



الكيمياء الصناعية

المرحلة الرابعة

قسم الكيمياء

كلية التربية للعلوم الصرفة

جامعة كربلاء

اعداد

الأستاذ المساعد الدكتور

محمد ناظم بهجت

((الفصل الأول))

المقدمة

عرف النفط (البترول) منذ الاف السنين حيث عرفته شعوب العالم ذات الحضارات القديمة كبابل وسومر ومصر والصين وروسيا ، وقد ورد ذكره في الكتب المقدسة (القران الكريم-سورة الكهف) وكذلك ذكره الرحالة الاوائل . وقد جاء في التاريخ القديم أن فلك نبي الله نوح (عليه السلام) قد غطى من الداخل والخارج بالقطران .

أما العصور الحديثة وبالتحديد في القرن التاسع عشر أصبح البترول هو أهم مصدر للطاقة في الحضارة الانسانية وصار أهم مصدر للحرارة والضوء بل هو أهم مصدر للطاقة في العالم ، حيث كان نجاح (ادوين ادريك) عام 1859م في حفر اول بئر نفطي في شمال غربي ولاية (بنسلفانيا) الامريكية بداية للصناعة النفطية في العالم. حيث ان الصناعة والالات والماكينات ووسائل النقل المختلفة تعتمد اليوم على البترول في كل احتياجاتها بل ان النفط اليوم يعتبر العامل الاكثر تأثيرا في اقتصاديات العالم ويعتبر النفط حاليا المصدر الاول للثروة الوطنية في معظم بلدان العالم المنتجة له .

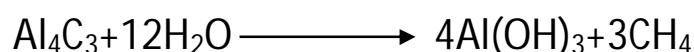
يسمى النفط الخام عادة (البترول) وتعني (زيت الصخور) أي (Rocks – Oil) لكونها مشتقة من مقطعين لاصل لاتيني الاولي Petra وتعني الصخور والثانية Oleum وتعني الزيت . وهو مزيج من مواد هيدروكربونية أو مشتقات هذه المواد الغازية والسائلة والصلبة والتي تتكون بصورة طبيعية.

أصل النفط

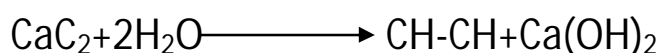
يعتقد العلماء أن النفط الذي نستعمله اليوم قد تكون منذ ملايين السنين ولكن لا احد يعلم تماما كيف تكون هذا البترول وما هو اصله ومن المعروف أنه يوجد في قيعان البحار والمحيطات ويستقر الكثير منه الان بعيدا تحت سطح الارض في المناطق البرية وهناك نظريتان مهمتان تفسران أصل النفط وهاتان النظريتان هما :

أولا : النظرية المعدنية : وضعت هذه الفرضية من قبل العالم مندليف عام 1876 حيث تشير هذه الفرضية إلى ان المركبات الهيدروكربونية التي يتكون منها الخليط النفطي تتكون في باطن الارض بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن يساعد في ذلك حرارة باطن الارض وعوامل مساعدة أخرى .

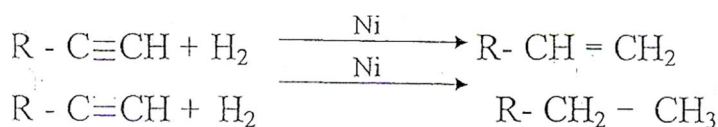
وقد أيد بعض العلماء هذه النظرية نتيجة إمكانية إنتاج غاز الميثان (وهو من المكونات الغازية الأساسية للبترول) من تفاعل كاربيد الامنيوم مع الماء .



وكذلك إمكانية تحضير المركبات الهيدروكربونية من هدرجة الاستيلينات التي يمكن الحصول عليها من الاستيلين المحضر من تفاعل كاربيد الكالسيوم مع الماء وكما في المعادلة



وبأستخدام عوامل مساعدة كالنيكل والحديد وغيرها يمكن الحصول على هيدروكربونات مختلفة من خلال عملية الهدرجة وكما في المعادلات الآتية



الا ان هذه النظرية قد عارضها الكثير من العلماء وذلك بسبب عدم اكتشاف آثار
لكاربيدات الفلزات في مناطق استخراج النفط هذا بالاضافة الى ان هذه النظرية لم
تفسر كيفية تكون مركبات كل من النتروجين ، الكبريت والاكسجين ضمن التركيب
العام للبترول . وقد الغيت هذه النظرية في الوقت الحاضر واعتمدت النظرية
العضوية كتفسير علمي لاصل البترول

ثانيا : النظرية العضوية : تفسر هذه النظرية تكون البترول من النباتات الميتة ومن
اجسام مخلوقات دقيقة لاحصر لها وتضمنت هذه النظرية أن مثل هذه البقايا ذات
الاصل الحيواني أو النباتي قد ترسبت في قيعان البحار القديمة وترسبت فوقها المزيد
من الصخور المحتوية على المواد العضوية نفسها التي تحملها الانهار لتصب في
البحر . وقد شكلت هذه المواد العضوية المختلطة بالطين والرمال طبقة فوق طبقة
استقرت فوق قاع البحر . ولان الطبقات القديمة قد دفنت تحت اعماق ابعد وابعد فقد
تحللت المواد العضوية بفعل الوزن والضغط القائم فوقها وهذا الضغط الهائل يولد
أيضا الحرارة . وبفعل الحرارة والضغط بالاضافة الى النشاط الاشعاعي والتمثيل
الكيميائي والبكتيري تحولت المادة العضوية الى مكونات الهيدروجين والكربون التي
تتحول في النهاية الى المادة التي تعرف الان (البترول) والتي تعتبر المصدر
الرئيسي للطاقة في العالم بالاضافة لاستخداماتها الاخرى .

وجود النفط واستخراجه

يوجد النفط في باطن الارض على شكل قطيرات دقيقة بين حبيبات الرمال والحجر
والرملي وفي شقوق الحجر الجيري وليس صحيحا ذلك المفهوم الخاطئ ان

البتترول يوجد على شكل بحيرات أو انهار أو ينابيع وهناك عدة أنواع من التراكييب الجيولوجية تصلح لتجميع زيت البترول الخام . وهناك شرطان اساسيان لاحتجاز هذا الزيت في الخزان الجوفي وعدم تحركه هي :

1. لابد من وجود (مصيدة) لحجز الزيت وتمنع تحركه خلال الطبقة التي تحتويه.
 2. وجود حاجز من الصخور الصماء يمنع هروب الزيت الى طبقات اعلى .
- وتتسبب الضغوط الهائلة في تحرك الزيت والغاز الى طبقات اكثر مسامية مثل الحجر الرملي والحجر الجيري .ويستمر تحرك الزيت خلال الطبقات المسامية في التركيبات الجيولوجية ، الى ان يصادف طبقة من الصخور الصماء غير المسامية حيث لا يمكن للزيت أن ينفذ من خلالها فيبقى مكانه وفي مثل هذه الاماكن يتجمع الزيت والغاز والماء ،

