بالزيت، تستمر أعمال الحفر حتى يتم تحديد سمكها بالضبط، ثم يتم تفكيك برج الحفر ونقله، ويبقى الزيت في قرار البئر بثقل الطفلة عليه. ثم تدلى في البئر أنابيب التغليف الأخيرة ذات قطر أصغر، وتثبت بالأسمنت لمنع تسلل المياه إلى البئر. ثم تدلى مصفاة أنبوبية إلى الطبقة المحملة بالزيت، لتكون مانعًا للرمال من أن تدخل مع الزيت والغاز، وبعد ذلك تدلى في البئر مواسير الإنتاج الضيقة إلى المصفاة، فيتدفق فيها الزيت والغاز إلى سطح الأرض. وآخر مرحلة قبل شروع البئر في الإنتاج هي التخلص من الطفلة الثقيلة، وذلك بإحلال الماء محلها. ويتم تركيب مجموعة من الصمامات على فوهة البئر يطلق عليها اسم شجرة عيد الميلاد Christmas Tree وذلك للتحكم في إنتاج البئر، ويمضي رجال البترول إلى موقع آخر في محاولة جديدة للبحث عن أهم مورد للطاقة .

الإنتاج :-

طالما كان الضغط الطبيعي في قاع البئر كافياً لدفع الزيت إلى السطح، فإن الزيت يتدفق من البئر تدفقًا طبيعيًا، والماء والغاز هما اللذان يسببان هذا الضغط. وعادة ما يكون أحدهما ذا أثر أكبر من الآخر. وبالنسبة للآبار الحديثة العهد بالإنتاج، يتدفق الزيت تدفقًا طبيعيًا لفترة ما، وكلما انخفض الضغط الطبيعي في الخزان الجوفي انخفضت كمية الزيت المنتجة تدريجيًا، ويتلاشى الضغط ويتوقف الإنتاج، مما يستدعي اتباع طرق صناعية لرفع الضغط وعودة الإنتاج، وهناك طريقتان لتحقيق ذلك :

1. استخدام المضخات لسحب الزيت .
2. رفع الزيت بضغط الغاز والمياه التي يتم حقنها في البئر.

الفصل الثاني: التركيب الكيميائي للبترول، وتصنيفه ومعالجته :-

التركيب الكيميائي للبترول

إن أيدروكربونات السلاسل البارافينية والنفثينية والأروماتية هي المركبات الأساسية الداخلة في تركيب البترول 80 – 90%، كما توجد في البترول، علاوة على ذلك، كميات ضئيلة نسبيًا من المركبات الأكسجينية والكبريتية والنتروجينية. وتتحدد خواص البترول الفيزيائية والكيمائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه. أما الأيدروكربونات غير المشبعة "الأوليفينات" فغالبًا لا تتوفر في الخام، ولكن يمكن توفرها نتيجة لعمليات التكرير المختلفة .

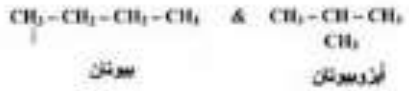
1 . الأيدروكربونات الداخلة في تركيب البترول :-

في البترول أيدروكربونات غازية وسائلة وصلبة بتركيبات مختلفة ويمكن تقسيمها إلى :

أ. الأيدروكربونات البارافينية " الخانات "

الأيدروكربونات البارافينية الداخلة في تركيب البترول عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة العادية، وتحوي سلسلة المركبات الغازية من 1 إلى 4 ذرات كربون(C_1 - C_4) ، وتدخل هذه المركبات في تركيب الغازات الطبيعية المصاحبة" associated gases الميثان، الإيثان، البروبان، البيوتان". أما المواد التي تحوي من 5 إلى 15 ذرة كربون(C_5 - C_{15}) ، فهي سوائل، تدخل في تركيب الجازولين والكيروسين ووقود آلات الديزل، وابتداء من $C_{16}H_{34}$ مواد صلبة "شموع بارافينية ."

والأيدروكربونات سلسلة الميثان أيزومرات مختلفة، يزداد عددها ازديادًا كبيرًا كلما زاد عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية. وتؤدي هذه الخاصية إلى صعوبة فصل بارافينات منفصلة مفردة من القطفات البترولية، نتيجة لتقارب درجات غليان الأيزومرات. ويمكن أن يوجد البيوتان على شكلين كالآتي :

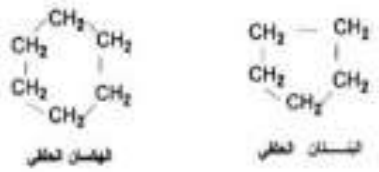


والأيدروكربونات ذات الصيغة الجزيئيةC13H28 ، يمكن أن توجد في 802 أيزومر، وكذلك C14H30له 1858 أيزومر، ولذلك نرى أن التركيب الكيميائي للبترول معقد جداً. وأيزومرات

الأيدروكربونات المتفرعة تختلف كلية في خواصها الكيميائية والفيزيائية، عن الأيدروكربونات المقابلة ذات السلسلة المستقيمة. وهذا الاختلاف ممكن أن يشاهد حتى بزيادة ذرة كربون واحدة في الجزيء. فنرى أن للهبتان العادي (n-C7H16) رقم أكتان – صفر بينما أن للأيزوأكتان (iso-C8H18) رقم أكتان – 100. وتعتمد النسبة بين البارافينات العادية والمتفرعة على طبيعة الخام ذاته، فالبترول ذو الكثافة الأقل يكون غنياً بالبارافينات العادية. والبارافينات العادية تؤدي إلى خفض الرقم الأوكتاني، بينما البارافينات المتفرعة تؤدي إلى رفع الخصائص المحركية لوقود الجازولين .

ب. **الأيدروكربونات النفثينية " الأنثابات الحلقية:**

الصيغة الجزئية العامة لهاCnH2n ، وتختلف عن الأوليفينات بعدم وجود روابط ثنائية. وهي أكثر الأيدروكربونات الداخلة في تركيب البترول انتشاراً. وتوجد في قطفات البترول المنخفضة الغليان نفثينات خماسية وسداسية الحلقة "البنتان الحلقي والهكسان الحلقي "



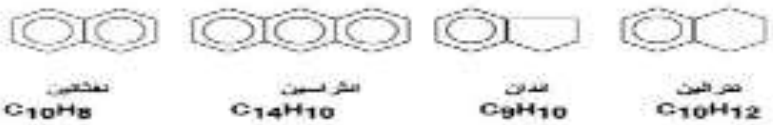
وتوجد كميات كبيرة من الأيدروكربونات النفثينية في القطفات التي تتبخر عند درجة حرارة أعلى من 400م. وفي بعض أنواع البترول الغنية بالبارافينات، تحتوي على القطفات التي تتبخر عند درجة 400 – 550م على 70 – 80% من الأيدروكربونات النفثينية. وتتميز نفثينات القطفات البترولية العالية بتركيب متعدد الحلقات، أي أنها تحتوي على حلقة واحدة أو عدة حلقات ذات سلاسل بارافينية جانبية طويلة .

ج. **الأيدروكربونات الأروماتية :**

تدخل الأيدروكربونات الأروماتية، من سلسلة البنزول والتولوين والنفثالين وغيرها، في تركيب جميع قطفات البترول. وقد تم فصل البنزول والتولوين من قطفات الجازولين. وتحتوي قطفات الكيروسين على أيدروكربونات أروماتية أحادية الحلقة، وقد ثبت وجود مشتقات ثنائي الفينيل والنفثالين وغيرهما، وكذلك مشتقات البنزول ذات السلاسل الأليفاتية الجانبية الطويلة والقصيرة في القطفات التي تغلي عند درجات حرارة أعلى. والقطفات العالية الغليان تحتوي كقاعدة على نسبة من الأيدروكربونات الأروماتية أكبر مما تحتويه القطفات المنخفضة الغليان. وعلى هذا فإن في الجازولين الذي يحتوى على كمية كبيرة من الأيدروكربونات النفثينية، كمية صغيرة من الأيدروكربونات الأروماتية، وبالعكس. فالقطفات الغنية

بالأيدروكربونات البارافينية تحتوي على كمية كبيرة من الأيدروكربونات الأروماتيه، وقد اكتشف وجود أيدروكربونات تحتوي على حلقات أروماتية ونفثينية في الوقت نفسه، وذلك في القطفات البترولية الزيتية العالية الغليان .

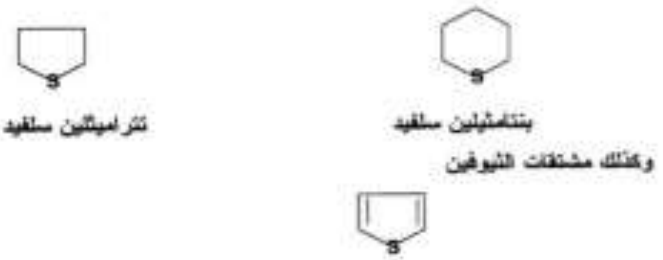
2 . المكونات غير الأيدروكربونية في البترول :



أ.المركبات الكبريتية :

تتوفر المركبات الكبريتية في جميع أنواع البترول بكميات مختلفة 0,5 % الى 3% ويمكن أن تصل إلى 7%، ويُعدّ الخام المحتوي على أقل من 0,5% كبريت خاما منخفض الكبريت، وأعلى من ذلك يعدّ خاما عالي الكبريت .

ويدخل الكبريت في تركيب مركبات مختلفة، منها غاز كبريتيد الأيدروجينH2S ، والمركبتانات RSHوالكبريتيدات R-S-R وثنائي الكبريتيدات R-S-S-R والكبريتيدات الحلقية .



ويتوزع الكبريت في القطفات البترولية، بحيث تزداد نسبة وجودة مع ارتفاع درجة الغليان .

ب. المركبات النتروجينية :

توجد المركبات النتروجينية في البترول بكميات صغيرة "من 0.03 إلى 0.3%"، وتزداد نسبة النتروجين في البترول بزيادة الوزن النوعي، ونسبة المواد الراتنجية، ويوجد النيتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي، وتتركز المركبات النتروجينية أثناء التقطير بصورة أساسية في المتبقي بعد عملية التقطير الأولى وهو المازوت .

ج. المركبات الأكسجينية :

لا تزيد نسبة الأكسجين في البترول عن 1%، وتنتمي إلى الأحماض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الأسفلتية الراتنجية .والأحماض النفثينية من ناحية التركيب الكيميائي هي مركبات حلقية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل .

د. الشوائب المعدنية :

إن دراسة رماد البترول تقودنا إلى أن البترول يحتوي . علاوة على الأزوت N والكبريت S . على عناصر أخرى مثل الفاناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود I وغيرها .

هـ .. المواد الأسفلتية والراتنجية :

تنضم إلى طائفة المركبات العديدة الحلقات، ذات الوزن الجزئي الهائل المتعادلة والمحتوية على الكبريت،علاوة على الأكسجين وتتركز في المتبقي بعد التقطير .

والمواد الراتنجية والأسفلتية تكسب المنتجات البترولية لونًا غامقًا، ويساعد توفر كميات كبيرة من هذه المواد في الوقود، على تكوين فحم الكوك والقشور في أسطوانات المحرك .

وتنقسم المواد الراتنجية والأسفلتية، طبقًا للتصنيف المعمول به، إلى راتنجات متعادلة تذوب في الجازولين الخفيف، وأسفلتينات" نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الأحماض الأيدروكسيلية" لا تذوب في الجازولين الخفيف، ولكنها تذوب في البنزول والكلوروفورم، وكبريتيد الكربون، وأحماض بولينفثينية وانهيدريداتها؛ وهى ذات طابع حمضى، ولا تذوب في الجازولين الخفيف ولكنها تذوب في الكحول

تصنيف خام البترول :-

لنظام تصنيف البترول أهمية كبيرة، إذ يسمح بتحديد اتجاه تكرير البترول، وقائمة أنواع المنتجات وجودتها .

ويتخذ التركيب الأيدروكربوني أساسًا للتصنيف الكيميائي للبترول، فبعض أنواع الخام تحتوي على نسب عالية من البارافينات، ومنها الشموع البارافينية الصلبة، وأنواع أخرى تحتوي على النفثينات. وبالتالي فالمنتجات غير القابلة للتقطير "المتبقي" تختلف من خام إلى خام آخر .

ويصنف البترول الخام بطريقة عامة إلى ثلاثة أصناف :

1 . البترول ذو الأساس البارافيني :

يحتوي على الشموع البارافينية، وقد يحتوي على كميات ضئيلة من المواد الأسفلتية، ويحتوي عمومًا على الأيدروكربونات البارافينية، وغالبًا ما يعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزييت عالية الجودة .

2 . البترول ذو الأساس الإسفلتي :

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

3 . الخام ذو الأساس المختلط :

يحتوي على كل من الشمع البارفيني وكذلك المواد الإسفلتية بالتساوي، وبه الأيدروكربونات البارفينية والنفثينية، وكذلك بعض النسب من الأيدروكربونات الأروماتية .

الخواص الفيزيائية للبترول ومنتجاته :

عرفنا أن البترول هو خليط معقد من المركبات الأيدروكربونية؛ ولذلك فإن الخواص الفيزيائية التي يتم تعيينها هي في الواقع متوسطات للقيم المفردة لهذه المركبات .

1 . الوزن النوعي النسبي ودرجة API:

يعد الوزن النوعي والكثافة من أهم الخصائص المستخدمة عند دراسة البترول والمنتجات البترولية. ولهاتين الخاصيتين أهمية خاصة عند حساب وزن المنتجات البترولية وكتلتها في الحالات التي يعين فيها حجم هذه المنتجات بالقياس المباشر .

2 . اللزوجة " الاحتكاك الداخلي للسائل :

وهي مقاومة السائل لإزاحة إحدى طبقاته بالنسبة لطبقة أخرى تحت تأثير قوة خارجية"، ويتم التمييز بين اللزوجة الدينامية والكينماتية والنسبية .

اللزوجة الدينامية (n)وتقاس بالباسكال ثانية (Pa.s)

واللزوجة الكينماتية (v) وهي النسبة بين اللزوجة الدينامية والكثافة النسبية للسائل d عند درجة الحرارة نفسها، وتقاس بالمتر المربع على الثانية .

اللزوجة النسبية هي النسبة بين زمن تدفق 200 مل من المنتج البترولي عند درجة حرارة الاختبار، وبين زمن تدفق حجم الماء المقطر نفسه عند درجة 20 م .

3 . الوزن الجزيئي :

يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والقطفات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات الداخلة فيها وعلى النسبة بينها. وغالبًا ما يتراوح للخام من 250 إلى 300. ويزداد الوزن الجزيئي للقطفات البترولية بارتفاع درجة غليانها. والتركيب الأيدروكربوني للقطفات المتماثلة من الأنواع المختلفة للبترول مختلف، ونتيجة لذلك تكون أوزانها الجزيئية غير متساوية .وعند درجات الغليان نفسها، تتميز قطفات الأنواع البارافينية من البترول بأكبر وزن جزيئي، وقطفات الأنواع النفثينية الأروماتية بأقل وزن جزيئي، وتشغل قطفات البترول ذات القاعدة النفثينية مكانًا وسطًا.

عمليات تكرير البترول

زيت البترول الخام، كما يخرج من باطن الأرض، هو خليط من العديد من المكوّنات الأيدروكربونية المختلفة، وكل من هذه المكونات يمكن حرقها، ولهذا كان زيت البترول الخام مصدرًا رائعًا للوقود، وبالإضافة إلى ذلك، فإن هذه المكونات . في الوقت نفسه . هي مصدر كل احتياجاتنا تقريبًا من زيوت التزييت، ناهيك عن آلاف المنتجات الأخرى، ابتداء من مستحضرات التجميل إلى الألياف الصناعية والمطاط الصناعي والبلاستيك وغير ذلك. وبصفة إجمالية، تعرف العمليات المختلفة، التي يتم بواسطتها إنتاج معظم هذه المنتجات باسم عمليات التكرير .

فالتكرير هو العمليات الضرورية التي يمكن بها معالجة الزيت الخام، واستخلاص المركبات العديدة المرغوب فيها منه، وتحويلها إلى منتجات صالحة للاستهلاك، إذ ليس من الممكن استعمال زيت البترول الخام بالصورة التي يوجد بها باطن الأرض. والمقصود بالتكرير تكسير الزيت الخام إلى مكوناته وجزيئاته الأصلية المكونة من الأيدروجين والكربون، وإعادة ترتيبها لتكون مجموعات تختلف عن الموجودة في الزيت الخام، أي تصنيعها إلى منتجات نهائية صالحة للاستخدام. ويختلف تأثير التسخين على الأجزاء المتعددة للأيدروكربونات، فبعضها إذا فصل من الزيت الخام، يصير غازيًا، وبعضها يصبح سائلاً والبعض الآخر صلبًا. ولكل منها درجة غليان مختلفة، وتستعمل هذه الخاصية في التكرير .

وهناك ثلاث عمليات رئيسة للتكرير، هي :

1. العمليات الفيزيائية "الفصل Separation "
2. العمليات الكيميائية "التحويل Conversion "
3. المعالجة أو التنقية Treatment

الجزء الثالث: العمليات الفيزيائية " الفصل Separation "

عمليات الفصل الأكثر شيوعًا هي :

1. التقطير، وفيها تفصل الجزيئات الأخف ذات درجات الغليان المنخفضة . بواسطة الغليان والتكثيف .
2. الاستخلاص بالمذيبات، وفيها تفصل أنواع مختلفة من مواد خليط من بعضها، باستخدام مذيب يمكن فصل بعضها دون الأخرى .
3. التبريد، وفيه يتسبب تبريد الخليط في تصلب أجزاء معينة من المواد، وانفصالها من السائل .

التقطير .

يتم التقطير بواسطة أجهزة التقطير وهي نوعان :

*أجهزة التقطير الابتدائي أو الجو.

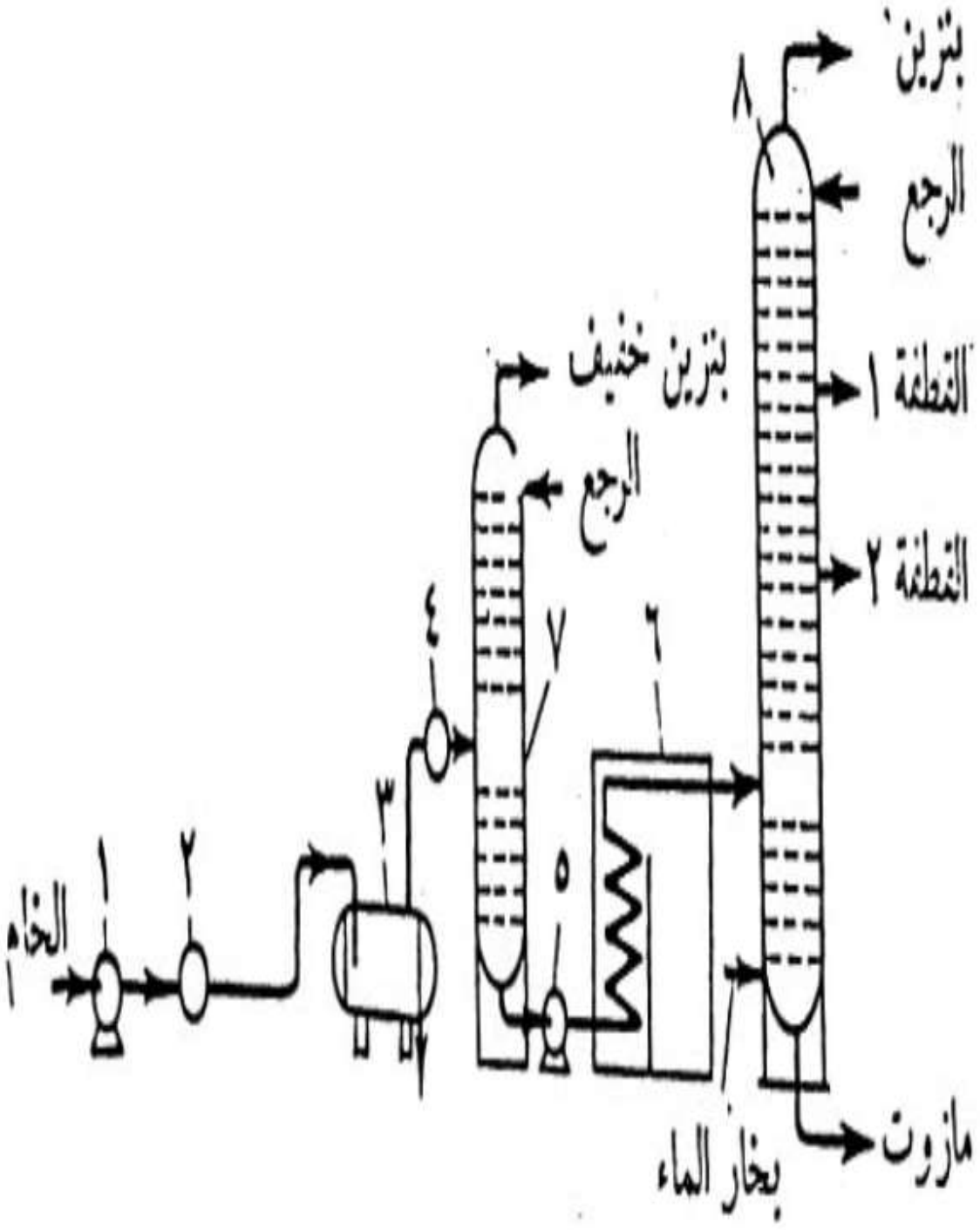
*أجهزة التقطير تحت ضغط مخلخل "تفريغي"

