

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
الجامعة المستنصرية



# بترول عملي

1. 500

رابع علوم كيمياء

البيت  
الهندسي

مع تجليات . . . .

مكتب البيت الهندسي للطباعة والأستنساخ

طباعة - أستنساخ - كبس هويات - صور سريعة للمعاملات - سكرن - طباعة ملونة - طباعة ليزيرية - أستنساخ الاقراص الليزرية

مجاور الباب الرئيسي للجامعة المستنصرية

shhzhmid@yahoo.com & salamsuuny@yahoo.com

07901782126

07901314371

2012-2013

2012-2013

# البيت الهندسي

مع تقيات .....

**مكتب البيت الهندسي للطباعة والأستنساخ**

طباعة - أستنساخ - كبس هويات - صور سريعة للمعاملات - سكرن - طباعة ملونة - طباعة ليزيرية - أستنساخ الاقراص الليزرية

مجاور الباب الرئيسي للجامعة المستنصرية

Email: [shhzhamid@yahoo.com](mailto:shhzhamid@yahoo.com) & [salamsuuny@yahoo.com](mailto:salamsuuny@yahoo.com)

# نبارب كيمياء البرو الصملي

للمرحلة الرابعة / قسم الكيمياء / كلية العلوم

## النفط الخام Grude oil:

يتكون النفط بشكل اساسي من خليط من سلاسل هيدروكاربونية معقدة، وتتراوح نسبة الكربون فيما بين 84-87% ونسبة الهيدروجين فيما بين 11-14% والكبريت 0-3% والنتروجين 0.2%. وكلما زادت نسبة الكربون كلما ارتفعت كثافة النفط واصبح ثقيلًا، بذلك يحتوي النفط(الزيت الخام) على مركبات هيدروكاربونات كثيرة بدءاً بغاز الميثان الذي هو ابسط هذه المركبات الهيدروكاربونية وعلى مركبات معقدة كالشمعية والاسفلتية.

ويحتوي النفط الخام على نوعين رئيسيين من الهيدروكاربونات، هما المركبات البارافينية الخطية والحلقية، والقسم الثاني هو المركبات الاروماتية.

وتشمل المركبات الخطية(الأليفاتية) البارافينية أو الكانات وهي مركبات هيدروكاربونية مشبعة تبدأ بالميثان  $CH_4$  فالايثان  $C_2H_6$ ، فالبروبان  $C_3H_8$  فالبيوتان  $C_4H_{10}$ .... الخ.

والصيغة العامة لهذه المركبات هي  $C_nH_{2n+2}$ ، حيث (n) عدد ذرات الكربون وجميع روابط هذه المركبات أحادية، ومعظم مكونات البترول والغاز الطبيعي من البرافينات، وقد تصل عدد ذرات الكربون في البارافينات النفطية الى حوالي 78 ذرة، وتكون عند درجات الحرارة العادية على شكل غازات للمركبات التي تحتوي على ذرة الى 4 ذرات كاربون  $C_1 - C_4$  او سائله فيما بين

$C_5 - C_{15}$ ، او صلبة ابتداء من الهكساديكان، يسمى النفط المحتوي على نسبة كبيرة من البارافينات بالنفط البارافيني وهو نفط خفيف.

كما تشمل المركبات الخطية (الأليفاتية) الأوليفينات Olefins أو الكاينات Alkenes وهي مركبات هيدروكاربونية غير مشبعة تبدأ بالأثيلين  $C_2H_4$  فالبروبلين  $C_3H_6$  فالبيوتلين  $C_4H_8$ ... الخ. والصيغة العامة لهذه المركبات هي  $C_nH_{2n}$ ، حيث (n) عدد ذرات الكربون، وتحتوي هذه المركبات على رابطة مزدوجة واحدة على الأقل. ولا يحتوي النفط على هذا النوع من المركبات الهيدروكربونية نظراً لنشاطها الشديد وسرعة تفاعلها وعدم ثباتها، وتشمل المركبات الخطية (الأليفاتية) الألكاينات Alkynes وهي مركبات هيدروكاربونية تحتوي على رابطة ثلاثية واحدة على الأقل، ومن أمثلتها الاستيلين  $C_2H_2$ ، والصيغة العامة لهذه المركبات هي  $C_nH_{2n-2}$ .