ونتيجة كل ذلك تكونت (المصائد) أو (مكامن) مناسبة لاحتجاز الزيت والماء وتجميعها وهذه المصائد هي المصدر الرئيسي لأحتياجات العالم اليوم من البترول والغاز الطبيعي وهي عادة ماتكون على مسافات بعيدة الاعماق . بعد تحديد أماكن (المصائد) أو المكامن المحتملة من قبل فرق المسح الزلزالي يمكن التأكد من وجود النفط او الغاز الطبيعي بحفر ثقب في سطح الارض الى خزان النفط او الغاز الطبيعي ويسمى هذا الثقب (بئر النفط او الغاز الطبيعي) تبدا عملية الحفر بدوران المثقاب ، فيثقب الصخور تحته ثم يندفع الى الاسفل ويغوص معه الانبوب الفولاذي الى نهايته وبعدها يثبت انبوب فولاذي جديد في نهاية الانبوب السابق . وهكذا يستمر الحفر الذي قد يصل الى عمق عدة الاف من الامتار . وبما أن المثقاب يسخن أثناء دورانه يستعمل الطين خلال الحفر (وقد تستعمل مواد اخرى بشكل رغوة لعملية تبريد المثقاب) وبعد وصول الطين الى المثقاب يخرج من فتحات به فيختلط بفتات الصخور ثم تندفع جميع هذه المواد الى اعلى بفعل الضغط الناتج من ضخ الطين من اعلى البئر .

ويبدأ تدفق النفط والغاز الى سطح الارض . وقد يكون تدفقهما في البداية عنيفا جدا فيطير النفط وأنابيب الحفر في الهواء . لذلك يجب منع تدفق النفط الى سطح الارض في هذه المرحلة من خلال تثبيت مجموعة من الصمامات في اعلى البئر .

نقل وتخزين النفط الخام ومشتقاته

لكي تتم الاستفادة القصوى من الخامات البترولية كتصديرها او تكريرها للحصول على المشتقات المختلفة يتم تجميع البترول المستخرج من الابار عبر شبكات انابيب تمتد خلال الحقول البترولية القريبة من بعضها وتجميعه في صهاريج تخزين ذات ساعات تختلف حسب كميات الخامات المنتجة . وينقل البترول من مصادر انتاجه الى معامل التكرير باستخدام انابيب البترول وناقلات

النفط العملاقة والانابيب المستخدمة تكون من الحديد الصلب وباقطار تتراوح بين 26-2 انج لنقل البترول ومشتقاته وتمتد من عدة اميال الى الاف الاميال .

اما عن شبكات الانابيب التي تنقل المنتجات البترولية الغازية والسائلة من مصافي البترول الى مصدر استهلاكه فهي تنتشر في العديد من الدول واصبح من السائد الان توفر شبكات الغاز الطبيعي عبر المدن ، لتوفير الطاقة المنزلية بدلا من تعبئة الغازات البترولية المسالة في اسطوانات محدودة السعة وتتطلب جدا ووقتا لاعادة ملئها بالاضافة الى المخاطر التي قد تحدثها هذه (القناني) او الاسطوانات عند سوء استخدامها او عطلها. وتستخدم الانابيب البلاستيكية لنقل مشتقات البترول عبر المدن.

ومن الاخطار المحسوبة على نقل البترول ومشتقاته عبر الانابيب تعرض هذه الانابيب الى عوامل التعرية والتقلبات المناخية والهزات الارضية والتخريب مما يعرضها للتلف وتلوث البيئة المحيطة بالاماكن التالفة . ناهيك عن الحرائق الناتجة عن الترسبات البترولية . وتعد ناقلات النفط العملاقة من اهم الوسائل الشائعة لنقل

الخامات البترولية ومنتجاتها عبر القارات ويتم استخدام الناقلات لنقل أكثر من 80% من الانتاج العالمي للبترول . وتتراوح سعة هذه الناقلات بين 100 ألف-250 ألف طن.

ولا يخفى مدى خطورة الزيادة المستمرة في حمولات الناقلات العملاقة وتعرضا المستمر للجنوح على الشواطىء أو الاصطدامات البحرية مع السفن الاخرى والالغام البحرية خصوصا في اثناء الحرب الاقليمية . وينتج عن ذلك تسرب البترول بكميات كبيرة الى السطح مما يؤدي الى تلوث البيئة البحرية والشواطىء وما في ذلك من اخطار على الحياة الفطرية البحرية والبرية. ومن المشكلات الاخرى التي تسببها هذه الناقلات أنها لا تستطيع بكامل حمولتها المرور عبر الممرات المائية الصناعية التي عادة ماتكون ضيقة وضحلى ويتطلب العبور من خلالها رسوما باهظة واخيرا اثناء رحلة العودة لهذه الناقلات فانها تقوم بدفع كميات من ماء البحر في خزاناتها لحفظ توازنها وهي فارغة وفي اجواء المحيطات المتقلبة ثم تقوم بتفريغ هذه المياه المحملة او الملوثة ببقايا النفط الخام قبل الدخول الى موانى الشحن مما يؤدي الى تلوث الشواطىء القريبة من هذه الموانى وقد وضعت العديد من القوانين الدولية التي تحرم هذه العمليات في اعالي البحار فقط .

ولا يقتصر نقل المنتجات البترولية على الناقلات والعبارات والانابيب البترولية ولكن يتعدى ذلك الى معظم وسائل سكك الحديدية في عربات تتراوح سعتها بين

10-15 طن وتجهزه بامكانات خاصة لتفي بالغرض المطلوب . اما الغازات البترولية المسالة فتنتقل في عربات تتحمل الضغط البخاري العالي لهذه الغازات . كما تنقل المنتجات الثقيلة في عربات مجهزة بسخانات تحفظ هذه المنتجات في الحالة السائلة كي تسهل عملية ضخها . وتستخدم سيارات النقل الثقيلة في نقل الغازات المسالة والجازولين وزيت الغاز وزيت الديزل من معامل التكرير الى مناطق الاستهلاك والتوزيع والتصنيع وتجهز هذه السيارات باسلوب خاص حسب ما يتطلبه المنتج المطلوب نقله

التركيب الكيميائي للنفط الخام

ان هيدروكربونات السلاسل البارافينية والنفتينية والاروماتية هي المركبات الاساسية الداخلة في التركيب الكيميائي للبتروول حيث تشكل هذه السلاسل 80-90% من تركيب البتروول . كما توجد في البتروول بالاضافة الى ذلك كميات ضئيلة نسبيا من المركبات الاوكسجينية والكبريتية والنتروجينية . تتحدد خواص البتروول الفيزيائية والكيميائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه . ويمكن تقسيم مكونات النفط الخام الى قسمين رئيسيين هما مكونات هيدروكربونية ومكونات غير هيدروكربونية وهي كما يلي:

أولا : المركبات الهيدروكربونية

أ- الهيدروكربونات البارافينية (الالكانات)

ان الالكانات الداخلة في تركيب النفط عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة الاعتيادية وكما هو معروف عن الالكانات فانها قد تكون مستقيمة السلسلة او متفرعة.

ويمكن تلخيص الصفات الفيزيائية لهذه السلسلة كما يلي :

عدد ذرات الكربون	الحالة
$C_1 - C_4$	غازات
$C_5 - C_{15}$	سوائل
C_{16}	مواد صلبة

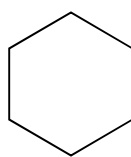
والمركبات الاربعة الاولى هي الميثان والايثان والبروبان والبيوتان والتي تشكل التركيب الاساسي للغازات الطبيعية المصاحبة للبتروول الخام .

