التركيب الكيميائى للبترول

إن هيدروكاربونات السلاسل البارافينية والنفثينية والاروماتية هي المركبات الأساسية الداخلة في تركيب البترول 80-90% ، كما توجد في البترول علاوة على ذلك كميات ضئيلة نسبيا" من المركبات الأوكسجينية والكبريتية والنتروجينية ، وتتحد خواص البترول الفيزيائية والكيميائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه. وتقسم مكونات النفط الخام الى قسمين رئيسيين هي مكونات هيدروكاربونية ومكونات غير هيدروكاربونية وكما يلي:-

أ. المركبات الهيدروكاربونية :

(1) الهيدروكاربونات البارافينية (الالكانات)

الهيدروكاربونات البارافينية الداخلة في تركيب البترول عباره عن غازات أو سوائل او مواد صلبة عند درجة الحرارة العالية وقد تكون على شكل سلاسل خطيه أو متفرعة وتحوي سلسلة المركبات الغازية من 1 الى 4 ذرات كاربون (C1-C4) وتدخل هذه المركبات في تركيب الغازات الطبيعية المصاحبة (الميثان ، الايثان ، البروبان و البيوتان) أما المواد التي تحتوي من 5 الى 15 ذرة كاربون (C5-C15) . فهي سوائل تدخل في تركيب الكازولين والكيروسين ووقود الديزل وأبتداءا" من $C_{16}H_{34}$ هي مواد صلبة. وللهيدروكاربونات سلسلة ايزومرات مختلفة، يزداد عددها ازديادا" كبيرا" كلما زاد عدد المشتقات البترولية ، نتيجة لتقارب درجات غليان الايزومرات . ولذلك نرى ان التركيب الكيميائي للبترول معقد جدا" . وايزومرات الهيدروكاربونات المتفرعة تختلف كلية في خواصها الكيميائية والفيزيائية عن الهيدروكاربونات المقابله ذات السلسلة المستقيمة . وهذا الاختلاف ممكن أن يشاهد حتى بزيادة ذرة الكاربون واحده في الجزئ . فنرى ان للهبتان الاعتيادي $n\text{-}C_7H_{16}$ رقم أوكتان = صفر بينما للأيزواكتان $isoC_8H_{18}$ رقم أوكتان = 100 . وتعتمد النسبة بين البارافينات الاعتيادية والمتفرعة على طبيعة الخام ذاته، فالبترول ذو الكثافة الأقل يكون غنيا" بالبارافينات الاعتيادية والبرافينات الاعتيادية تؤدي الى خفض الرقم الأوكتاني ، بينما البارافينات المتفرعة تؤدي الى رفع الرقم الأوكتاني لوقود الكازولين .

(2) الهيدروكاربونات النفثينية (الالكانات الحلقية)

الصيغه الجزيئية العامة لها C_nH_{2n} وهي مشبعة السلاسل. وهي كثر الهيدروكاربونات الداخلة في تركيب البترول انتشارا" . وتوجد في مشتقات البترول المنخفضة الغيان نفثينيات خماسية وسداسية الحلقة (البنتان الحلقي والهكسان الحلقي) وتتميز نفثينات المشتقات البترولية العالية بتركيب متعدد الحلقات ، أي أنها تحتوي على حلقه واحده أو عدة حلقات ذات سلاسل بارافينية جانبية طويلة.

(3) الهيدروكاربونات الأروماتية

تدخل الهيدروكاربونات الأروماتية من سلسلة البترول والتولوين والنفثالين وغيرها ، في تركيب جميع مشتقات البترول. وقد تم فصل البنزين والتولوين من الكازولين ، ويحتوي الكيروسين على هيدروكاربونات اروماتية احادية الحلقة. وقد ثبت وجود مشتقات ثنائي الفينيل والنفثالين وغيرهما. وكذلك مشتقات البترول ذات السلاسل الاليفاتية الجانبية الطويلة والقصيرة في المشتقات التي تغلي عند درجات حراره أعلى والمشتقات العالية الغليان تحتوي على نسبة من الهيدروكاربونات الاروماتية أكبر مما تحتويه المشتقات منخفضة الغليان. وعلى هذا فأن الكازولين الذي يحتوي على كمية كبيره من الهيدروكاربونات النفثينية ، كمية صغيره من الهيدروكاربونات الاروماتية، وبالعكس فالمشتقات الغنية بالهيدروكاربونات البارافينية تحتوي على كمية كبيره من الهيدروكاربونات الاروماتية ، وقد اكتشف وجود هيدروكاربونات تحتوي على حلقات أروماتية ونفثينية في الوقت نفسه ، وذلك في المشتقات البترولية الزيتية العالية الغليان.

