المحاضرة الثانية

التركيب الكيميائي للنفط الخام: يقسم النفط الخام الى قسمين رئيسيين هما:

1- المركبات الهيدروكاربونية

2- المركبات غير الهيدروكاربونية **أولاً: المركبات**

الهيدروكاربونية وتقسم الى:

أ- الهيدروكاربونات البارافينية) الالكانات(: ان الالكانات الداخلة في تركيب النفط الخام تكون عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة الاعتيادية وتكون الالكانات مستقيمة السلسلة أو متفرعة.

ويمكن تلخيص الصفات الفيزياوية لهذه السلسلة كما يلي:

عدد ذرات الكاربون	الحالة
C1-C4	غازات
C5-C15	سوائل
C16 فما فوق	مواد صلبة

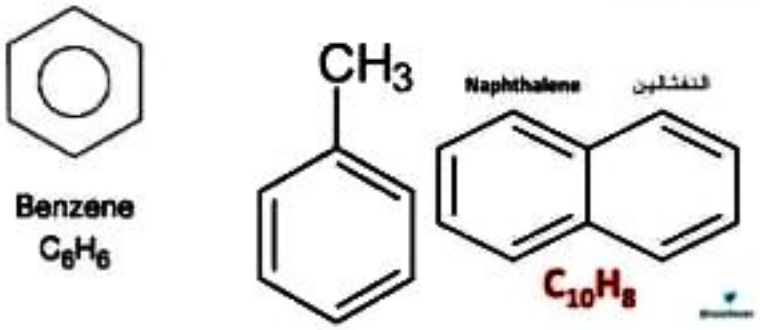
والمركبات الاربعة الاولى هي الميثان، الايثان، البروبان والبيوتان والتي تشكل التركيب الاساسي للغازات الطبيعية المصاحبة للنفط الخام. أما المواد التي تحتوي على ذرات كاربون من) 5-15(فانها تكون مواد سائلة مثل البنتان، الهكسان والاوكتان..... الخ، بينما تكون المركبات التي تحتوي على اكثر من من) 15(ذرة كاربون فانها تشكل المواد الصلبة والتي تسمى) الشموع البارافينية.(

يفضل استخدام البرافينات المتفرعة وذلك بسبب زيادة العدد الاوكتاني وزيادة الكثافة) كثافة البترول(مثل الهبتان مستقيم السلسلة حيث يكون العدد الاوكتاني له صفر وعند اضافة مجموعة المثيل له يصبح متفرع ويسمى آيزو- اوكتان والذي يكون العدد الاوكتاني له 100 ولذلك تفضل البرافينات المتفرعة.

ب- الهيدروكاربونات النفثينية) الالكانات الحلقية:(هي هيدروكاربونات حلقية مشبعة صيغتها العامة) C_nH_{2n}(وهي اكثر الهيدروكاربونات المكونة للنفط الخام. توجد في مشتقات النفط ذات درجات الغليان المنخفضة ومن اهمها البنتان الحلقي والهكسان الحلقي .

أما نفثينات المشتقات البترولية عالية الغليان فيكون تركيبها متعدد الحلقات اي يحتوي على عدة حلقات ذات سلاسل برافينية.

ج- الهيدروكاربونات الاروماتية: وتشمل البنزين ومشتقاته مثل التولوين بالاضافة الى النفثالين ومشتقاته وتدخل في تركيب جميع مشتقات البترول وصيغتها العامة (C_nH_{2n-6}).



يحتوي الكازولين) وقود السيارات (على البنزين والتولوين أما الكيروسين فيحتوي على هيدروكاربونات أروماتية أحادية الحلقة كما قد يحتوي على مشتقات ثنائي الفنيل والمشتقات ذات درجة الغليان العالية التي تحتوي في تركيبها على مشتقات البنزين ذات السلسلة الاليفاتية الطويلة والقصيرة.

المشتقات البترولية عالية الغليان تحتوي على هيدروكاربونات اروماتية بنسبة اعلى من المشتقات منخفضة الغليان. ان الكازولين يمكن ان يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكاربونات النفثينية ويكون محتواه الاروماتي قليل ، وبالعكس من ذلك فان المشتقات البارافينية تحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكاربونات الاروماتية ولقد اكتشف ان المشتقات البترولية الزيتية ذات درجة الغليان العالية تحتوي على حلقات اروماتية ونفثينية في الوقت نفسه.

د- الهيدروكاربونات الاولفينية: هي مركبات هيدروكاربونية حاوية على أواصر مزدوجة وتكون نسبتها قليلة جد أ في النفط الخام ومشتقاته. وتكون فعالة جداً بسبب الاصرة المزدوجة ولكن نسبتها قليلة.