أما المواد التي تحتوي على ذرات كربون من 5-15 فإنها تكون مواد سائلة مثل البنتان والهكسان والهيبتان والاوكتان... الخ . بينما تكون المركبات التي تحتوي على أكثر من 15 ذرة كربون فإنها تشكل المواد الصلبة والتي تسمى (الشموع البارافينية) وكما نعلم من دراستنا الكيمياء العضوية أن الالكانات أما تكون مستقيمة السلسلة أو تكون متفرعة ويزداد عدد الايزومات للالكانات مع زيادة عدد ذرات الكربون فيها وهذه الصفة اهمية كبيرة كبيرة في عمليات الفصل بالاضافة الى تأثيرها على وجود النفط الخام كما انها تاتر تأثيرا بالغا على بعض الصفات الفيزيائية المهمة للمشتق البترولي .

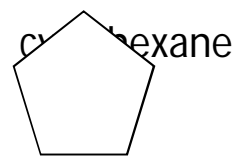
ان الايزورات المختلفة للالكانات تكون ذات درجات غليان متقاربة الامر الذي يؤدي الى صعوبة فصل مكونات النفط الخام لذلك نرى ان التركيب الكيميائي للبترو معقد جدا لاحتوائه على الكثير من المركبات العضوية وغير العضوية . ومن الامثلة على تأثير الايزورات في الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات البترول هو مقارنة الهيبتان المستقيم السلسلة (n-heptane) والذي عدده الاوكتاني صفر مع ايزو اوكتان (iso-octane) الذي عدد الاوكتان له يساوي (100). وتؤثر نسبة الالكانات المتفرعة والعادية المستقيمة على نوعية النفط الخام فعندما يحتوي على بارافينات عادية أعليكون ذو كثافة اقل وعدد اوكتاني اقل بينما البارافينات المتفرعة تعمل على رفع خصائص وقود الكازولين المحركية .

ب-الهيدروكربونات النفثينية (الالكانات الحلقية)

الحلقية المشبعة وصيغتها العامة C_nH_{2n} وهي أكثر الهيدروكربونات المكونة للنفط . توجد في مشتقات النفط ذات درجات الغليان المنخفضة ومن أهمها البنتان الحلقى cyclopentane والهكسان الحلقى cyclohexane



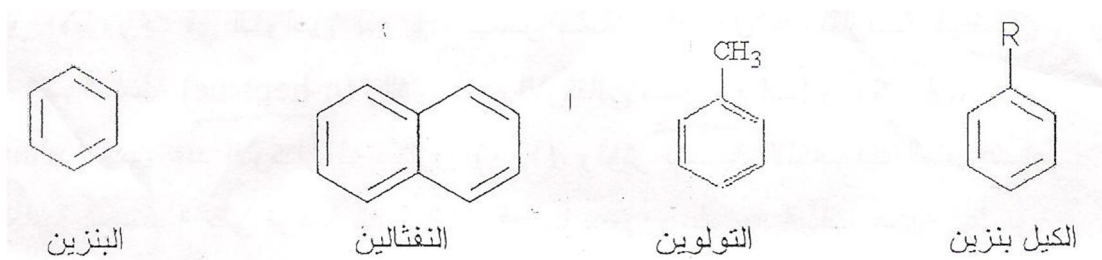
Cyclopentan



أما نفثينات المشتقات البترولية عالية الغليان فيكون تركيبها متعدد الحلقات أي تحتوي على عدة حلقات ذات سلاسل بارافينية .

ج- الهيدروكربونات الاروماتية :

وتشمل البنزين ومشتقاته مثل التولوين وغير ذلك بالإضافة الى النفثالين ومشتقاته وتدخل في تركيب جميع مشتقات البترول . يحتوي الكازولين على البنزين والتولين أما الكيروسين فيحتوي على هيدروكربونات اروماتية احادية الحلقة كما قد يحتوي على مشتقات ثنائي الفنيل والمشتقات ذات درجة الغليان العالية تحتوي في تركيبها على مشتقات البنزين ذات السلسلة الجانبية الاليقاتية الطويلة والقصيرة .



R: سلسلة اليفاتية طويلة أو قصيرة

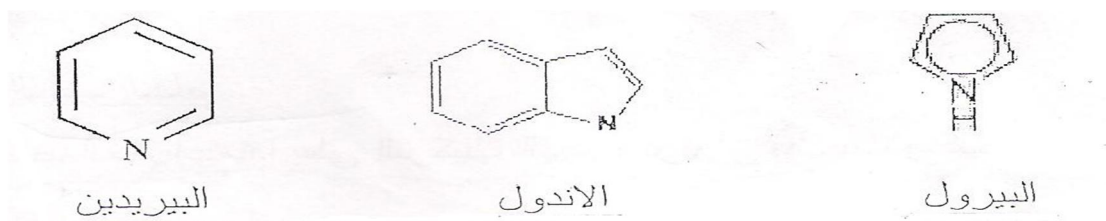
المشتقات البترولية عالية الغليان تحتوي على هيدروكربونات اروماتية بنسبة اعلى من المشتقات منخفضة الغليان . اي ان الكازولين يمكن أن يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكربونات النفثينية ويكون محتواه الاروماتي قليل .

وبالعكس من ذلك فان المشتقات الغنية بالهيدروكربونات البارافينية تحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكربونات الاروماتية ولقد اكتشف ان المشتقات البترولية الزيتية ذات درجات الغليان العالية تحتوي على حلقات اروماتية ونفثينية في الوقت نفسه .

ثانياً: المركبات غير الهيدروكربونية للبتترول

أ- المركبات الكبريتية : توجد مركبات الكبريت في جميع انواع البترول أما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها الى 7 % وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد . لذلك يكون البترول الحاوي على نسبة 0,5 % و اقل كبريت يعد هذا الخام منخفض الكبريت وذو جودة عالية ومن المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام كبريتيد الهيدروجين H_2O ، المركبتانات R-SH ، والكبريتيدات R-SR وثنائي الكبريتيدات R-S-S-R والكبريتيدات الحلقية مثل الثايوفين . ويوجد الكبريت في معظم المشتقات البترولية وكلما زادت درجة غليان المشتق زادت نسبة وجود الكبريت .

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



ج- المركبات الاوكسجينية : لا تزيد نسبة هذه المركبات في البترول على 1% وتنتمي الى الحوامض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الاسفلتية الراتنجية . والحوامض النفثينية هي مركبات حلقة تحتوي على مجموعة الكربوكسيل مثل الحوامض العضوية والنيكولات والاسترات والكحولات والراتنجات



د- المركبات اللاعضوية : ان البترول بعد حرقه يحتوي على عناصر لا عضوية اخرى غير الكبريت والنيتروجين وتشمل هذه العناصر الفناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود I وغيرها كما يحتوي البترول على كلوريد الصوديوم ونسبة لا تزيد عن 0.7% وهو مادة غير مرغوب فيها لانها عند تحليلها ينتج حامض HCl الذي يسبب التآكل في المعدات والمكائن في مصافي النفط .