وفي أجهزة التقطير الابتدائي، تتم عمليتا التبخير والتكثيف في أبراج التجزئة تحت ضغط مساوٍ للضغط الجوي أو أعلى قليلاً. وتعطينا هذه الأجهزة ستة منتجات رئيسة هي: البوتاجاز، والجازولين، والكيروسين، والسولار، والديزل، والمازوت .أما في أجهزة التقطير تحت الضغط المنخفض أو المخلخل، فتتم عمليتا التبخر والتكثيف تحت ضغط يقل عن الضغط الجوي، وأهم منتجاتها الإسفلت، وزيوت التزييت والشحومات .

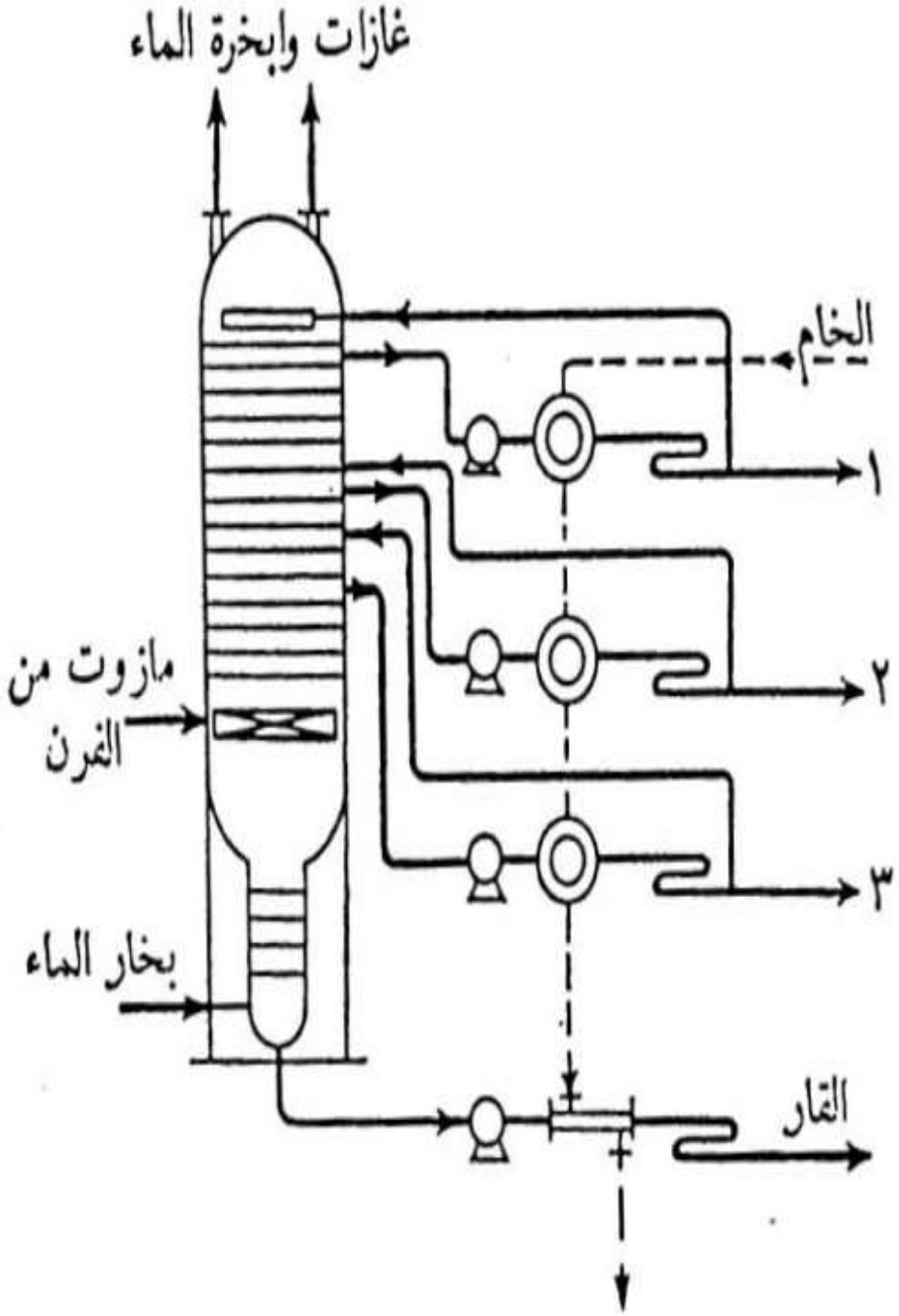
1 . التقطير الابتدائي :

يغلي الماء في درجة معينة تعرف بـ "نقطة الغليان" ويغلي خليط من سائلين قابلين للامتزاج عند درجة تقع بين نقطتي غليان كل منهما. ولكن السائل ذو درجة الغليان المنخفضة يتبخر أسرع من السائل الآخر، وبالتالي تكون نسبته المئوية في البخار أكثر من نسبته المئوية في المزيج السائل. وعند تكثيف بخار الخليط ينتج مزيج تزيد فيه نسبة السائل ذي نقطي الغليان المنخفضة. وباستمرار عملية غليان المزيج، تنقص فيه نسبة السائل ذي نقطة الغليان المنخفضة تدريجيًا. وعندئذ ترتفع نقطة غليان المزيج حتى يكاد البخار لا يحتوي إلا على السائل ذي نقطة الغليان المرتفعة .

التقطير الابتدائى (الجوى)



التقطير تحت ضغط مخلخل (تفريغي)



وهذه العملية نطلق عليها "التقطير" وبواسطتها يمكن تقسيم المزيج تقريباً إلى المادتين اللتين يتكون منهما. وهذه هي الطريقة التي تتبع في التقطير الابتدائي للزيت الخام بهدف فصله إلى المجموعات الأيدروكربونية التي يتكون منها.

وتعد هذه العمليات الخطوة الأولى التي تستخدم في معامل تكرير البترول لفصل الزيت الخام إلى مكوناته الأساسية الستة السابق ذكرها .

ولكل مجموعة من المواد الهيدروكربونية مدى غليان محدد. ونظرًا لأن الزيت الخام يتكون من جزيئات هيدروكربونية بعضها صغير ذو درجات غليان منخفضة، والبعض الآخر كبير ذو درجات غليان مرتفعة، فإنه يمكن تجزئه الزيت الخام إلى" قطفات"، تكوّن كل منها مجموعة مكونات أيدروكربونية، وذلك بتسخينه، وتتم عمليه التقطير الابتدائي على النحو التالي :

أ . يرفع زيت البترول الخام بالمضخات من مستودعاته إلى فرن، فيتبخر تبخرًا جزئيًا. ويمر البخار إلى برج التجزئة، ويرتفع تدريجيًا خلال صواني البرج، وكلما ارتفع البخار انخفضت درجة حرارته، وتكثف جزء منه على كل "صينية" من "الصواني" التي يتكون منها برج التجزئة. فإذا ما امتلأت إحدى الصواني، فاض ما عليها من سائل زائد، وسقط على الصينية التي تليها. وتكون كل صينية، عادة، أقل حرارة من التي تحتها، أي أنه كلما كان موقع الصينية مرتفعًا كانت المواد المتجمعة عليها أقل كثافة، وكلما اخترقت فقاعات البخار سائلاً على إحدى هذه الصواني، من خلال حاجز الفقاقيع، تكثف من البخار ذلك الجزء الذي له مدى غليان السائل الموجود على هذه الصينية نفسه، أما المواد الخفيفة التي قد تكون مختلطة بالسائل فإنها تنفصل على شكل مرة أخرى، وتنتقل إلى الصينية التي تعلوها.

ب . ويمكن التحكم في درجة حرارة برج التجزئة بتمرير السائل الموجود في أسفل البرج، في فرن لغليه من جديد، كما يمكن التحكم في درجة الحرارة أعلى البرج بإعادة دفع جزء معين من المنتج الذي يخرج من هذه المنطقة بعد تكثيفه، وتسمّى هذه العملية "الارتداد"، ومع أنه يتجمع على كل صينية من صواني برج التجزئة سائل له مدى غليان يختلف قليلاً، فإن جزءًا معينًا من المنتج سوف يكثف، رغم أن مدى غليانه أقل من مدى غليان معظم السائل المتجمع على الصينية. وعندئذ يتم سحب السائل من صواني خاصة إلى أعلى أبراج جانبية. وفي هذه الأبراج يفيض السائل مجتازاً عددًا قليلاً من الصواني، بينما تطرد الأبخرة المتصاعدة المواد الأقل كثافة. وبذلك يتحدد مدى غليان السائل المنتج، وتعود الهيدروكربونات التي تطرد بالغليان إلى البرج الرئيس. وباستخدام أبراج التنقية الجانبية، يمكن الحصول على الجازولين والكيروسين والسولار من الزيت الخام بدون الحاجة إلى تقطير آخر.

ج . والمنتجات الرئيسة التي تؤخذ من برج التقطير تحت الضغط الجوي هي: الغازات البترولية الخفيفة، التي تستخدم في صناعة الأسمدة، والبوتاجاز والجازولين الذي يستخدم في إنتاج بنزين السيارات، والكيروسين ووقود النفاثات، والسولار، والديزل، وزيت الوقود "المازوت" الذي يستخدم وقودًا أو تغذية لعملية التقطير تحت الضغط المخلخل.

2 . منتجات التقطير الابتدائي :

أ. الغازات البترولية المسالة Liquefied Petroleum gases : (L.P.G.)

