Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Anbar

College Applied science\hit

Department Applied Chemistry

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الانبار

كلية العلوم التطبيقية / هيت

قسم الكيمياء التطبيقية

# المادة

# كيمياء البترول

المرحلة الرابعة

المحاضرة الثانية

اعداد:

م.م حنان الطيف ياسين

❖ **تصنيف البترول Classification of petroleum**

يصنف النفط الخام من قبل المصافي نسبة الى اساسه وعلى النحو الاتي:

أ- **النفط الخام ذو الاساس البارافيني:** يكون هذا الصنف عادة غنيا بالمواد الشمعية Waxes وزيوت التشحيم Lubricating grease ويحتوي على كميات قليلة من النفثينات والاسفلت وتكون نسبة مركبات الاوكسجين والكبريت والنتروجين فيه قليلة ايضا.

ب- **النفط الخام ذو الاساس الاسفلتي Asphalt base crudes** يحتوي هذا الصنف على نسبة عالية من المواد القيرية والاسفلتية وزيوت الوقود الثقيلة.

ج- **النفط الخام ذو الاساس المختلط Mixed base crudes** خصائص هذا الصنف من النفط الخام تتوسط تلك الخاصة بالنفط البرافيني والنفط الاسفلتي الاساس.

د- **النفط الخام ذو الاساس الاروماتي Aromatic base crudes:** يحتوي هذا النوع من البترول على كميات كبيرة نسبيا من المركبات الاروماتية ذات الاوزان الجزيئية الواطئة والنفثينات وكميات قليلة من الاسفلت وزيوت التشحيم.

يوضح الجدول ادناه بعض المكونات الاساسية للبترول ومدى غليانها

| **المشتق النفطي** | **مدى غليانه** °F |
|---|---|
| *المقطرات الخفيفة* | |
| الكازولين الطبيعي | 180-30 |
| الكازولين | 380-80 |
| النفثا | 450-200 |
| وقود النفاثات | 450-180 |
| الكيروسين | 550-350 |

| | |
|---|---|
| وقود التسخين الخفيفة | 600-400 |
| *المقطرات الوسطية* | |
| زيت الغاز (الكازاويل) | 750-480 |
| زيت الديزل | 650-380 |
| زيت الوقود الثقيل | 800-550 |
| *المقطرات الثقيلة* | |
| زيوت التشحيم | 1000-600 |
| الشموع | اكثر من 625 |
| مخلفات التقطير | |
| زيوت التشحيم | اكثر من 900 |
| الاسفلت | اكثر من 900 |
| الفحم البترولي | |

### ❖ معالجة النفط الخام الاولية Primary crude treatments

يحتوي النفط الخام على عدد من الشوائب اللاعضوية والتي يجب تعيينها وازالتها قبل اجراء عمليات التصفية وذلك لتأثيراتها السلبية فمثلاً وجود ملح الطعام والكلوريدات الاخرى بنسب عالية قد تتفاعل مع الماء تحت ظروف التصفية من ضغط ودرجة الحرارة مكونة حامض الهيدروكلوريك المسبب للتآكل لوحدات التصفية والخزن. كما ان وجود الرمل والمواد الاخرى العالقة تؤدي الى انسداد وحجب صفائح معدات التقطير وشبكات نقل البترول الخام ومعدات الضخ والتقوية. اما بالنسبة للاملاح اللاعضوية الاخرى فأن وجودها في النفط الخام قد تعرقل من كفاءة المبادلات الحرارية وقد تؤدي بعض الشوائب الاخرى الى تسمم العوامل المساعدة المستخدمة في عمليات التصفية مثل عمليات الحل الحراري واعادة التركيب.

تتم ازالة المواد العالقة والشوائب الرملية والترسبات الطينية وذلك بترك البترول الخام في خزانات تعرف بخزانات التركيد حيث تنفصل عن البترول الخام. اما الاملاح فتتم ازالتها بطريقة تعرف بـ **ازالة الاملاح** Desalting حيث تتم ازالة الاملاح بطريقتين:

1- **الطريقة الكيميائية Chemical desalting:** تتم هذه الطريقة بأضافة الماء الى النفط الخام المسخن الى درجة حرارة تتروح بين 95-150 مئوي بنسبة تتروح بين 6-15 % تحت ضغط مناسب يكفي لمنع تبخره ثم يتم استحلاب المزيج Emulsified وبذلك ينتقل الملح الى الطور المائي تتبعها عملية تبخير المستحلب بفعل بعض المضافات الكيمياوية لينفصل طور الماء المشبع بالملح ليتم التخلص منه.

2- **الطريقة الكهربائية Electrical desalting:** تتضمن هذه الطريقة اضافة 4-10 % من الماء تحت الضغط عند درجة حرارة تتروح بين 70-150 مئوي ثم يجري استحلاب المزيج باضافة مواد مستحلبة Emulsifying agent ثم يمرر المزيج المستحلب الى مجال الكتروستاتيكي عالي الجهد فيؤدي المجال المؤثر الى تجمع الشوائب الملحية في الطور المائي وفي نفس الوقت يؤثر المجال المسلط على الطور المائي ليتكتل وبذلك يمكن فصله اما النفط الخالي من الاملاح فيسير الى وحدات التقطير.