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

وتنقسم هذه المواد الى قسمين هما 1- راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف. 2- الاسفلتات هي نواتج بلورة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكربوكسيلية . لا تذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكربون.



تصنيف النفط الخام

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

- 1- البتروول ذو الاساس البارافيني: يحتوي عموما على الهيدروكربونات البارافينية وغالبا مايعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزيت ذات الجودة العالية وقد يحتوي على نسبة قليلة من المواد الاسفلتية .
- 2- البتروول ذو الاساس الاسفلتي: يحتوي على نسبة عالية من المواد الاسفلتية وغالبا يكون محتواه الهيدروكربوني من النوع الحلقي (النفثيني) وتكون نسبة الشمع البارافيني فيه قليلة جدا وتحتاج زيوت التزيت المنتجة منه الى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات البارافينية .
- 3- البتروول ذو الاساس المختلط: ويحتوي هذا النوع على نسب متساوية من الشمع البارافيني والمواد النفثينية بالاضافة لاحتوائه على هيدروكربونات اروماتية بنسب قليلة .

الصفات الفيزيائية للنفط الخام

حيث تعتمد هذه الصفات اساسا لتقييم النفط الخام وتشمل :

- 1- الوزن النوعي النسبي ودرجة API: تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجم في درجة حرارة معينة . اما الوزن النوعي فانه يعرف على انه وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء وقد يسمى بالكثافة النسبية وتستخدم هذه المصطلحات لقياس كثافات المواد المختلفة . اما النفط والمشتقات النفطية فيتم حساب وزنها بطريقة معهد النفط الامريكي American petroleum

Institute وتشمل طريقة API او وحدة API للنفط او المشتقات النفطية
وتستخدم العلاقة الاتية في ذلك

$$API = (141.5 \div \text{الوزن النوعي}) - 131.5$$

(يشترط قياس الوزن النوعي عند درجة حرارة 60 فهرنهايت)

وتبدأ قيم API من (10 الى 5) ولكن معظم انواع البترول الخام تكون هذه
الدرجة محصورة بين (20-45) API والجدول ادناه يحتوي على قيم API لبعض
انواع البترول ومشتقاته

المادة	الوزن النوعي	API
نفط ثقيل	0.95	18
نفط خفيف	0.84	36
بنزين	0.74	60
اسفلت	0.99	11

وتستخدم قيم الكثافة والوزن النوعي للدلالة على التركيب الكيميائي للنفط الخام
حيث ان الهيدروكربونات البارافينية تكون كثافتها قليلة اما النفثينية و الاولنفينية
فكثافتها متوسطة وتكون كثافة المركبات الاروماتية عالية .

2- اللزوجة: تعرف اللزوجة بانها المقاومة التي تبديها طبقات السائل لغيرها أثناء

مرورها عبر انبوب شعري في درجات حرارة معينة وضغط ثابت تستخدم معدات
خاصة للزوجة هي البيوز POIS اما اذا قسمت وحدة اللزوجة سنتبوينز على الوزن
النوعي فتكون وحداتها (ستوك) (سم²/ثانية) اما السيولة فهي مقلوب اللزوجة وتعتبر
اللزوجة من الصفات المهمة التي تحدد طبيعة ونوعية النفط الخام خصوصا لمعرفة

قابلية المادة على الضخ والسحب كما ان تآثر الزوجة بدرجات الحرارة والضغط ذات صلة وثيقة بقابلية المادة على التشحيم والتزييت وعلاقة الزوجة مع تغير درجة الحرارة علاقة عكسية .

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

4- الوزن الجزيئي : يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات المكونة لكل منها وعلى النسبة بينها ويتراوح الوزن الجزيئي للنفط الخام بين (250-300 غم/مول) ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات النفطية مع زيادة درجة غليانها وبسبب اختلاف التركيب الكيميائي للمشتقات النفطية فتكون اوزانها الجزيئية غير متساوية فالمشتقات البارافينية تكون ذات اوزان جزيئية عالية بينما المشتقات النفطية الاروماتية تكون ذات اوزان جزيئية واطئة اما النفثينية فتكون باوزان جزيئية متوسطة .

5- درجة الوميض والاشغال والاشتعال الذاتي :

أ- درجة الوميض Flash point : هي الدرجة الحرارية التي تسخن اليها المادة والتي عندما يمتزج بخار المادة مع الهواء وعند تقريب لهب الى المزيج يتولد توهجا ضوئيا واضحا ثم يختفي .

ب- نقطة الاشتعال : هي درجة الحرارة التي تسخن اليها المادة تحت ظروف معينة كي تشتعل وتستمر بالاشتعال عند تقريب لهب اليها بعد امتزاج بخارها مع الهواء .

ت- درجة الاشتعال الذاتي : وهي درجة الحرارة التي تشتعل عندها المادة عند تلاقيها مع الهواء من دون تقريب لهب اليها من الامثلة على درجة الوميض (الكازولين أقل من صفر ،الكيروسين من 30-50 م، وقود الديزل 30-90م، زيوت التزييت 130-320م) اما درجة الاشتعال الذاتي فانها تعتمد على ثبات المنتج لتأثير الاوكسجين فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات البترولية منخفضة

الغليان اعلى من تلك المنتجات عالية الغليان (الكازولين اعلى من 500م ،
الكيروسين اعلى من 400م ، اما المنتجات المتبقية البترولية تتراوح بين 300م-
350م) للدرجات اعلاه اهمية عالية في التعامل مع المشتقات النفطية وخاصة
درجة الوميض حيث تعتبر من اهم الامور التي يجب تعينها للمحافظة على
سلامة تخزين المشتقات البترولية وعندما تتغير درجة وميض المادة فهذا يعني
ان المادة ملوثة بمشتقات اخرى .

6- معامل الانكسار : ظاهرة (الانكسار) هي تغير سرعة الاشعة الضوئية واتجاهها عند
انتقالها من وسط الى اخر يختلف بالكثافة ويطلق على النسبة بين سرعة الشعاع في
الوسطين (معامل الانكسار) او هو النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية انكساره
ولاختلاف مكونات البترول فان النفط الخام يكون بمعاملات انكسار مختلفة والبارافينات
تكون ذات معامل انكسار قليل بينما النفثية والاروماتية يكون معامل انكسارها اعلى نسبيا
ويزداد معامل الانكسار مع زيادة الوزن الجزيئي للهيدروكربونات ويستخدم جهاز
لقياس معامل الانكسار يسمى refractometer (مقياس انكسار الاشعة) .

7- التطايرية : هي ميل السائل او الغاز المسال للتبخر اي تحويله من الحالة السائلة الى
الغازية . ويستفاد منها لتوفير شروط السلامة والخزن للمشتقات البترولية .

8- نقطة الانيلين : هي درجة الحرارة التي يمتزج عندها حجمين متساويين من المشتقات
النفطية والافيلين . وتستخدم لمعرفة المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي وتتناسب درجة
الافيلين عكسيا مع المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي .

9- العدد الاوكتاني : هي صفة خاصة للكازولين وهي صفة الاحتراق المبكر او ما يعرف
بالخاصية المضادة للفرقة في محركات الاحتراق الداخلي (البنزين) . ان العدد الاوكتاني
هو عبارة عن مؤشر لما قد يحصل في محرك السيارة من فرقة اثناء الاحتراق ولفهم
معنى العدد الاوكتاني بشكل واضح سنعطي وصفا لظاهرة الفرقة .