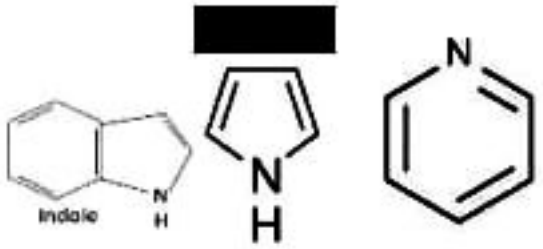
ثانياً: المركبات غير الهيدروكاربونية:

أ- المركبات الكبريتية: توجد مركبات الكبريت في جميع أنواع البترول اما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها الى 7% وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد. لذلك يعد البترول الحاوي على نسبة 0.5% كبريت منخفض الكبريت وذو جودة عالية. من المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام كبريتيد الهيدروجين (H_2S) ، المركبتانات

)R-SH(، الكبريتيدات) R-SR(، ثنائي الكبريتيدات) R-S-S-R(والكبريتيدات الحلقية مثل الثايوفين. ويوجد الكبريت في معظم المشتقات البترولية وكلما زادت درجة غليان المشتق النفطي زادت نسبة وجود الكبريت.

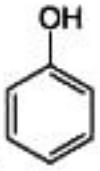
ب- المركبات النتروجينية: تشكل هذه المركبات نسبة قليلة من مكونات البترول) 03.0- 3.0% (، مع زيادة الوزن النوعي للبترول تزداد نسبة وجود هذه المواد. ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي وتتركز هذه المركبات في المتبقي بعد التقطير الاولي مثل:

البيريدين، الاندول، البيرول



ج- المركبات الاوكسجينية: لاتزيد نسبة هذه المركبات في البترول على) 1%(وتنتمي الى الحوامض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الاسفلتية الراتنجية .والحوامض النفثينية هي مركبات حلقية تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل مثل الحوامض العضوية والفينولات والاسترات والكحولات والراتنجات.

R-COOH)حوامض عضوية(، R-OH)كحول(، R-COOR)استرات(



)فينول(

د- المركبات اللاعضوية: ان البترول بعد حرقه يحتوي على عناصر لاعضوية اخرى غير الكبريت والنتروجين وتشمل هذه العناصر الفناديوم) V(، الفوسفور) P(، البوتاسيوم) K(، النيكل) Ni(واليود) I(وغيرها كما يحتوي البترول على كلوريد الصوديوم وبنسبة لا تزيد عن) 7.0%(وهو مادة غير مرغوب فيها لانها عند تحللها ينتج حامض HCl الذي يسبب التآكل في المعدات والمكائن في مصافي النفط.

ه- المواد الاسفلتية والراتنجية : وهي مركبات متعددة الحلقات ذات وزن جزيئي عالي جداً وتكون متعادلة وتحتوي على الكبريت والاوكسجين وتتركز في المتبقي من التقطير. ويتسبب وجودها باعطاء البترول لوناً غامقاً ويساعد وجودها في الوقود على تكوين فحم الكوك والقشور في اسطوانات المحرك) محرك السيارات(.

وتنقسم هذه المواد الى قسمين:

1- راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف

2- الاسفلتينات وهي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكاربوكسيلية. لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكاربون.

تصنيف النفط الخام : يصنف النفط الخام اعتماداً على التركيب الهيدروكاربوني له الى ثلاثة أنواع:

1- بترول برافيني الاصل: يتالف هذا النوع من هيدروكاربونات برافينية ويحتوي على شمع البرافين وهو خالي او يحتوي على نسبة قليلة من المواد الاسفلتية .يعطي هذا النوع من البترول كميات جيدة من شمع البرافين وزيوت التزييت ذات الجودة العالية.

2- بترول نفثيني او اسفلتي الاصل: يتالف هذا النوع بصورة رئيسية من النفثينات ويحتوي على كمية قليلة من شمع البرافين او يكون خالياً منه، الا انه يحتوي على نسبة عالية من المواد الاسفلتية. يعطي زيوت تزييت ذات لزوجة اكثر تأثراً بالحرارة من زيوت التزييت المنتجة من البترول البرافيني، ولكن يمكن تحسين زيوت التزييت هذه وجعلها مماثلة لتلك الناتجة من انواع النفط البارافيني بعمليات تكرير خاصة.

3- بترول مختلط الاصل: يحتوي هذا النوع من البترول على نسب متساوية من البرافينات والنفثينات بالاضافة على احتوائه على هيدروكاربونات اروماتية بنسب قليلة.

ومن الجدير بالذكر ان هناك تداخلاً بين هذه الاصناف من انواع النفط الخام ولكن الغالبية العظمى من انواع النفط الطبيعية هي من نوع البترول المختلط الاصل.

معالجة النفط الخام الاولية واعداده للتكرير:

1-التخلص من ملح الطعام والكلوريدات لانهما يتفاعلان مع الماء تحت الضغط العالي ودرجة الحرارة العالية في باطن الارض ليعطيان حامض الهيدروكلوريك HCl والذي يسبب تآكل الانابيب.