اما المركبات الاروماتية فهي من مشتقات البنزين (Benzene)  $(C_6H_6)$  وهو مركب حلقي يتكون من ست ذرات مرتبطة ذرات من الهيدروجين بروابط أحادية ومزدوجة بشكل متناوب، والصيغ العامة لهذه المركبات هي  $C_nH_{2n-6}$ ، حيث (n) عدد ذرات الكربون، وتجدر الإشارة الى أن البنزين هو مركب هيدروكربوني اروماتي، قد شاع عند الناس استعمال كلمة البنزين خطأً لتسمية وقود السيارات (الجازولين)، في حين ان الجازولين (وقود السيارات) خليط من مجموعة من الهيدروكربونات المختلفة تتراوح عدد ذرات الكربون فيها من 5 الى 8 وعموماً يحتوي النفط على نسبة قليلة من المركبات الاروماتية (مجموعة البنزين) تصل الى 10%، وتوجد هذه المركبات الحلقية الأروماتية في النفط على شكل حلقة واحدة مثل البنزين  $C_6H_6$  والتلوين  $C_6H_5CH_3$  والزايلين  $C_6H_4(CH)_2$ ، ويوجد من الزايلين ثلاثة أنواع حسب اتصال جزئي الميثيل، فأذا



اتصلت بذرة الكربون 2 أو 6 سمي المركب ارثوزايلين وإذا أتصلت بذرة الكربون 3 أو 5 سمي ميتازايلين وإذا اتصلت بذرة الكربون 4 سمي المركب بارازايلين، كما توجد المركبات الحلقية الاروماتية في النفط على شكل حلقتين مثل النفثالين  $C_{10}H_8$  Naphthalene أو على شكل ثلاث حلقات مثل الانثراسين  $C_{14}H_{10}$  Anthracene أو اربع حلقات مثل البنزانثراسين  $C_{12}H_{12}$  Benzanthracene والبايرين Pyrene .

تعتبر مجموعة النافثينات Naphthenes وهي البرافينات الحلقية Cycloparaffins من المركبات الهيدروكربونية المشبعة الحلقية، وأول مركباتها البنتان الحلقي  $C_5H_{10}$  يليه الهكسان الحلقي  $C_6H_{12}$ ، وتوجد هذه المركبات في النفط في المشتقات منخفضة الغليان، وتشكل النافثينات ذات الاربع حلقات أو أكثر التركيب الغالب للمشتقات الثقيلة وزيوت التزيت، وتسبب ارتفاع لزوجة النفط وميله لإنتاج منتجات ثقيلة واسفلتية ونقص إنتاج المنتجات الخفيفة منه.

ويصنف زيت النفط الخام الى ثلاثة أنواع حسب محتواه من هذه المركبات الهيدروكربونية المختلفة، وهذه الأنواع هي:-

1- النفط الخام البرافيني Paraffinic oil والذي يحتوي على مجموعة الهيدروكربونات الاليفاتية Aliphatic الخطية(البرافينية) بنسبة لا تقل عن 75%، وعادة ما تبقى الشمع منه بعد تقطيره.

2- النفط الاسفلتي Asphaltic Oil وتكون نسبته المواد العطرية فيه أكثر من 60% ، وتزيد فيه نسبة الكبريت وتتنخفض كمية المنتجات الخفيفة أثناء تقطيره.