ظاهرة الفرقة في محركات السيارات : ان الاحتراق الداخلي في محرك البنزين تبدأ
بحركة المكبس داخل اسطوانة المحرك وتمثل دورة كاملة فبعدها يدخل خليط بخار الوقود
والهواء الى الاسطوانة يدفعه المكبس الى الاعلى لضغطه وعند ضغط هذا البخار يسخن

(كما يحصل لمنفاخ الدراجة الهوائية عند نفخ الاطار) وعندما يتم انضغاط هذا الخليط وترتفع درجة حرارته الى درجة الاتقاد فسوف يحترق الخليط ذاتيا قبل قدح الشرارة من قبل شمعة القدح واذا حصل ذلك داخل حجرة الاسطوانة اثناء حركة المكبس الى الاعلى وقبل وصول المكبس الى اعلى نقطة فان القوة الدافعة الناتجة من انفجار هذا الخليط قبل الاوان ستؤدي الى حدوث الفرقعة وسوف تدفع المكبس الى الاسفل قبل وصوله الى اعلى نقطة اي انها ستدفع المكبس ضد حركته الاعتيادية وتحاول ان تدير محور التدوير عكس اتجاه حركته وهذه الظاهرة هي التي تسمى ظاهرة الفرقعة لان صوتها يشبه الفرقعة .

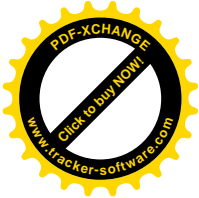
مما تم شرحه اعلاه يظهر لنا بوضوح ان ظاهرة الفرقعة مضرة بالمحرك وتقلل من كفاءة الاحتراق ويجب تجنبها لانها تدفع بالمكبس ضد حركته الاعتيادية وتؤدي الى تداخل في الاجزاء الميكانيكية للسيارة.

وقد وجد الباحثون ان الانواع المختلفة من مكونات البنزين تعطي نتائج مختلفة في ما يخص كفاءة الاحتراق وحدثت ظاهرة الاحتراق قبل الاوان من عمرها ولوضع مقياس لحصول ظاهرة الفرقعة لكل نوع من الهيدروكربونات وقد تم اعطاء مركبات الايسواوكتان iso.octan والهيبتان الاعتيادي (100 للاول وصفر للثاني) فالاول يعطي افضل نتيجة لاحتراق الوقود في المحرك بينما الثاني يحدث معه اعلى ظاهرة فرقعة في المحرك وباستعمال محرك لفحص ظاهرة الفرقعة فان اي مركب من المركبات التي توجد في خليط البنزين يمكن ان تقارن مع نسب معينة من خليط الايسواوكتان والهيبتان الاعتيادي وبذلك يكون العدد الاوكتاني لاي مركب مايقابله من نسبة مئوية للايسواوكتان وهيبتان اعتيادي.

وقد استعملت مواد مضافة للفرقة واشهرها مركبات الرصاص العضوية (رابع الكيلات الرصاص) الا ان هذه المواد قد تم تحريمها لتسببها بتلوث البيئة . وقد أستبدلت بمواد اخرى غير مشتقات الرصاص بالكازولين الغير مرصوص(الخالي من الرصاص) ومن المواد المستخدمة لذلك المركبات الهيدروكربونية الحاوية على الاوكسجين او زيادة نسبة النفثينات في مزيج الكازولين .

العدد السيتاني : هو مصطلح يستخدم للتعبير عن الجودة الاحتراقية لوقود الديزل حيث يمثل هذا العدد النسبة الجمعية للسيتان (Cetane) $C_{16}H_{34}$ التي يجب مزجها مع الفا-مثيل نفتالين في محرك قياسي ويجب ان لا يقل عن 50% ليكون مناسباً للاحتراق . أن محركات الديزل تكون مشابهة جداً لمحركات البنزين ولكن الفرق الاساس بينهما ان محرك الديزل لا يحتوي على شمعات الاحتراق وطريقة عمل المحرك تعتمد على احتراق الوقود داخل الاسطوانة ذاتياً دون الحاجة الى شرارة ، على العكس ما كنا نتفادى حصوله في محرك البنزين . تعتمد السيطرة على الاحتراق الذاتي بشكل دقيق على توقيت هذا الاحتراق . فعلى عكس محرك البنزين لا يتم خلط الهواء مع الوقود قبل ادخاله الى اسطوانة المحرك ، بل يدخل الهواء فقط ويسخن اكثر واكثر نتيجة وجود الشوط الصاعد . وعندما يصل المكبس الى نقطة في حركته يتم حقن الوقود الى داخل الاسطوانة ، وعندما يختلط الوقود بالهواء الساخن جدا يشتعل ويؤدي الاحتراق الى الحصول على قوة الدفع اللازمة للمكبس والتي تنتج عنها الطاقة الحركية .

وتحصل عدة اطوار مميزة عند حقن الوقود الى داخل الاسطوانة ، فأولاً يكون حقن الوقود بشكل سائل . وقد يدخل جزء من الوقود الذي يكون في المقدمة بشكل رذاذ لكي ينتشر الى جميع أجزاء الاسطوانة وعندما يلتقي هذا الوقود الرذاذي بالهواء الحار يتبخر وترتفع درجة حرارته حتى تصل الى درجة حرارة الاتقاد (درجة الاشتعال الذاتي) ويبدأ الطور الثاني عندما تصل الى الاحتراق وينتشر الى باقي السائل والبخار الموجودين داخل حجرة الاحتراق وهنا تحصل قوة الدفع الاولى وفي الطور الثالث وعندما يدخل باقي الوقود الى داخل الاسطوانة يشتعل ايضا مؤدياً الى زيادة القوة الدافعة على المكبس ، أن هذه الطوار



او المراحل الثلاث تحدث في عملية الاحتراق ودفع المكبس تحصل جميعها في وقت لا يزيد على واحد من الف من الثانية (0,001 ثانية) ان جهاز حقن الوقود في محركات الديزل يكون دقيق التصميم والصنع وأدق بكثير من أجهزة محركات البنزين وبسبب ضخ الوقود الى اعلى الاسطوانة عندما يكون المكبس في أعلى نقطة يتم ضخ الوقود بضغط عالي جدا وبحدود 150-500 ضغط جوي .

((الفصل الثاني))

معالجة النفط الخام وأعداده للتكرير

يصاحب البترول أثناء استخراجه من البئر النفطي غازات وأملاح ومياه وشوائب ميكانيكية (رمال وطين) لذا يجب فصل هذه الأشياء جزئيا في الحقل وكلها بعد ذلك في وحدات التكرير ومن أهم المعالجات التي تجري على النفط الخام ما يلي :

1- طرد الغازات وتثبيت البترول في الحقول :

ان الغاز الذي يصاحب البترول أثناء استخراجه من البئر يجب فصله عن البترول ويتم هذا الفصل في حقول البترول في أجهزة خاصة تسمى (مصائد) وذلك بواسطة خفض سرعة جريان مزيج البترول والغاز . وللمحافظة على محتوى البترول من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة والتي قد تتبخر أثناء تخزينها لذلك يجب تثبيت البترول في الحقول من خلال إمراره خلال مكثف فاصل للغاز gas separator حيث يفصل الغاز وينقل إلى وحدات تنقية الغاز بينما يوجه البترول المثبت إلى مصانع التكرير .