هي خليط من غازي البروبان والبيوتان، اللذان يمكن تحويلهما إلى سائل تحت الضغط، ويمكن الحصول عليهما من الغاز الطبيعي، أو من وحدة الجازولين الطبيعي، وكذلك من وحدة التقطير الابتدائي. وهي تعتبر وقودًا منزليًا مهمًا" البوتاجاز"، وكذلك تستخدم مواد وسيطة في الصناعة البتروكيماوية. ويجب الاهتمام بإزالة غاز كبريتيد الأيدروجين منها؛ حيث إنه يسبب مشكلات التآكل. ويتم الحصول من أجهزة التقطير أيضًا على غازي الميثان والأيثان. وهي غازات غير قابلة للتكثيف تحت الضغط الجوي، وتستعمل صناعة الأسمدة .

ب. المازولين" البنزين Gasoline " :

هي القطفة البترولية التي يصل مدى غليانها حتى 150 م، وهي خليط من الأيدروكربونات من C_4 حتى C_{12} ، والجازولين غني بالبارافينات العادية والمتفرعة، وكذلك النافثينات وحيدة الحلقة، التي من الممكن أن تكون لها سلاسل جانبية صغيرة، كذلك توجد الأيدروكربونات الأروماتية" العطرية" مثل البنزول والتولوين والزيلين، وأيضًا يوجد إيثيل البنزول. أما بالنسبة لمركبات الكبريت، فتوجد المركبتانات بصفة رئيسة وأحادي الكبريتيد. كذلك يوجد في الجازولين الأحماض الأليفاتية القصيرة والفينولات. وفصل مركب مفرد من الجازولين عملية صعبة وغير ممكنة نظرًا لكثرة عدد الأيزومرات .

ج. الكيروسين Kerosine:

هو المنتج الرئيس لعملية التكرير من حيث حجم الإنتاج، ويستخدم في الإضاءة وكذلك يستخدم وقودًا منزليًا للطبخ والتدفئة، ومكونًا أساسيًا لوقود النفاثات. ويشمل القطفة البترولية ذات مدى الغليان من 150 – 250 م، ويحتوي على البارافينات من C_{12} حتى C_{16} ، كذلك النافثينات ثنائية الحلقة والأيدروكربونات العطرية أحادية الحلقة ذات السلسلة الجانبية الطويلة، مع العطريات ثنائية الحلقة والمركبتانات الحلقية، وتوجد الأحماض النفثينية مع الأحماض الأليفاتية في الكيروسين .

د. السولار "وقود الغاز (Gas Oil (solar: "

هو القطفة البترولية التي تغلي من 250 م حتى 350 م، وتحتوي على البارافينات من ذرة الكربون 17 حتى الكربون 20(C_{17}-C_{20})، والنافثينات ثنائية الحلقة مع العطريات أحادية الحلقة، التي بها عدد كبير من السلاسل الألكيلية الجانبية، وكذلك العطريات ثنائية الحلقة. وتوجد الأنواع المختلفة من المركبات الكبريتية. كذلك المركبات النتروجينية القاعدية وغير القاعدية، وكذلك أمكن استخلاص الأحماض الدهنية من السولار . ويمكن الحصول على وقود محركات الديزل المختلفة من مقطرات الكيروسين والسولار مدى غليان 180 م حتى 360 م غالبًا، وهي قطفات ذات مدى غليان ضيق حسب نوع محرك الديزل .

3 . التقطير تحت الضغط المخلخل " التفريغي VACUUM DISTILLATION "

وتستخدم هذه الطريقة لتجزئة زيت الوقود الثقيل "المازوت" الناتج من عملية التقطير الابتدائي إلى بيتومين "إسفلت" ومواد أخرى "سولار ومقطرات شمعية"، وتستخدم أساسًا في إنتاج زيوت التزييت والشحومات، كما يمكن استخدامها في عمليات التكسير الحراري أو بالعوامل المساعدة التي سيرد ذكرها فيما بعد .

والتقطير تحت الضغط المخلخل "التفريغي" يتيح خفض درجة الحرارة اللازمة لتبخير أكبر جزء من زيت الوقود الثقيل "المازوت" للحصول على الإسفلت؛ ذلك لأن درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل ترتبط بالضغط الواقع عليه. إذ يمكن تخفيض نقطة غليان السائل بتخفيض الضغط الواقع عليه. وهذه العملية لتفادي عملية التكسير لو تم التقطير تحت الضغط الجوي، إذ إن درجة حرارة زيت الوقود الثقيل "المازوت" إذا ما ارتفعت إلى الدرجات العالية التي يتطلبها تقطيره تحت الضغط الجوي العادي، فإنه لن يتبخر فحسب، بل ينكسر إلى مكونات لها خواص مختلفة تمامًا عن المنتج المطلوب .وتحقق هذه الطريقة خفضًا ملحوظًا في التكاليف .

وفي هذه الطريقة تستخدم أجهزة أو مضخات التفريغ Vacuum Pumps للاحتفاظ بضغط منخفض. كما تستخدم مضخات لرفع الزيت خلال فرن إلى برج التقطير تحت الضغط المنخفض، إذ إن التفريغ يحول دون سحب الزيت بالتدفق الطبيعي. ويتحول الزيت إلى بخار وينساب البيتومين "الإسفلت" إلى القاع، حيث يقابله بخار ماء ذو درجة حرارة عالية، يتسبب في دفع ما قد يكون عالقًا بالإسفلت من مواد زيتية قليلة الكثافة إلى أعلى البرج .

وتخرج الأجزاء ذات الكثافة المنخفضة من أعلى البرج على شكل بخار مختلط ببخار الماء، ليمر على مكثف يكثفهما معًا، ثم يدخل المزيج من السولار والبخار المتكاثفين إلى برج الاسترجاع،

فترد الأبخرة بسحبها بالمضخات إلى أعلى صينية من صواني برج التجزئة، ويسحب الباقي باعتباره أحد المنتجات النهائية، ويتم سحب الغاز غير المتكثف من أعلى البرج بواسطة مضخات التفريغ .

وتسحب السوائل من برج التقطير على أبعاد مختلفة، ويمرر كل سائل برج تثبيت STABILIZER، لفصل المواد الخفيفة بالاستعانة ببخار الماء وإعادتها إلى البرج. أما الباقي فيبرد على حدة، وهو أساسًا السولار والمقطرات الشمعية التي تصبح المادة الخام لصناعة زيوت التزييت والشحومات، كما يمكن استخدامها في عمليات التكسير بالعوامل المساعدة، ويتبقى البيتومين "الإسفلت" في قاع البرج .

وفي عملية التقطير تحت الضغط المنخفض، يمكن الاحتفاظ بالتوزيع الصحيح للحرارة بضبط درجة حرارة المازوت الداخل، كذلك بضبط كميات السولار المرتد الذي تعيده المضخات من برج الاسترجاع إلى البرج، أي يتم تسخين برج التقطير من أسفل إلى أعلى بواسطة المازوت، ويتم تبريده من أعلى إلى أسفل بتأثير الزيت المرتد الذي يسيل من صينية إلى أخرى .

4 . نواتج التقطير تحت التفريغ :

أ. زيوت التزييت **Lubricating Oils :**

توجد في القطفة التي تغلي من 350 حتى 500 م،ويمكن تقسيمها إلى زيوت خفيفة تغلي في المدى 350 – 400 م، وزيوت متوسطة من 400 م إلى 450 م،وزيوت ثقيلة تغلي من 450 حتى 500 م .

وهذه القطفات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والإسفلت، وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام. فالخام ذو القاعدة البارافينية غالبًا لا يحتوي على الإسفلت، والخام ذو القاعدة الإسفلتية لا يحتوي غالبًا على الشموع. والبارافينات في زيوت التزييت تصل عدد ذرات الكربون بها حتى 42 ذرة كربون .والنافثينات ذات حلقات رباعية وخماسية، أما العطريات فهي وحيدة الحلقة حتى ثلاث حلقات، وبها سلاسل جانبية قصيرة. كذلك يمكن تواجد خمسة حلقات في المركبات العليا .وتوجد المركبات الكبريتية ذات الوزن الجزيئي الكبير في زيوت التزييت، كذلك توجد مشتقات الأحماض الكربوكسلية .

ب. البيتومين "الإسفلت "

وهو المتبقي من عملية التقطير تحت التفريغ في الخام ذو القاعدة الإسفلتية.

الاستخلاص بالمذيبات: Solvent Extraction

يتم فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل قطفة، وحسب حجم الجزيئات، وليس حسب نوعها، أما في عملية الاستخلاص بالمذيبات، فيتم الفصل حسب النوع الكيميائي للجزيئات، مثل بارافينات أو عطريات أو نافثينات .

يدخل في نطاق عملية الاستخلاص بالمذيبات – التي تعد واحدة من عمليات الفصل المستخدمة في معامل تكرير البترول – عملية إنتاج زيوت التزييت وفيما يلي شرح مبسط لها :

سبق ذكر أن المقطرات الشمعية الناتجة من عمليات التقطير تحت الضغط المخلخل "التفريغي"، التي يمكن الحصول عليها من مستويات مختلفة من البرج، يمكن معالجتها لإنتاج زيوت التزييت، وكذلك بالنسبة للمتبقي في قاع البرج، وكل ذلك يتم في حالة معالجة الخامات البارافينية، فهذه المقطرات الشمعية تشكل المواد الأولية اللازمة لإنتاج زيوت التزييت الخفيفة والمتوسطة والثقيلة، كما يعد المتبقي في قاع البرج المادة الأولية اللازمة لإنتاج الزيوت المتبقية BRIGHT STOCKS، ومن الضروري أن تكون هذه الزيوت على درجة عالية من النقاء، وأن تتوفر فيها المواصفات القياسية العالمية نظرًا لدورها الخطير في كافة الاستخدامات، ولتحقيق ذلك، يلزم معالجة المقطرات الشمعية والمتبقي، باستخدام مذيبات خاصة، لاستخلاص الشوائب من زيوت التزييت، ومن هذه المذيبات :

1. يستخدم البروبان لإزالة المواد الإسفلتية من المتبقي الثقيل في قاع البرج .
2. يستخدم مذيب الفورفورال ومذيب الفينول وغيرهما لتنقية المواد الخام من المركبات العطرية .
3. يستخدم مذيب البنزول والتولوين والميثيل أيثيل كيتون وغيرهما، لتخليص الزيوت من الشموع العالقة بها ويجري فصل الشموع من المستخلص بالتبريد .
4. تستخدم أنواع عديدة من الطفلة الطبيعية أو الصناعية، لتنقية الزيوت من الشوائب والألوان... إلخ، ويمكن الاستعاضة عن هذه العملية بالتنقية عن طريق المعالجة بالأيدروجين، وهو الاتجاه العالمي الآن .
5. للحصول على القطفات المطلوبة، تتم عمليات تقطير لكل من هذه المنتجات، وكذلك عمليات إضافة بعض القطفات لبعضها .
6. يتم إضافة إضافات معينة لكل نوع من الزيوت، لتحسين مواصفاته أو لمنع الأكسدة، وذلك قبل طرح الزيوت في الأسواق .
7. تتم تعبئة الزيوت في عبوات خاصة مختلفة الحجم .