3- النفط المختلط Mixed ويحتوي على كميات مختلفة من النوعين السابقين(1، 2) ومعظم الزيت الخام الموجود في العالم هو خليط من هذه الانواع

اي من نوع النفط المختلط Mixed، وتعتمد نوعية المنتجات من النفط الخام على نوعية النفط ويحتوي الزيت الخام أيضاً على نسب مختلفة من الكبريت والأوكسجين والنيتروجين وكميات ضئيلة من المعادن، ويوجد الكبريت في النفط على شكل غاز كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  أو على شكل مركبات عضوية مثل مركبات المركبتان RSH والكبريتات وثنائي الكبريتات والكبريتات الحلقية، ويندفع غاز كبريتيد الهيدروجين مع الغاز المصاحب أو يكون ذائباً في النفط ويتركز بشكل كبير في المنتجات الثقيلة، يعتبر النفط منخفض المحتوى من الكبريت إذا قلت نسبة الكبريت فيه عن 0.5% وزناً ويسمى بالنفط الحلو Sweet Crude، كما يسمى بالنفط اللاذع Sour Crude إذا كانت نسبة الكبريت فيما بين 0.5-4% وزناً، ويقل وجود نطف يحتوي على كمية أعلى من الكبريت.

تختلف قيمة النفط الاقتصادية وفقاً لأختلاف كثافته فالنفط الخفيف اعلى قيمة من النفط الثقيل لإمكانية إنتاج مركبات خفيفة ذات قيم عالية مثل النفثا والجازولين والكيروسين، في حين أن النفط الثقيل ينتج كميات أكثر من المركبات الثقيلة مثل زيوت التشحيم والأسفلت، وتستخدم الكثافة لتحديد مدى خفة النفط أو ثقله، وقد شاع استخدام نظام المعهد البترولي الأمريكي (API) American Petroleum Institute، ويرمز له بالأحرف الأولى وهي API، ويمكن معرفة هذه القيمة من الكثافة النوعية للنفط (SG) Specific Gravity المقاسة عند 60 درجة فهرنهايت (15.6 م° درجة مئوية) من المعادلة التالية:

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

ويمكن تصنيف النفط الخام تبعاً لكثافته وفقاً للجدول رقم (1)، وتتراوح كثافة النفط عموماً بين 10 و 50، وتقع كثافة معظم النفط الموجود عالمياً فيما بين 20

و 45، وقد حددت منظمة أوبك النفط العربي السعودي بكثافة 34 ليكون نفطاً قياسياً لتحديد اسعار سائر الأنواع المختلفة من النفط.

### جدول (1)

#### تصنيف النفط الخام حسب كثافته

الحالة	الكثافة API
نفط ثقيل جداً	أقل من 10
نفط ثقيل	10-21
نفط متوسط	22-30
نفط خفيف	31-39
نفط خفيف جداً	أكبر من 40

يمر النفط الخام المنتج بمرحلة معالجة أولية تشمل فصل الغاز المذاب إن وجد، وتسمى هذه العملية بعملية تثبيت النفط وتتم عادةً قريباً من أماكن استخراج النفط كما قد تجري في مصافي التكرير، تفصل بعد ذلك الشوائب الموجودة في النفط من أملاح على صورة كلوريدات أو رمل وطين إضافة إلى ما لحق بالنفط من مياه سواء عند وجوده في باطن الأرض أو عند استخراجها، تتم عملية فصل الماء والشوائب في خزانات واسعة يطفو في أعلاها النفط بينما تترسب الشوائب والماء في أسفل هذه الخزانات بفعل الجاذبية، يتبع ذلك عملية فصل الأملاح إما

بطرق كيميائية او باستخدام التحليل الكهربائي أو بإذابة هذه الأملاح بالماء ومن ثم فصل الماء، بعدها يكون النفط جاهزاً للتكرير.

تكرير النفط هو عملية تقطير لهذا السائل القابل للاشتعال بواسطة الحرارة على عدة مراحل باستخدام فروق درجات الغليان، ينتج عنها فصل مكونات النفط عن بعضها على شكل أبخرة يتجه كل نوع منها إلى أنبوبة مستقلة ثم يكتف ليتحول الى سائل ثم تتعرض كل منها لطرق تكرير ميكانيكية وكيميائية تسمى التهذيب او المعالجة او التحلية او المزج ليصبح كل مشتق نفطي عبارة عن مزيج من أجزاء مختلفة.