2- نزع الماء والأملاح من البترول :

ان الماء والشوائب الميكانيكية (الأملاح والرمل والطين) تصاحب البترول دائما أثناء استخراجه ويفصل الماء من البترول في بعض الأحوال بسهولة نسبية ولكنه يكون مستحلبات ثابتة مع البترول في البعض الآخر . ويجب أن يخضع البترول الذي يكون بشكل مستحلب لمعالجة خاصة معقدة نسبيا للتخلص من الماء والشوائب الميكانيكية .

ويؤدي بقاء الشوائب الميكانيكية في المتبقيات البترولية بعد التقطير إلى خفض جودة هذه المتبقيات . ومن الأملاح الموجودة في المستحلبات البترولية هي أملاح المغنسيوم والصوديوم وعلى شكل كلوريدات (NaCl , MgCl_2) وعند تحلل هذه الأملاح مائيا ينتج حامض HCL والذي يؤدي إلى تآكل المعدات والأجهزة .

3- المستحلبات البترولية :

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

في النوع الأول يوجد الماء في البترول بشكل قطرات متناهية الصغر وبكميات صغيرة جدا أما النوع الثاني يكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء. والمستحلبات تتكون عادة بطريقة يمكن تلخيصها كالآتي : عند دمج سائلين لا يختلط بعضهما ببعض وأحدهما شتت في الآخر على صورة جسيمات صغيرة جدا. يجب توفر مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى هذه المادة (عامل استحلاب) أو مثبت المستحلب . وتعد المواد الراتنجية الإسفلتية والأحماض النفطية الموجودة في البترول مركبات طبيعية وعوامل مستحلبة هيدروفوبية (كارهة للماء) أما الصوابين الصوديومية والبوتاسيومية التي تتكون من تفاعل الحوامض النفطية الموجودة في البترول مع أملاح المعادن الذائبة في ماء الحفر فهي عوامل مستحلبة هيدروفيلية . وتتمتع نفثينات Ca, Al, Fe, Mg بخواص هيدروفوبية ويمكن إزالة حالة الاستحلاب بالطرق الآتية :

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

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

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

ث- الطرق الكيميائية الحرارية : حيث تجري عملية تسخين المستحلب

بعد إضافة مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية وتتم عملية التخلص من المستحلب بهذه الطريقة بنجاح . ويجب أن تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل توضع فيه للتخلص من الغشاء الواقي لقطرات الماء .

ج- الطرق الكهربائية : حيث يستخدم مجال كهربائي ذو جهد عالي فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه إلى الألكترودات وتطبق حاليا على نطاق واسع لنزع الماء والأملاح من البترول

4- إزالة الأملاح : تؤدي عملية إزالة الاستحلاب من النفط الخام في الحقول إلى

تخلصه من معظم الماء والشوائب الميكانيكية الا انه يبقى محتويا على الأملاح في حالة معلقة وأهمها كلوريدات الصوديوم والكالسيوم والمغنيسيوم وغيرها ولكي يمكن أن تتم عملية التكرير يجب أن لا تزيد نسبة الأملاح عن 50 ملغم/لتر وأقل من ذلك .تشبه عملية نزع الأملاح عملية إزالة الاستحلاب إلا انه في عملية نزع الأملاح يحطم المستحلب الاصطناعي الذي يتكون من البترول وماء غسيله ويتم نزع الأملاح من البترول في مصانع التكرير عن طريق غسل البترول بالماء العذب ثم نزع الماء من البترول حيث يعالج البترول المحتوي على نسبة كبيرة من الأملاح بواسطة 10-15 % من الماء مرتين أو ثلاث مرات .

5- عمليات تكرير البترول : والمقصود بالتكرير تجزئة الزيت الخام الى مكوناته

الأساسية وتحويلها إلى منتجات نهائية صالحة للاستخدام والتي تمثل على منتجات غازية وسائل وصلبة وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي :

1. العمليات الفيزيائية (الفصل) (Separation)

2. العمليات الكيميائية (التحويل) (Conversion)

3. المعالجة أو التنقية (Treatment)

أولاً: العمليات الفيزيائية (الفصل Separation)

عمليات الفصل الأكثر شيوعاً هي

التقطير : وتعتمد على اختلاف درجات الغليان لمكونات النفط وخاصة ذات درجات الغليان الواطئة بواسطة الغليان والتكثيف .

الاستخلاص بالمذيبات : حيث تستخدم مذيبات معينة لفصل مكونات النفط الخام عن بعضها البعض .

أ- التقطير : يتم التقطير بواسطة أجهزة التقطير وهي أنواع :

1- أجهزة التقطير التجزيئي : في أجهزة التقطير الابتدائي تتم عمليتا التبخير والتكثيف في أبراج التجزئة تحت ضغط مساوي للضغط الجوي وتعطينا هذه الأجهزة ستة منتجات رئيسية هي : غاز البيوتان (البيوتا غاز) والكازولين والكيروسين اوزيت الغاز (الديزل) .

2- التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل : يستخدم هذا النوع من التقطير للحصول على المنتجات بدرجات غليان واطئة وذلك لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص أما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عبارة عن زيت غاز ثقيل وزيتو التزيبب والإسفلت والمشتقات الثقيلة التي تستخدم كمواد أولية لعمليات الحل الحراري .

3- التقطير الايزوتروبي : يستخدم لفصل المشتقات المتقاربة جدا في درجات الغليان حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفات معينة مثل أ- إلا يتفاعل مع المزيج ب- ذو انتقائية عالية أي يمتزج مع أحد المركبين فقط دون الآخر ج- يمكن استرجاعه بسهولة وإعادة استعماله د- مركب عضوي و- أن يكون مستقر حرارياً.

مثال على ذلك هو فصل البنزين (درجة غليانه 80م) عن السايكلوهكسان (درجة غليانه 81م) ويمكن استخدام الكحول المثيلي يفصل المزيج أعلاه بهذه الطريقة حيث تكون درجة غليان سايكلوهكسان- كحول (54.4م) بينما تكون درجة غليان بنزين-

كحول(58.3م)وبإضافة الماء لكل مزيج على حده يمكن فصل الطبقة العضوية على الطبقة المائية للحصول على كل من البنزين والسايكلو هكسان بصورة نقية .

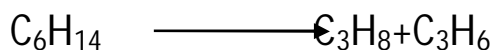
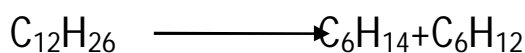
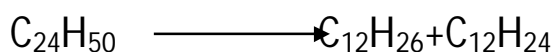
4- التقطير الاستخلاصي : يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان المذيب المستخدم أعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايريه قليلة فمثلا لفصل البنزين عن التلويين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه أعلى من المزيج وتطايره واطئه .