**تقييم النفط ومشتقاته Evaluation of petroleum and its products**

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

### 1. الكثافة والوزن النوعي Density and Specific Gravity

تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجوم عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة وتقاس بالغرام لكل سم$^3$. يستخدم مصطلح الوزن النوعي بصورة اوسع والذي يعرف على انه نسبة وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء على ان يكونا مقاسين في نفس درجة الحرارة. نظراً لتغير حجم السوائل بتغير درجة الحرارة والضغط عليه يقاس وزن حجم معين من البترول المراد قياس وزنه النوعي عند ظروف قياسية وهي (60 °F) 15.6 °C وضغط جوي واحد ويستخم معهد البترول الامريكي American petroleum institute (API) مقياساً خاصاً به للتعبير عن الوزن النوعي وقد شاع استعمال هذا المقياس في العالم لسهولة التعامل به.

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

$$API\ gravity = \frac{141.5}{Specific\ gravity\ at\ 60\ °\mathrm{F}} - 131.5$$

لقد وجد بشكل عام ان الوزن النوعي للنفط الخام يقل بازدياد عمق آبار البترول اي انه تزداد قيم الـAPI له بالرغم من وجود بعض الاستثناءات ويرجع السبب في ذلك الى زيادة حجم الغاز المذاب فيه بازدياد الضغط. ومن الجدير بالذكر ان سعر البترول يعتمد على الوزن النوعي حيث تتميز النفوط الخفيفة بأسعار اعلى من النفوط الثقيلة لأن الاولى تحتوي على نسب اعلى من المشتقات المطلوبة في الاسواق مثل هيدروكاربونات الكازولين من ناحية اخرى فأن النفوط ذات الالوان الفاتحة او العديمة اللون تمتاز بدرجات اعلى للـ API حيث تكون النفوط المتوسطة خضراء اللون اما الثقيلة فتتسم بالالوان الاغمق كاللون الاسود.

## 2. اللزوجة Viscosity

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

تعتمد لزوجة البترول الخام اعتمادا كبيرا على محتواه من الغازات الذائبة فيه ودرجة حرارته فعند ازدياد كل من المحتوى الغازي ودرجة الحرارة تقل اللزوجة. ان درجة حرارة الطبقات الارضية تتفاوت حسب عمقها عن سطح الارض ومعدل هذا التباين يختلف من موقع الى اخر ولكن بشكل عام يكون هذا التغيير بمقدار 6 لكل 30 متر ونظرا لتغير اللزوجة مع درجة الحرارة فهذا يعني ان لزوجة البترول في المستودعات الصخرية تحت سطح الارض تزداد كلما ازداد عمق البئر. ان معرفة هذه المعلومات عن النفط الخام مهمة جدا لتسهيل عملية استخراج البترول.

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

## 3. درجة الوميض Flash point

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

### 4. درجة الحريق Fire point

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

### 5. درجة الاحتراق Burning point

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

### 6. التطايرية Volatility

تعرف تطارية الوقود على انها قابليته على التبخر ويعتمد مدى التبخرلاي سائل على ضغطه البخاري اي الضغط الذي تولده جزيئات بخار السائل المتطايرة والموجودة فوق سطح السائل والتي تكون في حالة توازن مع الضغط الجوي. يزداد الضغط البخاري عادة بارتفاع درجة الحرارة حيث يبدأ السائل بالغليان عندما يتساوى ضغط بخاره مع الضغط الجوي ويعبر عن الضغط البخاري لآي سائل بدلالة درجة غليانه.

لكون المشتقات النفطية متكونة من مزيج من الهيدروكاربونات لكل منها درجة غليان محددة به فيتم تبعا لذلك تسجيل مدى درجة الغليان فمثلا يبدأ الكازولين بالغليان عند درجة 50 مئوي مبتدئا بالهيدروكاربونات الخفيفة وينتهي غليان اخر الاجزاء عند درجة 200 مئوي. تقاس تطايرية بعض انواع الوقود بواسطة التقطير

الاعتيادي وذلك بتقطير 100 مل من المشتق النفطي بواسطة جهاز تقطير بسيط وتسجل درجة درجة غليان بداية التقطير ثم درجة الغليان والحجم المتقطر اثناء عملية التقطير وترسم علاقة بيانية بين النسبة المئوية للجزء المتقطر(المتطاير) ودرجة الغليان. تعين في تجارب التقطير هذه ثلاث درجات حرارية مهمة وهي درجة تقطير 10% و 50% و 90% حيث تمثل هذه الدرجات الثلاث بداية التطاير ووسط التطاير ونهاية التطاير على التوالي. تختلف مشتقات الوقود المختلفة في متطلبات تطايرها فمثلا تعتبر خاصية تطاير الكازولين من الخصائص المهمة المحددة لصلاحية بدء التشغيل في الظروف الباردة وهذه الخاصية هي المسؤولة ايضا عن توقف المحرك في الظروف الحارة بسبب انسداد المجرى الوقودي بالبخارلهذا السبب تحدد مواصفات الكازولين التطايرية حسب الظروف المناخية فمثلا يحتوي الكازولين المستخدم في الشتاء على نسبة عالية من المكونات الاكثر تطايرا بينما الكازولين المنتج في الصيف فيحتوي على كميات اكبر من المواد الاقل تطايرا.

### 7. درجة الانيلين Aniline point

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

$$Diesel\ Index = \frac{Aniline\ point\ °\mathrm{F} \times API\ gravity}{100}$$

### 8. محتوى الرماد Ash content