التبريد :

أ. فصل" فرز" الغازات – عملية تثبيت البنزين :

يدخل في نطاق عمليات التبريد – التي تعد واحدة من عمليات الفصل المستخدمة في صناعة التكرير – عملية فصل "فرز" الغازات الناتجة من عمليتي التكسير الحراري والتكسير بالعوامل المساعدة في معامل التكرير. وتعد هذه الغازات من أهم المصادر والمواد الأولية اللازمة للصناعة البتروكيماوية، والمصدر الآخر هو الغاز الطبيعي الذي يستخرج من بعض الآبار. وتشمل عملية فصل الغازات تبريد الغاز تبريدًا عميقًا .

كان الغاز الطبيعي في الماضي يحرق باعتباره عديم الفائدة، وكانت كميات قليلة منه تستخدم في تصنيع أسود الكربون،Carbon Black ، أو وقودًا في حقول البترول. وبعد ذلك أمكن فصل الغازات الطبيعية إلى نوعين من الغازات .

أ. **الغاز الرطب :**

وهو غاز يحتوي على مركبات هيدروكربونية أثقل من الغاز، وأمكن استخلاص البنزين الطبيعي الجيد منه لمزجه بالبنزين .

ب. **الغاز الجاف :**

ويتخلف بعد استخلاص البنزين الطبيعي، وهو يتكون من الميثان والأيثان، ويمكن فصلهما لاستخدامهما مادة خام لصناعة البتروكيماويات، أو وقوداً في حقول البترول، أو في الأغراض الصناعية، بعد نقلهما بالأنابيب من الحقول إلى مصانع الغاز، أو في صناعة الأسمدة بإنتاج الهيدروجين اللازم لصنع النشادر منهما. وباقي المكونات التي يجري فصلها هي البروبان والبيوتان، اللذان يستخدمان وقودًا في المنازل بعد تعبئتهما في أسطوانات .

وكانت الغازات الناتجة عن عملية التكسير تحرق في أول الأمر وقوداً في معامل التكرير. ولكن منذ عام 1930م، بدأ استخدام بعض أنواع المواد الهيدروكربونية الموجودة في هذه الغازات "الأوليفينات" وهي : الهيدروكربونات غير المشبعة في إنتاج المواد البتروكيماوية لما تتميز به من قدرة على سرعة الاتحاد بجزئيات أخرى لإنتاج العديد من هذه المواد .

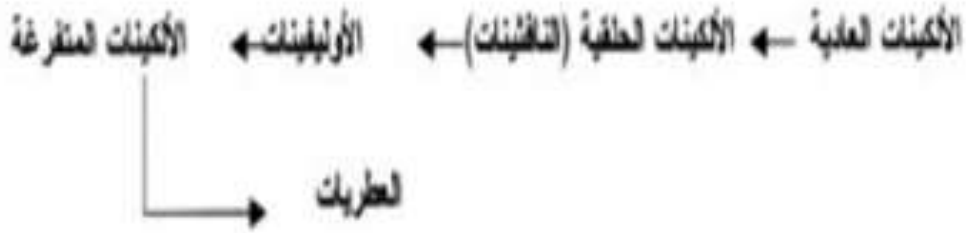
2 . تثبيت البنزين :

يؤدي تخزين البنزين في الأجواء الحارة إلى تبخر البروبان والبيوتان اللذين يحتويهما البنزين، وذلك لانخفاض درجة حرارتهما، فضلاً على أن هذين الغازين يمنعان استخدام البنزين بكفاءة في ماكينات الاحتراق الداخلي، ويعرقلان تشغيل المحركات .

ولمواجهة هذه المشكلات ولتحقيق الانتفاع بغازي البروبان والبيوتان، يتم فصل هذين الغازين وتعبئتهما في أسطوانات تحت ضغط مرتفع، بحيث يتم الاحتفاظ بهما في شكل سائل، ويستخدم البيوتان وقودًا في الأجهزة المنزلية، ويسمى تجاريًا "بالبوتاجاز". وتُسمى عملية فصل غازي البروبان والبيوتان من البنزين بعملية" تثبيت البنزين" وهي تتم في أبراج تعمل بطريقة تشبه تمامًا أي برج آخر للتجزئة، إلا أنها تعمل تحت ضغوط عالية لكي يبقى السائل المرتد في حالة السيولة دائمًا .

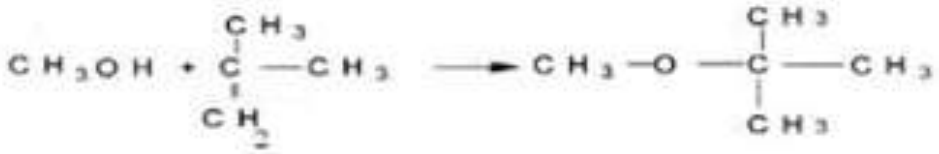
العدد الأوكتاني للوقود :

1. يساوي عدديًا النسبة المئوية "بالحجم" للأيزوأوكتان في مخلوطه مع الهبتان العادي، التي يكون عندها الثبات التفجيري "أو الخواص المانعة للخبط" لهذا المخلوط مساويًا للثبات التفجيري "الخواص المانعة للخبط" للوقود الجاري اختباره .
2. وتتوقف مناعة الوقود ضد الخبط "ثباته التفجيري" أساسًا على تركيبه الكيميائي. فالبارافينات العادية تتمتع بثبات تفجيري منخفض. أما الأيزوبارافينات والأيدروكربونات الأروماتية فتتفجر بصعوبة، وتشغل النفثينات والأوليفينات مكانًا وسطًا. ويرتفع العدد الأوكتاني تصاعديًا كالآتي :



3 . والجازولين الناتج من التقطير الأولي مباشرة يكون له عادة رقم أوكتاني منخفض يتراوح بين 50 و .70 ورفع العدد الأوكتاني للوقود يتم إما بخلطه مع وقود له رقم أوكتاني عال، أو بإضافة مواد ترفع العدد الأوكتاني مثل رابع إيثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ ، وهو سائل عديم اللون يتم تخفيفه بواسطة بعض هاليدات الألكيل مثل ثنائي بروميد الإيثان أو بروميد الأيثيل وغيرهما، وتسمى

بذلك السائل الأيثيلي، فمثلاً يكفي إضافة 2 إلى 4 سم من هذا السائل الأيثيلي/ لكل لتر من الوقود لرفع درجة الأوكتان من 70 حتى 85. وإيثيل الرصاص شديد السُمّية. ويجب الاحتياط في التعامل به، وازدياد استخدامه يؤدي إلى تلوث الهواء بالعادم المحتوي على أول أكسيد الكربون مخلوطًا بمركبات الرصاص، التي تؤدي إلى أضرار خطيرة بصحة الإنسان، والعديد من دول العالم الآن تحاول منع استخدام هذه المركبات السامة في المدن الكبرى. وحديثا ترفع درجة الأوكتان للبنزين الخالي من الرصاص، بواسطة مركب آخر جديد غير ضار هو (ميثيل ثالثي بيوتيل الأيثير)، الذي له درجة أوكتان عالية 98 وينتج من تفاعل الميثانول مع الأيزوبيوتيلين :

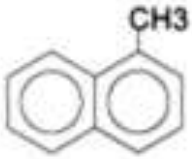


ميثيل ثالثي بيوتيل الأيثي

العدد السيتاني لوقود الديزل :-

1. يشتعل الوقود في ماكينات الديزل بالانضغاط، وليس بالشرارة الكهربائية، ويستخدم لها قطفات من وقود الديزل مدى غليانه من 180 حتى 360 م، ويعد العدد السيتاني هو الدليل الذي يبين ميل وقود الديزل إلى الاشتعال العفوي" بالانضغاط"، عن طريق مقارنة اشتعالية الوقود المختبر باشتعالية مخلوط من وقودين قياسيين هما :

السيتان: أيدركربون سلسلة البارافينات ذو تركيب عادي $n\text{-}C_{16}H_{34}$ ، ويعد عدده السيتاني مساويًا .100 وأيدروكربون أروماتي "1- ميثيل نفثالين" ويعد عدده السيتاني مساويًا للصفر .



2. ويعرف العدد السيتاني بأنه النسبة المئوية "بالحجم" للسيتان في مخلوط السيتان و 1- ميثيل نفثالين الذي تطابق اشتعاليته الذاتية اشتعالية الوقود المطلوب اختباره، وتتم المقارنة تحت ظروف قياسية .

العدد الأوكتاني للبنزين "الجازولين" :-

1. تُعدّ الخواص المانعة للخبط أو الثبات التفجيري أحد البارامترات الأساسية التي تحدد جودة الوقود الناتج من البترول، والمخصص لمحركات الاحتراق الداخلي بالشرارة الكهربائية .

فعند عمل آلة الاحتراق الداخلي، يتم دفع خليط من بخار البنزين والهواء إلى الماكينة عن طريق المكربن. هذا الخليط يتم ضغطه داخل المكبس، حيث يتم إشعاله بواسطة شرارة كهربائية من شمعة الاحتراق. والغازات الناتجة من الاحتراق داخل المكبس تحدث ضغطًا على المكبس؛ مما يؤدي إلى حركته، وتكون سرعة انتشار اللهب العادية حوالي 25 – 30 م/ث. ولكن قد يحدث مع الوقود ذي الجودة المنخفضة أن بعض الهيدروكربونات داخل المكبس يتم اشتعالها بفرقعة احتراق لحظي تفجيري، نتيجة

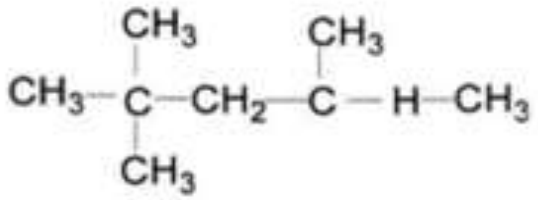
للانضغاط وليس بواسطة الشرارة الكهربائية. وتصل سرعة اللهب عند الاحتراق اللحظي إلى 2500 - 2000م/ث فتتكون نتيجة لذلك كمية كبيرة من الحرارة، ويسبب الاحتراق التفجيري هبوط قدرة المحرك، ويصاحب ذلك الخبط الموتور، مما يؤدي إلى سرعة البري والتآكل في الآلة .