ب- الاستخلاص بالمذيبات : يتف فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل مشتق وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها أي تركيبها الكيميائي أما في عملية الاستخلاص بالمذيبات حسب التركيب الكيميائي للجزيئات مثل بارافينات أروماتية اونفتينات فمثلا يتم تنقية الكيوسين من المركبات الهيدروكربونية الاروماتية لان وجودها يجعل الكيوسين يحترق بدخان وروائح غير مرغوب بها في حين يفضل وجود المركبات الاروماتية الهيدروكربونية في الكازولين لانها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفة الاحتراقية للكازولين .

2- العمليات الكيميائية (التحويل conversion) : العمليات الكيميائية هي عمليات تحويلية وتجري تحت تأثير الحرارة والضغط أو بالعوامل المساعدة والغرض منها زيادة كمية المشتقات النفطية المطلوبة أو الكثيرة الاستخدام مثل وقود السيارات وتحسين نوعيته وتشمل هذه العمليات التحويلية ما يأتي :

أ. التكسير الحراري thermal cracking :تعتبر من الطرق القديمة حيث استخدمت لأول مرة عام 1913 لإنتاج المشتقات المطلوبة بصورة تجارية وتتخلص بتعريض أجزاء معينة من الزيت الخام (زيت الغاز الثقيل) الى درجات حرارة عالية وتحت ضغوط مرتفعة وبدون وجود عامل مساعد حيث تحدث عملية تكسر الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات أصغر وبذلك يمكن الحصول على منتجات خفيفة من الخامات الثقيلة والمثال أدناه يوضح عملية تكسير بارافين ذو وزن جزيئي عالي إلى بارافينات

بأوزان جزيئية واطئة ومنها تتكون الاوليفينات (يجري التفاعل سريعا وبميكانيكية الجذور الحرة)



ب- عمليات التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازي) : استخدمت هذه الطريقة لأول مرة تجاريا عام 1936. فهذه الطريقة تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضلة على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقا فبواسطة هذه الطريقة نحصل على بنزين ذو نوعية أفضل وبدون الحاجة إلى ضغط عالي حيث يستخدم عامل مساعد مناسب والذي يكون دوره فقط تسريع التفاعل من دون الاشتراك فيه هناك نوعان من التكسير بالعامل المساعد الأولي يستخدم فيها العامل المساعد فقط أما الثانية فيستخدم العامل المساعد بوجود الهيدروجين وتسمى الأولى بالتكسير الحراري الغازي أما الثانية فتسمى التكسير الهيدروجيني hydro cracking حيث تستخدم هذه الطريقة لهدرجة المركبات الغير مشبعة وكذلك تحويل المركبات على كبريت و نيتروجين إلى مركبات مفيدة وطرد غازات H_2S والأمونيا . وأهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطريقة هو نوع من الومينا سيليكات المخلفة (الزولايت) المكون من 12% الومينا و 88% سليكا وهناك ثلاث أنواع من العوامل المساعدة وهي :

العامل المساعد الثابت : حيث يوضع العامل المساعد على شكل رفوف في عمود التجزئة إلا أن تنتهي فعاليته حيث يفقد فعاليته بمرور الزمن فيغطي العامل المساعد بطبقة الكربون (الفحم النفطي أو فحم الكوك) وللتخلص من الفحم يمرر تيار من الهواء الحار فيتحول إلى غاز ثنائي أوكسيد الكربون وبذلك يتم تنشيط العامل المساعد .

العامل المساعد المتحرك : ويكون العامل المساعد على شكل كرات تسقط إلى داخل المفاعل وللتخلص منه يسحب إلى الأسفل ويسقط عامل مساعد آخر .

العامل المساعد المسال: وهو النوع الأكثر شيوعا واستعمالا فيها كون العامل المساعد المستخدم مسحوقا دقيقا يشبه السائل عند تعرضه لتيار هواء ويفقد العامل المساعد تأثيره بسبب تراكم الفحم عليه وتسمى هذه الظاهرة تسمح العامل المساعد ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وإمرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة أخرى .

واستخدام العامل المساعد في عمليات التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل ولكن لتحسين خواص المنتج أيضا ويقلل من تكوين الهيدروكربونات عديمة الفائدة وتكوين بنزين ذو جودة عالية من خلال تكوين بارفينات متفرعة ومركبات أروماتية لتحسين العدد الاوكتاني .

من المواد الأولية المستخدمة في هذا التفاعل زيت الغاز وبعض الأجزاء الثقيلة المختلفة من عمليات التقطير الأولية للبترول خام إن الكازولين الناتج يحتوي على تراكيب بنسبة عالية من الايزوبارافينات النافثينات والمركبات الاروماتية البسيطة . وبالتالي يكون له عدد اوكتاني عالي مقارنة مع نواتج التكسير الحراري التي تشتمل بشكل أساسي على الاوليفينات .

مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير الحراري بالعامل المساعد (الغازي)

التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
1. يتم التكسير باستخدام الحرارة العالية بدون عامل مساعد	1. يتم التكسير باستخدام الحرارة المنخفضة بوجود عامل مساعد
2. يتم في الطور السائل والطور الغازي	2. يتم في الطور السائل فقط
3. لا يستخدم على نطاق إنتاجي كبير لأنه	3. يستخدم على نطاق إنتاجي كبير

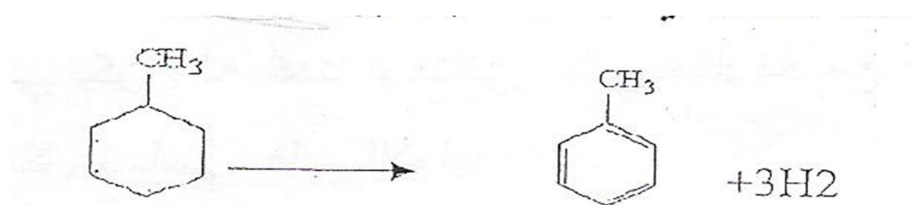
	يحتاج إلى معدات مكلفة
4. البنزين الناتج يحتوي على كمية أقل من الكوك	4. البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك
5. تستخدم ضغوط منخفضة	5. تستخدم ضغوط عالية

ج) عملية التحول التركيبي الحفازي (التهذيب ، إعادة التشكيل)

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير الخام والنافثا الثقيلة التي تحتوي على نسبة عالية من النافثينات وبالتالي الحصول على نواتج ذات عدد اوكتان أكثر من (90) وبذلك يمكن الاستغناء عن إضافة رابع أثيلات الرصاص المسببة للتلوث البيئي .