في السنوات الأولى لاكتشاف النفط كان الهدف الرئيس من إنتاج البترول هو استخراج الكيروسين بالإضافة الى استخدام النفط في التزيت والتشحيم، والفترة الواقعة بين عام 1900 و 1925 م وضعت طرق استخلاص الكازولين والغازات المرافقة للنفط، ودرست المبادئ الأساسية لإنتاج الجازولين بالتكسير الحراري للأجزاء الثقيلة من النفط، وبدا في ولاية انديانا في الولايات المتحدة الامريكية تشغيل اول وحدة للتكسير الحراري للنفط، وبعد اختراع محرك الاحتراق الداخلي واستخدامه في صناعة السيارات.

## التجربة الأولى

### تقييم البترول Grude oil Evalution

عند استخراج النفط من باطن الأرض تحدد مدى جودته ليتمكن تقدير سعره كخام ومعرفة ما يمكن الحصول عليه من منتجات كماً وكيفاً عند تصنيعه. ويتم ذلك بإجراء بعض الفحوص على البترول الخام في المختبر مثل تعيين:

#### الكثافة والوزن النوعي Density and Specific Gravity

يعد الوزن النوعي والكثافة من أهم الخصائص المستخدمة عند دراسة البترول والمنتجات البترولية وكتلتها في الحالات التي يعين فيها حجم هذه المنتجات بالقياس المباشر، ويطلق اصطلاح الوزن النوعي للسائل او الغاز، على وزن وحدة حجمه، ويطلق اصطلاح كثافة السائل او الغاز، على كمية المادة الموجودة في وحدة الحجم، ولتعيين الوزن النوعي لمادة ما، يجب قسمة وزن منها  $G$  على حجمه  $SP.G = G/V$  ولتعيين كثافة مادة ما، يجب قسمة كتلة منها ( $m$ ) على حجمه  $d = m/v:V$

وتستخدم قيم الكثافة والوزن النوعي مرشداً لمعرفة التركيب الكيميائي للخام، فعموماً الهيدروكربونات البارافينية تكون كثافتها قليلة، والهيدروكربونات النفثينية والاوليفينية لها كثافات متوسطة، اما الهيدروكربونات الأروماتية فلها قيم كبيرة للكثافة .

وعادة يعبر عن الكثافة النوعية للنفط بدرجة (API Gravity) وهي التي استحدثها معهد البترول الامريكي (American Petroleum Institute) وتتاسب هذه الدرجة عكسياً مع الكثافة النوعية (Specific Gravity S.G) كما تحدها العلاقة التالية:



$$API = \frac{141.5}{SP.G} - 131.5$$

ومعظم انواع النفط تتراوح كثافتها بين (20-45API) وأقل من ذلك يكون النفط ثقيلًا وأكثر من ذلك يكون خفيفاً جداً وهذا يؤدي الى فقدان بعض مكوناته الخفيفة عند ارتفاع درجات الحرارة.

### اهمية مقياس {API°} في تحديد سعر البترول:

هذا المقياس هو الذي يحدد سعر النفط الخام فإذا كانت الكثافة النوعية بمقياس {API°} عالية كان سعره مرتفعاً والعكس صحيح. (أي أن البترول يحتوي على نسبة عالية من المشتقات الخفيفة) وتقل كثافة المنتجات النفطية بارتفاع درجة الحرارة وتوجد عدة طرق لتعيين الكثافة منها:

1. استخدام الاريومتر: وهو من ابسط الاجهزة ويعمل على اساس قانون ارخميدس. ويتم التعيين عن طريق غطس الجهاز في المنتج مباشرة وتكون دقة التعيين 0.001 بالنسبة للمنتجات الصغيرة للزوجية و 0.015 للمنتجات اللزجة.
2. استخدام الميزان الايدروستاتي: (ميزان مشغال- مور) الذي يعمل على اساس نفس قانون ارخميدس ويمكن بهذه الطريقة الحصول على دقة اكبر 0.0005 في تعيين الكثافة.
3. استخدام قنينة الكثافة: وتكون دقة القياس 0.0001 وتقوم هذه الطريقة على مقارنة وزن المنتج البترولي الماخوذ في حجم معين مع وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.
4. استخدام مجموعة الهيدرومترات القياسية: وهي قياسات روتينية سريعة ومنها تجهز العينة عند درجة الحرارة المنصوص عنها في المواصفات القياسية (15 درجة مئوية) ثم تنقل الى مخبار مدرج في نفس درجة الحرارة تقريباً