2. وظاهرة الاشتعال التفجيري غير مرغوب فيها، وهي خاصية من خواص الجازولين الناتج مباشرة من التقطير والمحتوي على نسبة عالية من البارافينات العادية، ومن ناحية أخرى، فإن الجازولين، المحتوي على نسبة عالية من البارافينات المتفرعة، يحترق بدون تفجير .

ويطلق اسم العدد الأوكتاني للوقود على دليل ثباته التفجيري وخواصه المانعة للخبط Antinock Resistance، ويجري تقدير الخواص التفجيرية للوقود في المحرك بواسطة مقارنة الوقود المطلوب دراسته مع وقود آخر قياسي .

والوقودان القياسيان هما :

الأيزواوكتان (2-2-4 ثلاثي ميثيل بنتان)



3. وقد اصطلح على اعتبار عدده الأوكتاني مساويا 100، وذلك لأنه قليل التفجير وله خواص مانعة للخبط جيدة جداً .

الهبتان العادي السهل التفجر وعدده الأوكتاني يساوي صفرًا، والعدد الأوكتاني لمخاليط من الأيزواوكتان والهبتان العادي يكون مداه من صفر إلى 100، حسب نسبة الأيزوأوكتان الموجود في الخليط .

ويقارن الوقود المراد اختباره مع هذه المخاليط المختلفة تحت ظروف قياسية.

حرجة الوميض والاشتعال والاشتعال الذاتي : -

يحكم على قابلية المنتجات البترولية الخفيفة للاشتعال "القابلية للالتهاب "inflammability بدرجة وميضها .

يطلق اسم درجة الوميض flash point على درجة الحرارة التي تومض عندها أبخرة المنتج البترولي المسخن في ظروف محددة عند تقريب لهب منها .وتتميز درجة الوميض بأن اللهب ينطفئ في الحال .وإذا رفعت بعد ذلك درجة حرارة السائل، فعند الوصول إلى درجة حرارة معينة، وتقريب اللهب، تشتعل الأبخرة مرة أخرى، ولكنها لا تنطفيء. ويطلق على درجة الحرارة هذه" درجة الاشتعال للمنتجات Ignition point "ودرجة الاشتعال أعلى دائما من درجة الوميض .

ولكي يتم وميض الأبخرة القابلة للاشتعال، يجب أن تقع نسبة تركيزها في الهواء في حدود معينة، ويفرق بين الحد الأعلى والحد الأدنى لتركيز الأبخرة. والحد الأدنى هو أقل نسبة لتركيز الأبخرة في الهواء يلاحظ عندها الوميض عند تقريب اللهب، أما الحد الأعلى فهو تلك القيمة لتركيز الأبخرة التي لا يحدث الوميض بعدها لعدم كفاية الأكسجين. والحد الأدنى لتركيز الأبخرة البترولية هو الذي يؤخذ في الاعتبار عند تعيين درجة الوميض. وكلما خف المنتج البترولي كانت هذه الدرجة أقل. فدرجة وميض الجازولين أقل من صفر، والكيروسين 30 – 50 م، ووقود الديزل المختلف الأنواع من 30 إلى 90 م، وزيوت التزييت من 130 إلى 320 م .

ويحكم في الظروف الصناعية على وجود القطفات الخفيفة في المنتجات بدرجة الوميض، فتدل مثلاً درجة الوميض المنخفضة للمازوت، المتبقي بعد تقطير البترول، على أن المنتجات البترولية الخفيفة لم تفصل جيدًا منه .

وعلاوة على درجة الوميض ودرجة الاشتعال اللتين يجري عند تعيينهما اشتعال الأبخرة البترولية بتقريب لهب إليها، تعرف أيضًا ظاهرة" الاشتعال الذاتيSelf Ignition "،أي الظاهرة التي يجري عندها اشتعال المنتج المسخن عند التلامس مع الهواء بدون تقريب اللهب إليه. ويطلق اسم درجة الاشتعال الذاتي "العفوي" على درجة الحرارة التي عندها يشتعل المنتج البترولي ذاتيًا عند ملامسة الهواء. وتعتمد درجة الاشتعال الذاتي على ثبات المنتج لتأثير الأكسجين. وأكثر المنتجات تعرضًا للاشتعال الذاتي هي متبقيات تكرير البترول الثقيلة "القار والسناج وغيرها". فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات البترولية المنخفضة الغليان أعلى من درجة الاشتعال الذاتي للمنتجات العالية الغليان. وتبلغ درجة الاشتعال الذاتي للمتبقيات البترولية 300م – 350م، وللكيروسن أعلى من 400م، وللجازولين أعلى من 500م .

أما درجة وميض الجازولين، فهي أقل من – 18م، معنى ذلك أنه في درجات الحرارة العادية يكون تركيز بخار الجازولين أعلى بكثير من تركيز الهواء في حيز مغلق، وبالتالي لن يشتعل الجازولين. أمّا المنتجات البترولية التي تتراوح درجة وميضها بين 30 و 60 م، فيجب الاحتياط من خطورة اشتعالها، حيث إنه في خلال هذا المدى من درجات الحرارة يتم إنتاج هذه المنتجات ونقلها وتخزينها .

القسم الرابع : العمليات الكيميائية "التحويل Conversion "

تختلف العمليات التحويلية عن عمليات التقطير الجوي والتقطير تحت التفريغ، التي يتم بواسطتها الحصول على المنتجات البترولية بطرق الفصل الفيزيائي للبترول، إلى قطفات تختلف درجات غليانها، فالعمليات التحويلية هي عملية كيميائية، تجري تحت تأثير الحرارة والضغط أو بالعوامل المساعدة، والهدف منها زيادة كمية وقود السيارات والنفاثات وجودته، حيث يتم فيها تغير جزيئات الأيدروكربونات الموجودة في البترول، وتشمل هذه العمليات التحويلية: التكسير الحراري، أو التكسير بالعامل المساعد، وإصلاح البنزين، والألكلة، والأزمرة والبلمرة .

1 . العمليات التحويلية الحرارية :

أ. التكسير الحراري :THERMAL CRACKING

تعد عملية التكسير في جوهرها من عمليات التأثير الحراري، حيث تستخدم الحرارة العالية في تقسيم جزيئات الزيت الثقيلة أو الكبيرة، بعد ترتيبها إلى جزيئات صغيرة، ويمكن عن طريق تكسير المازوت المتخلف من عملية التقطير الابتدائي للزيت الخام، الحصول على بنزين إضافي من نوع جيد. وقد استخدمت طريقة التكسير على نطاق تجاري للمرة الأولى في عام 1913م، فيتعرض الزيت الخام إلى درجات حرارة مرتفعة، وتحت ضغوط عالية، تحدث عملية تكسير الجزيئات الهيدروكربونية الكبيرة إلى جزيئات أصغر . وبهذه الطريقة، أمكن تحويل المنتجات الثقيلة إلى منتجات خفيفة مثل البنزين. وأمكن بهذا الاكتشاف زيادة كميات البنزين المنتجة، فضلاً عن إدخال تحسين مهم من حيث النوع، إذ إن البنزين الناتج من عمليات التكسير الحراري كان أحسن بكثير من حيث مميزات منع الخبط "السقف" في محركات الاحتراق الداخلي، بالمقارنة بالبنزين الناتج من عمليات التقطير العادية .

ويتعرض جزيئات البارافينات إلى الحرارة العالية والضغط يتم تكسير الجزيء إلى بارافين وأوليفين .

$$C_{24}H_{50} \longrightarrow \underset{\text{بارافين}}{C_{12}H_{26}} + \underset{\text{أوليفين}}{C_{12}H_{24}}$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_{14} + C_6H_{12}$$

$$\downarrow$$

$$C_3H_8 + C_3H_6$$

$$\downarrow$$

غازات

أما الأوليفينات الناتجة فتكون غير مستقرة وتحدث فيما التفاعلات الآتية :

1. مزيد من التكسير إلى أوليفينات صغيرة .
2. بلمرة الأوليفينات الصغيرة المتكونة .
3. الأوليفينات الكبيرة تتحول إلى أيدروكربونات حلقية "نافثينية ."
4. نزع الأيدروجين من النافثينات وتكوين العطريات .
5. تكاثف العطريات؛ مما يؤدي في النهاية إلى تكوين الكوك .

ب. التفحيم COKING

تتم عملية تفحيم المازوت المتبقي عند درجات حرارة عالية، وذلك لإنتاج فحم كوك بترولي. وبالاعتماد على نوعية المواد الأولية وظروف العملية يمكن أن تنتج 15–38% كوك تجاري، 49–77% منتجات سائلة، منها 7–17 %قطفة بنزين، وكذلك 5–12% غازات حتى ذرة كربون 4. وقد تطورت عملية التفحيم لمقابلة الطلب على إنتاج الكوك المستخدم في أقطاب التحليل الكهربي .

ج. البيروليز PYROLYSIS

تتم عملية البيروليز على الغازات مثل الإيثان وحتى البيوتان، وكذلك على المقطرات الخفيفة مثل البنزين منخفض الأوكتان "النافتا ."وغالبًا ما تتم عند درجة حرارة عالية تصل إلى 850 م، والهدف الرئيس منها إنتاج غازات الإيثيلين والبروبلين والبيوتيلين، وهي المواد الأولية لصناعة البتروكيماويات، وكذلك إنتاج العطريات مثل البنزول والطولوين والزيلين .

2 . عملية التكسير بالعامل المساعد Catalytic cracking

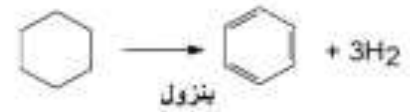
استخدمت طريقة التكسير بالعوامل المساعدة للمرة الأولى على أساس تجاري في عام 1936م. وهذه الطريقة تمتاز بمميزات كثيرة على طريقة التكسير بالحرارة، فهي تنتج بنزينًا من نوع أجود مما ينتج في التكسير الحراري، وبدون الحاجة إلى ضغط عال، ويتحقق ذلك باستخدام عامل حفاز "عامل مساعد" هو مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي، دون أن تتعرض لأي تغير كيميائي .