ب. **المركبات غير الهيدروكاربونية :**

(1) **المركبات الكبريتية :**

تتوفر المركبات الكبريتية في جميع انواع البترول إما بشكل حر أو مركبات كبريتية ويمكن ان تصل الى 7% . ويعد الخام المحتوي على أقل من0.5% كبريت ، خاما" منخفض الكبريت، وأعلى من ذلك خاما" عالي الكبريت ويدخل الكبريت في تركيب مركبات مختلفة ، منها غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S والمركبتانات RSH والكبريتيدات R-S-Rوثنائي الكبريتيدات R-S-S-R والكبريتيدات الحلقية ويتوزع الكبريت في المشتقات البترولية ، بحيث تزداد نسبة وجودة مع أرتفاع درجة الغليان.

(2) **المركبات النتروجينية :**

توجد المركبات النتروجينية في البترول بكميات صغيرة من 0.03- 0.3 % وتزداد نسبة النتروجين في البترول بزيادة الوزن النوعي ، ونسبة المواد الراتنجية ، ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي ، وتتركز المركبات النتروجينية أثناء التقطير بصورة أساسية في المتبقي بعد عملية التقطير الأولي مثل البريدين والأندول.

(3) **المركبات الأوكسجينية :**

لا تزيد نسبة الأوكسجين في البترول عن 1% وتنتمي الى الأحماض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الأسفلتية الراتنجية والأحماض النفثينية من ناحية التركيب الكيميائي . هي مركبات حلقية تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل مثل الحوامض العضوية والفينولات والاسترات والكحولات والراتنجات.

(4) **المركبات اللاعضوية :**

إن دراسة رماد البترول تقودنا إلى أن البترول يحتوي . علاوة على الأزوت NوالكبريتS ، على عناصر أخرى مثل الفناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود Iوغيرها ، ومن هذه المركبات الموجودة في البترول

هي كلوريد الصوديوم ونسبته تزيد عن 0.7% وهو مرغوب به لأنه عند تحلله يتآين ويعطي حامض الهيدروكلوريك وهو حامض ذو تأثير تأكلي يؤثر على مصافي النفط.

(5) **المواد الأسفلتية والراتنجية :**

تنضم الى طائفة المركبات العديده الحلقات ، ذات الوزن الجزيئي الهائل المتعادلة والمحتوية على الكبريت ، علاوة على الأوكسجين وتتركز في المتبقي بعد التقطير والمواد الراتنجية والأسفلتية تكسب المنتجات البترولية لونا" غامقا" ، ويساعد توفر كميات كبيرة من هذه المواد في الوقود . على تكوين فحم الكوك والقشور في أسطوانات المحرك . وتنقسم المواد الراتنجية والأسفلتية طبقا" للتصنيف المعمول به الى (راتنجات متعادلة) تذوب في الكازولين الخفيف و الأسفلت (نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الأحماض الهيدروكسيلية . لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلورفورم وكبريتيد الكاربون .

تصنيف خـــــام البترول :

لنظام تصنيف البترول أهمية كبيرة ، أذ يسمح أتجاه تكرير البترول ، وقائمة أنواع المنتجات وجودتها ، ويتخذ التركيب الهايدروكاربوني أساسا" للتصنيف الكيميائي للبترول . 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 عموما على الهيدروكاربونات البارافينية ، وغالبا" ما يعطي كميات من الشمع البارافيني وزيوت التزييت عالية الجودة .