وبعد ذلك يوضع الهيدرومتر المناسب في العينة ويترك حتى يصل لحالة الاتزان.  
ثم تؤخذ قراءة الهيدرومتر وتسجل درجة حرارة العينة .  
وإذا لزم الأمر يوضع المخبار ومحتوياته في حمام ثابت الحرارة لتجنب حدوث أي تغيير في درجة الحرارة اثناء الاختبار.

الكثافة النسبية	المنتج
0.78-0.72	البنزين
0.86-0.8	الكيروسين
0.90-0.84	وقود الديزل

#### طريقة العمل:

#### بواسطة المكثف (الهيدرومتر) :

1. تضبط درجة حرارة النموذج عند الدرجة المطلوبة ثم يوضع النموذج في الاسطوانة (يراعى ان تكون الاسطوانة والمكثف في نفس درجة حرارة النموذج) مع مراعاة عدم تكون فقاعات هوائية وذلك بصب النموذج ببطء في الاسطوانة).
2. إذا كانت درجة حرارة الأختبار أعلى أو أقل بكثير من درجة الحرارة المحيطة فيمكن استخدام الحمام المائي للمحافظة على درجة الحرار الثابتة.
3. يوضع المكثف برفق في النموذج بدفعة للأسفل ثم يترك حر الحركة.
4. بعد استقرار حركة المكثف وثباته يتم تسجيل قراءته.

## التجربة الثانية

### تعيين اللزوجة ومعامل اللزوجة للمشتقات النفطية (Viscosity and

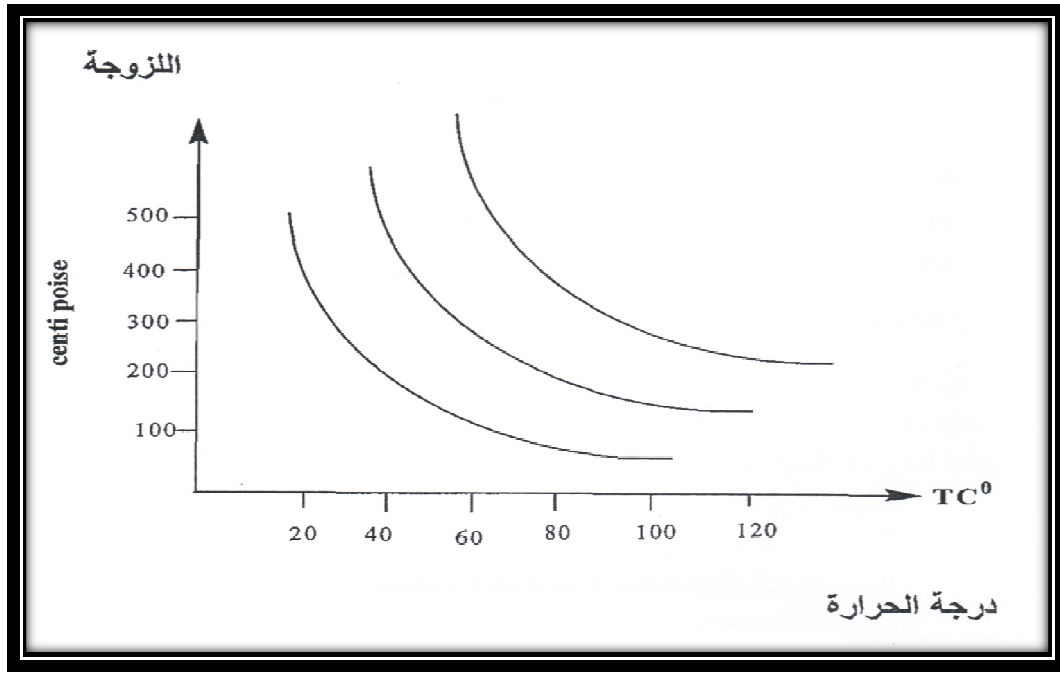
### Viscosity Index)