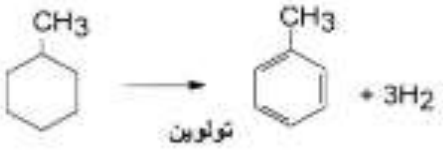
وهناك نوعان من التكسير بالعامل المساعد، الأولى يستخدم فيها العامل المساعد فقط، والثانية تستخدم العامل المساعد في وجود غاز الأيدروجين، الذي ينتج بطريقة رخيصة بوصفه منتجًا ثانويًا في العمليات البترولية، تحت ضغط يصل إلى 30 جوي، ودرجة حرارة منخفضة، وتسمى التكسير الأيدروجيني .Hydrocracking وأهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطرق هو نوع من ألومينو سيليكات المخلقة "الزيوليت"، المكون من 12% ألومينا 88% سيليكا. ومن أكثر طرق التكسير بالعامل المساعد

وتتم بتعرض البنزين إلى معالجة حرارية في وجود عامل مساعد" تشبه عملية التكسير، ولكن في زمن قليل جداً. ويجري الإصلاح بالحفز "العامل المساعد" في الصناعة باستخدام البلاتين أو المولبيدنم عاملاً مساعداً محمّلاً على الألومينا أو الألومينا والسيليكا. والإصلاح بالبلاتين Platforming يستخدم بكثرة، وينتج منها بنزين عالي الأوكتان يصل حتى 98 أوكتان، بدون إضافة السائل الأيثيلي للرصاص. وتتم العملية كذلك تحت تأثير إعادة دورة الغاز المتكون في العملية والمحتوي على 80% إيدروجين، وهذا الغاز يعدّ مصدراً رخيصاً للأيدروجين، لذلك يستخدم في جميع العمليات البترولية وخصوصاً عملية المعالجة بالأيدروجين وعملية التكسير بالأيدروجين،

والتفاعلات الكيمائية التي تحدث في عملية الإصلاح الحفزي هي :

أ. **نزع الأيدروجين من النافثينات "الأيدروكربونات الحلقية المشبع :"**





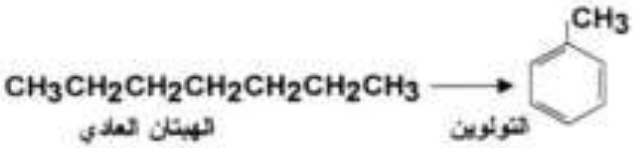
ب. **التكسير بالأيدروجين :**

$$C_9H_{20} + H_2 \rightarrow \underset{\text{بيوتان}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{بنتان}}{C_5H_{12}}$$

وعملية الأزمرة ملازمة لعملية التكسير بالأيدروجين لتكوين بارافينات متفرعة .

ج. تكوين المركبات الحلقية من الأيدروكربونات البارافينية مع نزع الأيدروجين :

د. تفاعلات الـ $4H_2$ +



استخدامًا طريقة التكسير بالعامل المساعد في طبقة مميعة، وفيها يكون العامل المساعد المستخدم مسحوقًا دقيقًا يصير شبيهًا بالسائل عند تعرضه لتيار هواء، حيث إنه عند ترسب الكربون على العامل المساعد، يقلل من كفاءته ويفقد تأثيره "تسمم للعامل المساعد"، فيتم سحب العامل المستهلك وينفخ فيه تيار هواء ساخن، فيعيد العامل المساعد إلى غرفة تجديده، وفيها يحرق الكربون ويعود العامل المساعد صالحًا للاستخدام مرة أخرى .واستخدام العامل المساعد في عمليات التكسير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل، ولكنه يؤدي إلى تحسين خواص المنتج كذلك، ويقلل من تكوين الأيدروكربونات عديمة الفائدة .وجودة البنزين الناتج تأتي من تكوين البارافينات المتفرعة، وكذلك الأيدروكربونات العطرية ذات رقم الأوكتان العالي .

مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير بالعامل المساعد

التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
– يتم التكسير باستخدام الحرارة العالية – – تتم في الطور السائل والطور الغازي – لا تستخدم على نطاق إنتاجي كبير؛ لأنها تحتاج إلى معدات مكلفة – البنزين الناتج يحتوي على الأوليفينات والكوك	– يتم التكسير باستخدام حرارة منخفضة في وجود عامل مساعد – تتم في الطور السائل فقط – تستخدم على نطاق انتاجي كبير – البنزين الناتج يحتوي على كمية أقل من الأوليفينات والكوك

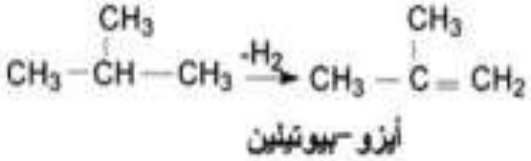
3. الإصلاح الحفزي للبنزين Reforming

يسمح الإصلاح بالحفز "بالعامل المساعد "بتحويل البنزين ذي العدد الأوكتاني المنخفض الناتج من التقطير، أو من التكسير الحراري، أو التكسير بالعامل المساعد، إلى بنزين ذي عدد أوكتاني مرتفع. وإلى جانب ذلك، يمكن الحصول على الأيدروكربونات الأروماتية "البنزول والطولوين والزيلينات والأيثيل بنزول" التي تعد خامات مهمة في الصناعة البتروكيماوية. ولذلك أصبحت هذه العملية إحدى العمليات المهمة في صناعة معالجة البترول .

ومن أمثلة ذلك أزمرة البيوتان العادي "قليل النشاط" إلى الأيزوبيوتان

والأيزوبيوتان الناتج يستخدم، بعد ذلك، في عملية الألكلة والبلمرة، ومن أهم العوامل الحفازة المستخدمة في عمليات الأزمرة كلوريد الألمنيوم، مع منشط مثل غاز كلوريد الأيدروجين .

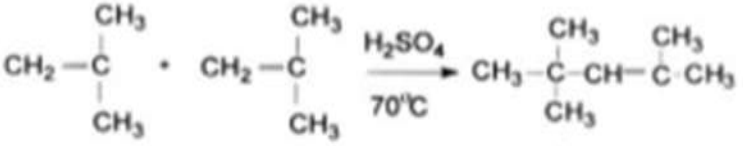
بعد ذلك، يتم نزع الأيدروجين بالعوامل الحفازة، مثل أكاسيد بعض الفلزات، من الأيزوبيوتان لإنتاج الأيزوبيوتيلين



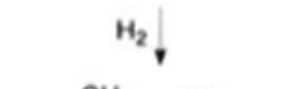
ب. عمليات البلمرة Polymerization

البلمرة . كما هو معروف . هي اتحاد جزيئين أو أكثر من مركب ما، لتشكيل مركب آخر ذي وزن جزيئي أكبر. أي أن البلمرة هي عكس التكسير. ففي أي عمليات للتكرير تتكون هيدروكربونات غازية، ويتم ذلك بوضوح وبشكل بارز في عمليات التكسير. وإذا عرضت الغازات لدرجات حرارة مرتفعة ولضغوط عالية يمكن التحكم فيها، فإن جزيئاتها تتحد "تتبلمر" في جزيئات أكبر مكونة منتجات سائلة تسمى البلمراتPolymers ، وفي بعض الحالات تستخدم غازات معامل التكرير والغازات من المصادر الطبيعيه سويًا في عمليات البلمرة، والمنتج النهائي في هذه العملية قد يكون مركزًا عالي الأوكتان "الجازولين البوليميري"، وهي خامة للخليط تستخدم في إنتاج البنزين عالي الأوكتان

والجازولين البوليميري ينتج من بلمرة البيوتيلين



داي أيزو بيوتيلين



٤،٢،٢ ـ ثلاثي ميثيل بنتان

"أيزو أوكتان، الجازولين البوليميري"

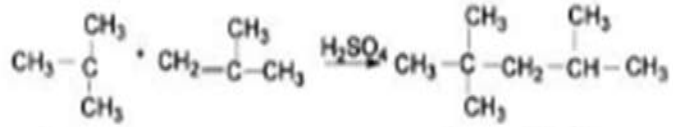
ج. ألكلة الأيزوبيوتان بواسطة الأوليفينات

تعدّ عملية الألكلة إحدى العمليات العالية الفعالية المستخدمة في الحصول على مركبات البنزين ذات لعدد الأوكتاني المرتفع، ويمكن التعبير عن تفاعل الألكلة بالاوليفينات بالمعادلة العامة الآتية :

$$C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_{n+m}\,H_{2(n+m)+2}$$

أوليفين　　بارافين

وتجري الألكلة عند درجات حرارة وتحت ضغوط معتدلة في وجود العوامل الحفازة، ويعدّ حمض لكبريتيك وحمض الأيدروفلوريك أو كلوريد الألمنيوم أكثر العوامل الحفازة فعالية في عمليات الألكلة



أيزوبيوتيلين　　أيزوأوكتان

يزوبيوتان

" مركز عالي الأوكتان يستخدم في عمليات الخلط "

وحيث إن ظروف إجراء تفاعل الألكلة هي ظروف مناسبة لسريان تفاعل بلمرة الأولفينات، ولمنع لتفاعل الأخير، تجري عملية الألكلة في وجود فائض كبير 4–8 مرات من الأيزو بارافينات .

تهدف عمليات المعالجة لإزالة الشوائب غير المرغوب فيها في المنتجات البترولية أو تحويلها. فمن المعروف أن زيت البترول الخام يحتوي على بعض الشوائب تتراوح نسبتها بين 1-4% وفقًا لنوع الخام ومصدره، وتتكون هذه الشوائب، عادة، من المركبات الكبريتية والآزوتية والأوكسجينية .

وتبذل معامل تكرير البترول جهودًا كبيرة لتنقية المنتجات البترولية من الشوائب، قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تآكل الأجهزة وتلوث الهواء، والوفاء باحتياجات الاستهلاك المحلي، وللتغلب على المنافسة في مجال التصدير .