2. **البترول ذو الأساس الأسفلتي :**

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

3. **البترول ذو الأساس المختلط:**

يحتوي على كل من الشمع البارافيني وكذلك المواد الاسفلتية بالتساوي ، وبه الهيدروكاربونات البارافينية والنفثينية ، وكذلك بعض النسب من الهيدروكاربونات الاروماتية .

تقييم النفط الخام :

قبل التطرق الى طرق تقييم النفط الخام لابد من معرفة تركيب النفط حيث يتم فصل الكيميائيات المكونة للنفط عن طريق التقطير التجزيئي، وهو عملية فصل تعتمد على الفرق في درجات الغليان النسبية

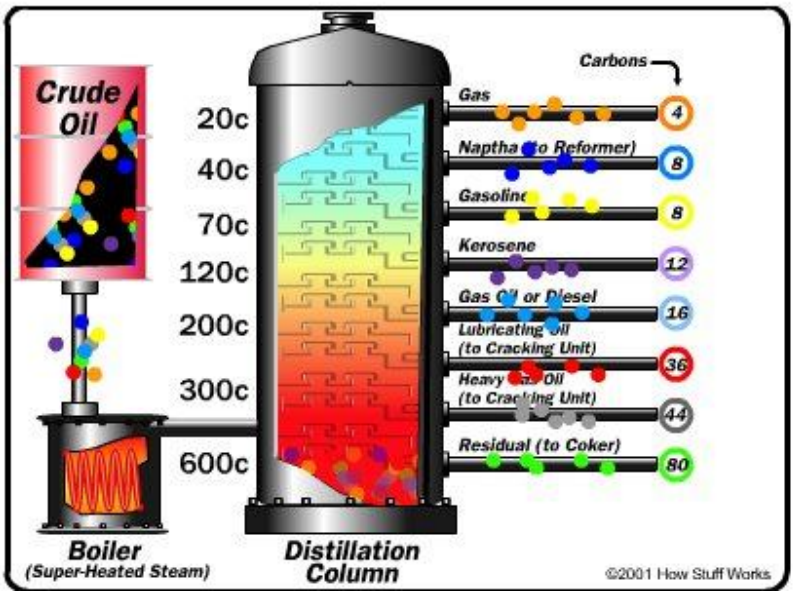
(أو قابلية التطاير النسبية) للمواد المختلفة الناتجة عن تقطير النفط. وتنتج المنتجات المختلفة بترتيب درجة غليانها بما فيها الغازت الخفيفة ،مثل الميثان و الإيثان .

ويتكون النفط من الهيدروكاربونات، وهذه بدورها تتكون من مركبات عضوية تحتوي على الهيدروجين والكاربون .وبعض الأجزاء غير الكاربونية مثل النيتروجين والكبريت والأوكسجين، وبعض الكميات الضئيلة من الفلزات مثل الفاناديوم أو النيكل، ومثل هذه العناصر لا تتعدى 1% من تركيب النفط.

وأخف أربعة ألكانات هي الميثان CH_4 (درجة غليانة -161.6 ^oC) والايثان C_2H_6(درجة غليانة -89 ^oCوالبروبان C_3H_8 (درجة غيانة -42.1 ^oC) والبيوتان C_4H_{10} (ودرجة غليانة -0.5 ^oC) .

منتوجات السلاسل الكاربونية C_{5-9} كلها خفيفة وتتطاير بسهولة ومنها النفثا التي تستخدم كمذيب للاصباغ وسوائل في التنظيف الجاف ومنتجات تستخدم للتجفيف السريع . أما السلاسل من C_{5-10} الى C_{14-20} فهي تكون مختلطة بعضها البعض وتكون البنزين(الكازولين) والكيروسين (يتم صنعه من السلاسل الكاربونية C_{10-15}) ثم وقود الديزل (السلاسل الكاربونية C_{14-20}) . أما زيوت الثقيلة للمحركات والسفن فهي تصنع من السلاسل الكاربونية C_{20-36} وجميع هذه المركبات سائلة في درجة حرارة الغرفة . بينما السلاسل الكاربونية التي هي أكبر من C_{37-80} . فأما يتم تكسيرها أو تحول الى منتوجات يستفاد منها ومنها الشمع والقير والاسفلت .