2-التخلص من الرمل والطين لانهما يسببان انسداد انابيب وصفائح التقطير وشبكات نقل النفط الخام.

3- التخلص من الماء والاملاح اللاعضوية حيث ان وجود هذه الاملاح تؤدي الى تسمم العامل المساعد المستخدم في عمليات الحل الحراري للبترول واعادة التركيب.

ومن اهم المعالجات التي تجري على النفط الخام مايلي:

1- طرد الغازات وتثبيت البترول في الحقول: ان الغاز المصاحب للبترول اثناء استخراجه من البئر يجب فصله عن البترول، ويتم هذا الفصل في حقول البترول في اجهزة خاصة تسمى) المصائد (وذلك بخفض سرعة جريان مزيج البترول- الغاز. وللمحافظة على محتوى البترول من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة والتي قد تتبخر اثناء تخزينها لذلك يجب تثبيت البترول في الحقول من خلال امراره خلال مكثف فاصل الغاز حيث يفصل الغاز وينقل الى وحدات تنقية الغاز بينما يوجه البترول المثبت الى مصانع التكرير.

2- نزع الماء والاملاح من البترول: ان الماء والاملاح والرمل والطين تصاحب البترول دائماً اثناء استخراجه ويفصل الماء من البترول في بعض الاحوال بسهولة نسبية ولكنه يكون مستحلبات ثابتة مع البترول.

- المستحلب: هو دمج سائلين لكنه لا يختلط بعضهما ببعض واحدهما يتشتت في الاخر على صورة جسيمات صغيرة جداً.

يجب ان يخضع البترول الذي يكون بشكل مستحلب لمعالجة خاصة معقدة نسبياً للتخلص من الماء والطين والرمل والاملاح. ثم بعد ذلك عند اجراء عملية التقطير فان جودة الشوائب من املاح وطين ورمل سوف تنخفض.ومن الاملاح الموجودة في المستحلبات البترولية هي املاح المغنيسيوم والصوديوم وعلى شكل كلوريدات) $MgCl_2$,NaCl (.

3- المستحلبات البترولية: هناك نوعان من المستحلبات البترولية هما

أ-) الماء في البترول(ويسمى Hydrophobic)كاره للماء(وهو الاكثر شيوعاً ويوجد الماء في البترول بشكل قطرات متناهية في الصغر وبكميات

كبيرة جدا، ومن الامثلة المواد الراتنجية والاحماض النفثية الموجودة في البترول، ونفثينات Al,Fe,Mg,Ca.

ب-) البترول في الماء(ويسمى Hydrphilic) محب للماء(ويكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء. ومن الامثلة الصوابين الصوديومية والبوتاسيومية التي تتكون من تفاعل الحوامض النفثية الموجودة في البترول مع املاح المعادن الذائبة في ماء الحفر.

والمستحلبات تتكون عادة بطريقة يمكن تلخيصها كالاتي : عند دمج سائلين لا يختلط مع بعضهما البعض واحدهما يتشتت في الاخر على صورة جسيمات صغيرة جداً، يجب توفر مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى) عامل استحلاب او مثبت المستحلب.(

ويمكن ازالة حالة الاستحلاب بالطرق الاتية:

1- الطرق الميكانيكية: وتتم بالطرد المركزي او الترشيح ويكون استخدام هذه الطريقة محدوداً.

2- الطرق الحرارية: في هذه الطريقة يتم تسخين المستحلب وخلال عملية التسخين تتمدد الطبقة المثبتة للمستحلب وتتكسر وبالتالي تتجمع قطرات الماء وتندمج مع بعضها. تستخدم هذه الطريقة لمعالجة المستحلبات غير الثابتة فقط من خلال تسخين البترول وترويقه في الخزانات، وتؤدي هذه الطريقة الى فقدان كمية كبيرة من قطرات البترول الخفيفة في حالة الاحكام غير الكافي.

3- الطرق الكيميائية: وذلك باستخدام مواد كيمياوية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة الثمن وذات فعالية كافية.

4- الطرق الكيميائية الحرارية: حيث تجري عملية تسخين المستحلب بعد اضافة مواد كيمياوية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة الثمن وذات فعالية جيدة وبهذا تتم عملية التخلص من المستحلب بنجاح. يجب ان تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل الذي توضع فيه للتخلص من الغشاء الواقي لقطرات الماء.

5- الطرق الكهربائية: حيث يستخدم مجال كهربائي ذو جهد عالي فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه الى الالكترودات وتنطبق هذه الطريقة حالياً على نطاق واسع لنزع الماء والاملاح من النفط الخام.

4- تكرير البترول: وهو تجزئة النفط الخام الى مكوناته الاساسية وتحويلها الى منتجات نهائية صالحة للاستخدام والتي تمثل منتجات غازية وسائلة وصلبة وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي:

أ- العمليات الفيزيائية) الفصل (separation ب-

العمليات الكيميائية) التحويل (conversion ج-

المعالجة او التنقية treatment