والمنتجات البترولية الناتجة من عمليات التقطير والتكسير تحتوي على الأولفينات ومركبات كبريتية وأكسجينية، وهي تسبب عدم ثبات المنتجات، وكذلك تكوين رواسب كربونية داخل آلات الاحتراق، وتعطي للمنتجات ألوانًا وروائح غير مرغوب فيها. فعمليات التنقية هي العمليات النهائية للمنتجات البترولية، وهي إما كيميائية أو فيزيائية، والكيماويات المستخدمة في عمليات التنقية كثيرة، منها محلول الصودا الكاوية الذي يستخدم في تنقية البوتاجاز والبنزين من كبريتيد الأيدروجين ومركبات المركبتان، وحامض الكبريتيك المركّز الذي يستخدم في تنقية الكيروسين من المواد الكبريتية والعطرية التي تسبب تصاعد الدخان الأسود، كما يستخدم في تنقية وقود النفاثات وغيره، كذلك يستخدم غاز الأيدروجين في إزالة عديد من الشوائب .

1 . إزالة كبريتيد الأيدروجين :

الغازات والمقطرات الخفيفة "الغازات البترولية والمسالة والبنزين والكيروسين" غالبًا ما تحتوي على كبريتيد الأيدروجين، وهو موجود أساسًا في الخام أو تكون من تحلل المركبات الكبريتية خلال العمليات المختلفة، وهو غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهة، وكذلك تحوله بسهولة إلى كبريت؛ مما يسبب تآكلاً في الآلات والمعدات. وهناك طريقتان لإزالة H_2S حسب نسبته .

أ . إذا كانت النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا الكاوية.

$$2Na\,OH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O$$

ب . أما إذا كانت النسبة عالية فيستخدم مائل مذاب الثانولامين لامتصاص غاز كبريتيد الأيدروجين، وبعد ذلك يستخدم المائل مرة أخرى بعد التخلص من الغاز، ويوجد لذلك طريقتان تقليديتان.

1. طريقة "ثل فوسفات"، وفيها يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

$$K_3PO_4 + H_2S \rightarrow K_2HPO_4 + KHS$$

فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

2. أما الطريقة الثانية فتتم باستخدام الأمينات العضوية مثل أحادي الإثيانول أمين أو ثنائي الإيثانول أمين

$$NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \rightarrow CH2CH_2OHNH_3HS.$$

$$NH(CH_2CH_2OH)_2 + H_2S \rightarrow (CH_2CH_2OH)_2NH_2HS.$$

2 . إزالة مركبات المركبتان :

المركبتانات الموجودة في المنتجات البترولية غير مرغوب فيها، نظرًا لرائحتها الكريهة، فتعالج هذه المنتجات للتخلص منها أو تحويلها إلى مركبات أقل ضررًا أو مقبولة .

والمركبتانات الموجودة في المنتجات التي تغلي حتى أقل من 100 م، يمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية التي تكون مركبات مذابة في الصودا الكاوية .

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

أما المركبتانات الثقيلة الموجودة في المقطرات العالية التي تغلي أعلى من 100 م، فهي لا تذوب في الصودا الكاوية .

عملية التحلية" Sweetening :طريقة "Doctor treatment

$$2NaOH + PbO(litharge) \rightarrow Na_2PbO_2 + H_2O$$

بلومبات الصوديوم **أكسيد الرصاص**

$$RSH + Na_2PbO_2 \rightarrow 2NaOH + Pb(SR)2$$

مركبتايد الرصاص

$$Pb(SR)_2 + S \rightarrow PbS + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R$$

ثنائي الكبريتيد راسب كمية محسوبة

الذائب

تحول فيها المركبتانات الضارة إلى ثنائي الكبريتيد الأقل ضررًا أو المقبولة والمسموح بوجودها في المنتجات. فبالرغم من أن الكبريت لم تتم إزالته، إلا أن المنتج خضع لعملية تحلية بتحويل المركبتان إلى ثنائي الكبريتيد. وذلك باستخدام محلول الصودا الكاوية مع أكسيد الرصاص وبإضافة كمية محسوبة بعناية من الكبريت .

3 . التنقية بالهيدروجين

تطورت في السنوات الأخيرة عملية تنقية المنتجات البترولية بواسطة الأيدروجين تطورًا كبيرًا، وذلك مع توافر غاز الأيدروجين بوصفه منتجًا ثانويًا رخيصًا ناتجًا من عمليات الإصلاح الحفزي، حيث إن الغاز الناتج من هذه العمليات يحتوي على 80% أيدروجين. ولذلك نجد أن عمليات التكسير والإصلاح والمعالجة تتم في وجود الأيدروجين، وتنقسم العمليات المستخدم فيها الأيدروجين إلى التكسير بالأيدروجين وتنقية بالأيدروجين. وتستخدم التنقية بالأيدروجين الآن تجاريًا على نطاق واسع، نظرًا لأنها عملية متعددة الوظائف، فهي تزيل المواد الكبريتية المحدثة للتآكل بتحويلها إلى كبريتيد أيدروجين، بالإضافة إلى ذلك عملية التنقية بالأيدروجين تؤدي إلى إزالة المواد النتروجينية والأكسجينية والهالوجينية .

كذلك إزالة الشوائب المعدنية الموجودة في الزيت، كما يتم تشبع الأوليفينات؛ مما يؤدي إلى ثبات المنتجات .

أ. الصدمة مع إزالة الكبريت

-1المركبتانات

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

-2الكبريتيد

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

-3الثيوفين

ب. **المدرجة مع إزالة النتروجين**

-1البيرول

-2البيريدين

ج. **المدرجة مع إزالة الأكسجين**

-1الفينول

-2فوق الأكاسيد

د. **المدرجة مع إزالة الهالوجين**

للكلوريد

هـ .. تشبع الأوليفينات

بنتين بنتان

الوقود ضد القرقعة

وقود السيارات، الجازولين أو البترول هو خليط سائل صاف قابل للاشتعال مشتق من النفط يتكون في الأساس من الهيدروكربونات. يستخدم بشكل أساسي كوقود في معظم محركات الاحتراق الداخلي التي تشتعل بالشرر. يتكون في الغالب من مركبات عضوية يتم الحصول عليها عن طريق التقطير الجزئي للبترول، ومعزز بمجموعة متنوعة من المواد المضافة في المتوسط يمكن أن يُنتِج برميل نفط خام سعة 160 لتراً إلى حوالي 72 لتراً من البنزين بعد المعالجة في مصفاة لتكرير النفط،

اعتماداً على اختبار النفط الخام اعتمادا على اختبار النفط الخام وعلى المنتجات المكررة التي يتم استخلاصها أيضاً. وهناك خاصية مزيج غازولين معين لمقاومة الاشتعال مبكراً (الذي يتسبب في الطرق ويقلل من الكفاءة في المحركات) من خلال رقم الأوكتان الخاص به، والذي يتم إنتاجه في عدة درجات. كانت تستعمل بشكل واسع لزيادة رقم الأوكتان ورباعي إيثيل الرصاص ومركبات رصاص أخرى، ولم تعد تستعمل في معظم المجالات (لكن لا تزال تستخدم في الطيران وسباق السيارات). في كثير من الأحيان تضاف بعض المواد الكيميائية الأخرى إلى الغازولين لتحسين الاستقرار الكميائي وخصائص الأداء والسيطرة على التآكل وتوفير تنظيف لنظام الوقود. وقد يحتوي الغازولين على مواد كيميائية تحتوي على أوكسوجين مثل الإيثانول، ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر (MTBE) أو إيثيل ثالثي بوتيل الإيثر (ETBE) لكي تحسن عملية الإحتراق..

وتستهلك الولايات المتحدة (1360 مليون لتر) من هذا الوقود كل يوم. كما أن الدول الغربية من أكثر المناطق استهلاكا للبنزين. وقد كان لوضع الضرائب على البنزين في بعض الدول في أوروبا أثر كبير على تطور صناعة السيارات لإنتاج سيارات أقل استهلاكا للوقود.

الصناعة البتروكيماوية

يعبر مصطلح الصناعة البتروكيماوية على جميع الصناعات التي يتم فيها استخدام النفط والغاز الطبيعي على شكل مواد خام، حيث تحتوي المواد النفطية والغاز الطبيعي بشكل أساسي على الهيدروكربونات، أي أنّها تتكون من ذرات الهيدروجين والكربون، لذا تحظى الصناعة البتروكيماوية بمكانة كبيرة في عالم الإنتاج والاستهلاك، بحيث تتم صناعة البلاستيك، والمطاط الصناعي، والدهانات، وأسمدة، ومنظفات أصباغ، ومنسوجات ومذيبات وغيرها من المواد ذات القواعد البترولية، كما تنقسم الصناعة البتروكيماوية إلى قسمين هما: إنتاج المواد الأولية، وتحويل المواد الأولية إلى منتجات يمكن استخدامها بشكل مباشر من قبل المستهلك

تاريخ الصناعة البتروكيماوية بدأ العمل بالصناعة البتروكيماوية بشكل واسع في عام 1913م وذلك بعد العمليات الحرارية التي ينتج منها تنقية النفط الخام، وقد كانت الصناعة البتروكيماوية في بادئ الأمر تقتصر على استعمال نواتج عملية تنقية النفط الخام تحديداً الغازية منها في عمليات الإنارة أو كنوع من أنواع الوقود، لكن فيما بعد تبين أنّ تلك النواتج يمكن استخدامها في الكثير من المجالات كمواد أولية، وبالتالي تطور الأمر في العشرينيات والثلاثينيات إلى أن وصل حال هذه الصناعة لما هو عليه الآن. أمثلة على الصناعة البتروكيماوية تدخل الصناعة البتروكيمياوية في آلاف عمليات الإنتاج وتتوزع في الكثير من المجالات منها ما يلي: المجال الطبي: تستخدم بشكل أساسي لتصنيع البنسلين والأسبرين، وعلاجات الإيدز والتهاب المفاصل، كما تستخدم أيضاً في صناعة الأطراف الصناعية ووالكثير من المعدات الطبية. المجال الغذائي: تدخل الصناعة البتروكيماوية في صناعة حافظات للأطعمة وملوّنات الأغذية الصناعية. المجال الزراعي: تدخل في صناعة المبيدات والاسمدة، إضافةً إلى صناعة الانابيب والخيوط والحاويات البلاستيكية. المجال المنزلي: تدخل بشكل كبير في صناعة البلاستيك والألياف، وبالتالي يتم إنتاج العلب البلاستيكية، ومنظفات، وألوان، وأسمدة، وحاويات، وجوارب، وعدسات لاصقة، وشمع، وغيرها الكثير من المنتجات المنزلية