يدخل البخار من أسفل عمود تكسير طويل ويرتفع إلى أعلاه بحيث يبرد خلال هذه المرحلة، وعندما يصل احد مكونات البخار إلى علو تتساوى فيه درجة الحرارة مع درجة حرارة غليان المكون يتكثف ويتحول إلى سائل(تتكثف المكونات ذات درجة الغليان المتدنية في أعلى نقطة من العمود في حين تتكثف المكونات ذات درجة الغليان العالية في أدنى نقطة من العمود).



الوزن النوعي Specific weight

هو نسبة وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء (كثافة الماء واحد) عند درجة حرارة معينة ، وهو بدون وحدات والتقنية المستخدمة تسمى (قنينة الكثافة) . وكلما كانت كثافة النفط أقل يكون مرغوب فيه . وتستخدم قيم الكثافة والوزن النوعي مرشدا" لمعرفة التركيب الكيميائي للخام . فعموما" الهيدروكاربونات البارافينية تكون كثافتها قليلة ، الهيدروكاربونات النفثينية والاوليفينية لها كثافات متوسطة ، اما الهيدروكاربونات الاروماتية فلها قيم كبيره للكثافة.

(American Society for Testing and Materials) ASTM

وهـــــي منظمة أمريكية تعني بدراسة المواد القياسية ومن ضمنها (دراسة خصائص النفط).

ويوجد في المعاهد الأمريكية نوع أخر من القياس ، وهو (API) ويسمى هذا القياس بأسم المعهد الامريكي للنفط American Petroleum Institute . وقد اشتقت من مقياس بوميه Antoine Baume

ويجرى حساب طبيعة النفط بالقانون التالي حيث تم تعيين كثافة المنتجان البترولية بواسطة الهيدروميتر وكذلك بواسطة قنينة الكثافة وقد تم تعديل معادلة مقياس بوميه لتصبح بهذا الشكل لتجاوز بعض الاخطاء -:

$$API = \frac{141.5}{\text{الوزن النوعي عند درجة 60 فهرنهايد التي تعادل 16 } ^{\circ}C} - 131.5$$

$$^{\circ}C = (^{\circ}F - 32) / 1.8 \quad \text{or} \quad ^{\circ}C = (^{\circ}F - 32) * 5/9$$

أذا كان الوزن النوعي الأعتيادي	1.000	0.934	0.876
في نظام API يعادل	10	20	30

مثال ذلك $= \frac{141.5}{0.87} - 131.5 = 31$

اللزوجـــــــــــة Viscosity

هي المقاومة التي تبـــديهاالسوائل ، عندما تتعرض للانسكاب ، أذا كان نزولها على شكل حـر، وأحيانا" المقاومة التي يبديها السائل أتجاه الانابيب عند المرور فيها . وتقاس اللزوجة بنظام سم.غم. ثانية بوحدة تدعى البواز. كذلك يمكن قياسها بوحدة الستوك وهي سم^2/ثانية. تعتبر اللزوجة من الصفات المهمة التي تحدد طبيعة ونوعية الخام وبواسطتها يمكن معرفة مدى قابلية المادة على الضخ او السحب . تقل اللزوجة بأرتفاع درجة الحراره وبالعكس.

وكلما كانت المادة لزجة يكون الزمن طويل . واللزوجة تتناسب تناسبا" عكسيا" مع الزمن ، وتحتاج لزمن طويل . والسيولة هي عباره عن مقلوب اللزوجة.

الوزن الجزيئي

يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات النفطية على الوزن الجزيئي للمركبات الداخلة فيها وعلى النسبة بينها. وغالبا" ما يتراوح من 250 الى 300. ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات بارتفاع درجة الغليان. والتركيب الهيدروكاربوني للمشتقات البترولية مختلف لذلك تكون أوزانها الجزيئية غير متساوية . وتتميز مشتقات الانواع البارافينية من البترول بأكبر وزن جزيئي ومشتقات الانواع النفثينية الاروماتية بأقل وزن جزيئي بينما تشغل مشتقات البترول ذات القاعدة النفثينية مكانا" وسطا".