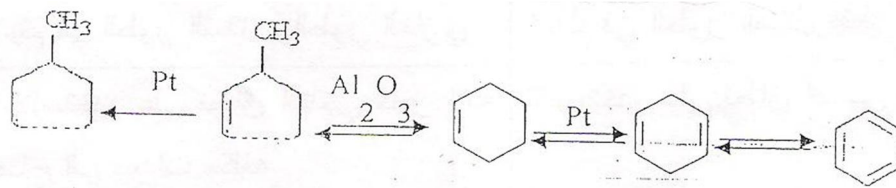
تجري هذه العملية بتفاعل المواد الأولية في حالتها التجارية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والازالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الامونيا حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والازالة الهيدروجينية ، أما الحامضي فهو الألومينا والمسبب لعملية التحول الأيزوميري ، ان المادة الأولية للعملية تعاني من التفاعلات الرئيسية التالية :-

1. ازالة الهيدروجين للنافثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين

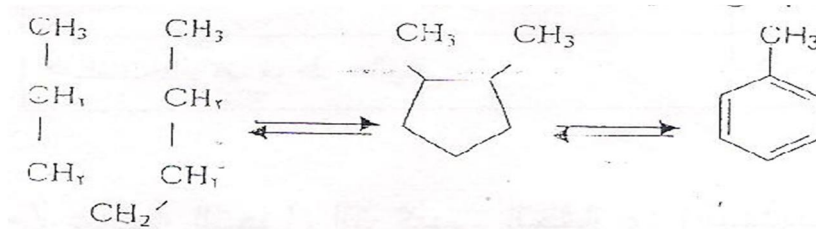


2. تفاعلات أيزوميرية للألكانات الحلقية : حيث تشتمل الخطوط الأولى من التفاعل على

أزالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل أزالة هيدروجين لتكوين المركب الأروماتي المقابل



3. تحويل البارافينات الى مركبات أروماتية : حيث تتحول البارافينات المناسبة بواسطة التفاعل الأيزوميري الى حلقة سايكلوبنتان بتأثير الألومينا



من الملاحظ بأن الخطوة الأخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات إزالة هيدروجين ، تفاعل أيزوميري وأخيرا إزالة هيدروجين كما في التفاعل السابق . يقتصر التفاعل فقط على C_5, C_6 اذ ان عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطنا .

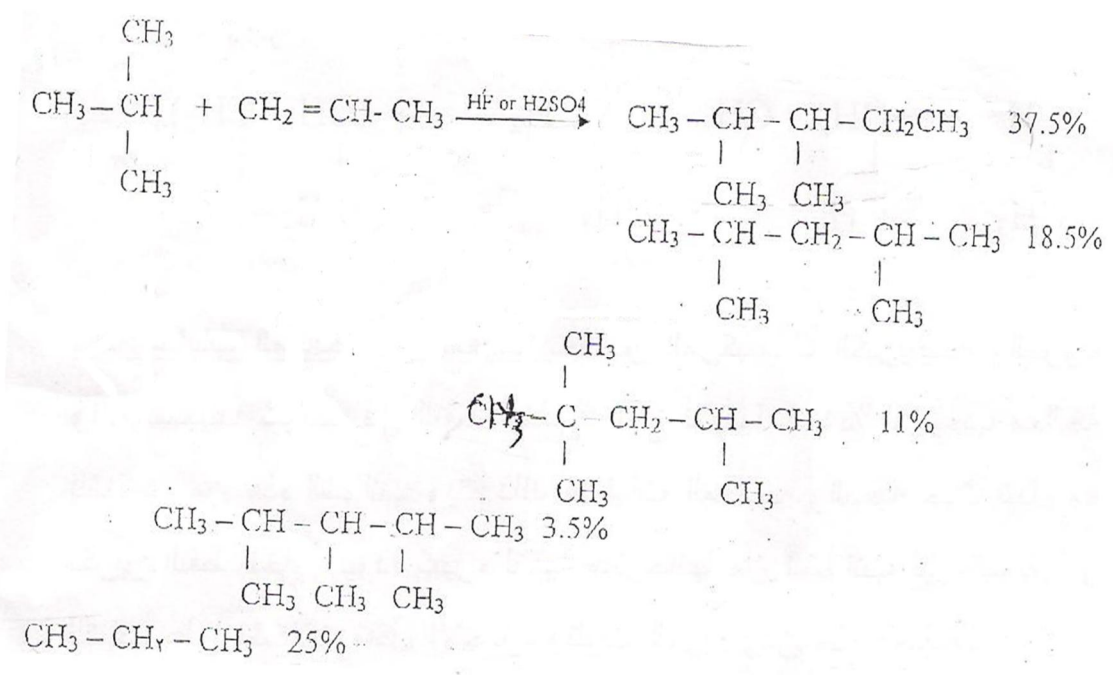
ان إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضروريا لمنع تكون المادة الكربونية ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته ، كما وأن جزء من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه الى المفاعل لغرض السيطرة على سرعة التفاعل ونسبة إزالة الهيدروجين .

ان الكازولين الناتج يكون ذا عدد أوكتان عالي وبذلك يستغنى عن استخدام رابع أثلالات الرصاص احدى مسببات التلوث البيئي ويسمى بالكازولين الغير مرصوص .

(د) عملية الأكللة الحفازية

وهي تشتمل على انتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد أوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية مثل عمليات التكسير الحراري الحفازي ، في هذه العملية تتم

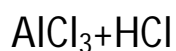
اضافة مركب بارافيني الى آخر أوليفيني بوجود عامل مساعد ، وبالتحديد تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أوليفيني



من الملاحظ بأن الناتج يحتوي على نسبة عالية نسبيا من الأيزوبارافينات التي يكون لها عدد أوكتاني مرتفع ، وهو يساوي 90 لهذا المزيج .

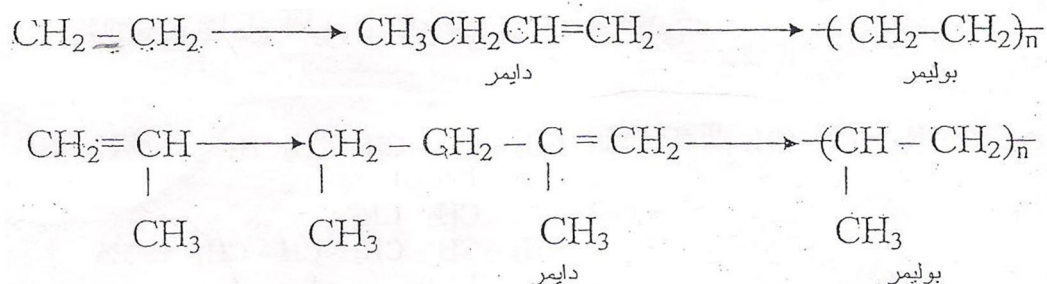
هـ) عمليات التحول الأيزوميري الحفازي

لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الاعتيادي الى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الألكلة ، علما بأن المركبات الأعلى من البيوتان الاعتيادي تعطي نواتج ثانوية غير مرغوب فيها مثل القطران ، يتم استخدام كلوريد الألمنيوم المنشط بواسطة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد



و) عمليات البرملة الحفازية

تستخدم هذه العملية في الصناعة البزولية لتحضير بعض مكونات الكازولين .



ثالثا: عمليات المعالجة والتنقية: تعتبر المركبات الكبريتية والنيتروجينية والأوكسجينية

شوائب في النفط الخام قد تبلغ نسبتها 1-4% لذا يجب معالجة الخام للتخلص من هذه الشوائب ويتم ذلك بعمليات المعالجة والتنقية حيث تبذل معامل تكرير النفط الخام جهودا كبيرة لتنقية منتجاتها من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلة تآكل الأجهزة وتلوث الهواء ومن هذه العمليات :

1. ازالة غاز كبريتيد الهيدروجين: وهو غاز غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهة وسهولة تحوله الى كبريت مما يسبب تآكلا في الآلات والمعدات وهناك طريقتان لازالة هذا الغاز وحسب نسبته :

أ. عندما تكون النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا كاوية