درجة الوميض Flash Point

هي الدرجة الحرارية التي عندها يحترق بخار المشتق النفطي وللحظه زمنية ، أذا قرب اليه مصدر حراري ، وينطفئ في الحال بعد ذلك .

ودرجة الوميض تختلف للمشتقات النفطية حسب مدى درجات الغليان . وفائدة معرفة درجة الوميض لغرض خزن ونقل وسلامة المشتقات النفطية . لذا لها اهميه كبرى فيما يتعلق بالسلامة لذلك فإن المنتجات البترولية التي تتراوح درجة وميضها بين 30 ^{o}C و 60 ^{o}C يجب الاحتياط من خطورة اشتعالها، حيث انه من خلال هذا المدى من درجات الحرارة يتم انتاج هذه المنتجات ونقلها وتخزينها . وبأرتفاع درجة الوميض عن 60 ^{o}C تقل أهميتها بالنسبة للسلامة بسبب انخفاض قابلية المادة على الاشتعال . وتستخدم درجة الوميض في الكشف عن تلوث ماده معتمدة من المشتقات البترولية المعروفة ، حيث ان اي تغير في درجة الوميض للمادة يعني تلوثها بمشتقات بترولية أخرى.

معامل الانكسار

تتغير سرعة الاشعة الضوئية وأتجاهها عند أنتقالها من وسط إلى أخر وتسمى هذه الظاهره بـ أنكسار الشعاع ويطلق أسم (معامل الأنكسار) على النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية الانكسار . ويدخل في تركيب البترول والمنتجات البترولية طوائف هيدروكاربونية مختلفة ذات معاملات مختلفة للانكسار . هيدروكاربونات السلسلة البارافينية ذات معامل انكسار قليل يليها الهيدروكاربونات النفثينية ثم الاروماتية. ويزداد معامل الانكسار بأزدياد الوزن الجزيئي للهيدروكاربونات . ويستخدم جهاز خاص لتعيين معامل الانكسار يطلق عليه اسم (مقياس انكسار الاشعه- Refractometer).

التطايريـــة Volatility

معناها التبخر وفقدان جزء كبير من المشتقات النفطية ، وتفيد التطايرية لمعرفة نوع الوقود المستخدم في الظروف المناخية ، والتطايرية للمشتقات النفطية تختلف تبعا" لفصول السنة ، لذا يكون الكازولين المستخدم في فصل الصيف حاوي على نسبة من المركبات الاقل تطايرا" وذلك لمنع التبخر الزائد والذي يسبب عدم اكمال عملية الاحتراق في المحرك وبالتالي يؤدي الى (الأختناق) . وبالعكس في فصل الشتاء . كذلك يستفاد من تحديدها للمشتقات النفطية لمعرفة ظروف التخزين وسلامته.

درجة الأنيلين Aniline Point

هـــــي الدرجة الحرارية التي عندها يمتزج حجمـان متساويين من المشتق النفطي والأنيلين . وفائدة درجة الانيلين هي لمعرفة نسبة المركبات الأروماتية في النفط .

بما أن المركبات الاروماتية تذوب مع الشبه أي مع الانيلين . وأذا كانت نسبة المركبات الاروماتية كبيرة فأن درجة الانيلين تكون واطئة وبالعكس . ودرجة الامتزاج تختلف بين المشتقات النفطية وذلك بسبب نسبة المركبات الاروماتية .

العدد الأوكتـــانى Octane Number

صفة خاصة لوقود السيارات (الكازولين) ويعبر عن جودة الوقود ، وهو قياس مستخدم في المصافي . وهذا العدد كلما كان عالي ، كان الوقود ذي نوعية جيدة من ناحية الاحتراق في المحرك . هنالك أجهزة في المصافي لقراءة العدد الاوكتاني للكازولين . سمي العدد الاوكتاني نسبة الى السلسلة الهيدروكاربونية لـ (C_8) . فأذا كانت السلسلة مستقيمه لـ ($n\ C_8$) يعتبر وقود ردئ في الاحتراق وله العدد الاوكتاني (80) أو أقل . أما أذا كانت السلسلة الهيدروكاربونية متفرعة ($iso\ C_8$) يعتبر وقود جيد وله صفة أحتراق جيدة جدا" وله العدد الاوكتاني (90) أو أعلى . ويرتفع العدد الاوكتاني كالاتي:-

الالكينات العادية ←الالكينات الحلقية (النفثينات) ←الاوليفينات ←

الالكينات المتفرعة ←الاروماتية

حيث أن الاحتراق غير الجيد يؤدي الى حدوث (القرقعة) في المحرك ، بسبب الاحتراق غير المنتظم . العدد الاوكتاني يزداد من السلسلة المستقيمة الى السلسلة المتفرعة . وأن الاصره المزدوجة ترفع من العدد الاوكتاني . لذا المركبات المتفرعة لها صفة جيدة في عملية الاحتراق ولكن أحيانا يكون الكازولين الناتج من المركبات المستقيمة له عدد أوكتاني عالي ، بسبب أن الكازولين ناتج من نفط ذو صفة أروماتية ومركبات متفرعة وبالتالي يكون بالاصل له عدد اوكتاني ، قد يصل الى (85) وبالتالي يكون أحتراقه جيد .

تقوم بعض المصافي بأضافة رابع اثيلات الرصاص TEL الى الكازولين لرفع العدد الأوكتاني ، الا أن هذه المادة سامه وتنتج ذرات الرصاص التي تؤدي الى التلوث وبالتالي الاصابة بالسرطان . ولمعالجة ذلك تقوم بعض المصافي بأضافة الهالوجينات الى رابع اثيلات الرصاص ، لكي تتحد مع الرصاص وتكوين هاليدات الرصاص التي تطرح الى الهواء الجوي من خلال (عادم السياراه) ، مع ذلك أن هذه المادة سامة أيضا" وتؤدي الى التلوث .

في بعض الدول الاجنبية وجدوا بدائل تضاف الى الكازولين لرفع العدد الاوكتاني ، وهي المركبات العضوية الاوكسجينية (الكحولات ، الاسترات ..... الخ) بالرغم من زيادة الكلفة .

العدد السيتاني ومعامل السيتان Cetane Number and Cetane index

صفة من صفات جـــودة أحتراق وقود الديزل (زيت الغاز) وسمي بالعدد السيتاني نسبة الى , (C_{16}) الصيغه الكيميائية $C_{16}H_{34}$. وأسمة الأخر n- hexadecane أذا كان العدد عالي ويتراوح من (40) الى (55) ، فأن الاحتراق جيد بالنسبة لوقود الديزل ، أما أذا كان العدد واطئ وعلى سبيل المثال (35 -39) فهو وقود غير جيد ، لذا عندما يكون العدد السيتاني لوقود الديزل واطئ ، يكون الاحتراق غير جيد .

كذلك معامل السيتان الذي يسمى في المصافي بـ Short- hand بالنسبة للعدد السيتاني .ويستخدم كبديل للعدد السيتاني لوقود الديزل ،وحساب هذا المعامل على اساس كثافة الوقود ومدى تقطيرة (طريقتان مختبريتان أحداهما جديدة والاخرى قديمة ASTM D976 and D 4737) حيث يتم قياس الاحتراق بهذا المعامل بالاستفادة من التركيب الايزوميري للسيتان . حيث يحتوي السيتان على 14 ذرة كاربون ، تحمل كل منها ذرتي هيدروجين بينما ذرتي الكاربون الطرفية تحمل ثلاث ذرات هيدروجين لكل منها .

ولذلك فإن الشروط المطلوبة بالنسبة للتركيب الكيميائي لوقود محركات الكازولين ومحركات الديزل تقع على طرفي نقيض ، لأن الخواص المحركية لوقود الديزل عكس الخواص المحركية لوقود البنزين (الكازولين). فالالكانات ذات السلاسل الطويلة مثل السيتان العادي تشتعل بسهولة بواسطة محركات الديزل. بينما تشتعل الهيدروكاربونات الاروماتية مثل 1-methylnaphthalene ببطء وغير مقبولة للاستخدام في محركات الديزل.