تعرف اللزوجة بأنها المقاومة التي يبديها السائل لإزاحة إحدى طبقاته بالنسبة لطبقة اخرى تحت تأثير قوة خارجية وهي على أنواع:

1. اللزوجة الدينامية (D) وتقاس بالباسكال . ثانية [Pa. sec] .
2. اللزوجة الكينماتيكية (V) وهي النسبة بين اللزوجة الدينامية والكثافة النسبية للسائل (d) عند درجة الحرارة نفسها، وتقاس بوحدات  $m^2/sec$  .
3. اللزوجة النسبية: هي النسب بين زمن تدفق 200ml من المنتج البترولي عند درجة حرارة الاختبار، وبين زمن تدفق نفس الحجم للماء المقطر عند درجة  $20C^{\circ}$ .

#### • تأثير درجة الحرارة على اللزوجة:

تتغير لزوجة المنتجات البترولية مع التغير في درجة الحرارة، فتقل بارتفاع درجة الحرارة، وتزداد بانخفاضها . ويبين الخط البياني العلاقة بين درجة الحرارة واللزوجة.



معامل اللزوجة (VI) (Viscosity Index): هو التغير في لزوجة المشتق النفطي بتغير درجة الحرارة، يعين بواسطة مخططات بيانية خاصة، على أساس معرفة مقدار اللزوجة عند  $100C^{\circ}$  و  $40C^{\circ}$ ، ذلك لزيت قياسية، والمقارنة بينها حيث يعطي الزيت الذي تتأثر لزوجته تأثيراً كبيراً بالتغير في درجة الحرارة صفر  $VI =$ ، أما الزيت الذي له خواص لزوجة جيدة وذلك بتغير الحرارة بين هاتين الدرجتين فيعطي  $VI=100$  وتقرن زيوت التزييت بهذا الدليل. فدليل اللزوجة عالي القيمة يدل على زيت تتأثر لزوجة تأثير طفيف مع التغير في درجة الحرارة.

وتعتبر اللزوجة من أهم مواصفات السوائل والغازات ولها أهمية كبيرة عند دراسة خواص المنتجات النفطية وتهدف هذه التجربة الى تعيين اللزوجة الكينماتيكية للمشتقات النفطية السائلة وذلك بواسطة قياس الزمن اللازم لمرور حجم معين من السائل خلال أنبوبة شعيرية تحت ظروف قياسي معينة.

## طريقة العمل:

1. تضبط درجة حرارة الحمام عند الدرجة المطلوبة ( $100^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ).
  2. يتم اختيار فسكوميتر نظيف وجاف ومناسب للنموذج.
  3. يملأ الفسكوميتر بالنموذج ويوضع في الحمام المائي مدة كافية حتى يكتسب درجة حرارة الحمام.
  4. ترفع سداده الفسكوميتر للسماح للسائل بالتحريك خلال الأنبوبة ويتم قياس الزمن الذي يتم خلاله مرور السائل من علامة التوقيت الأولى المحددة على الأنبوبة الى العلامة الثانية.
  5. يكرر العمل عدة مرات ويؤخذ متوسط القراءات.
  6. ينظف الجهاز جيدا بعد انتهاء العمل.
- ملاحظة: اللزوجة العالية لزيت الديزل تؤدي الى تكون ترسبات في المحرك ودخان ورائحة .
- بينما اللزوجة المنخفضة تؤدي الى تسرب الزيت، وانخفاض في القيمة الحرارية للوقود.



## التجربة الثالثة

### تعيين درجة الوميض للمشتقات النفطية Flash point

#### النظرية:

تعرف درجة الوميض على انها أوطأ درجة حرارية يحترق عندها بخار المشتق النفطي عند تعرضه الى لهب. وعند درجة حرارة هذه يتوقف إشعال البخار عند إزالة مصدر اللهب وعند درجة حرارة اعلى قليلاً، نقطة الإشعال (Fire point) ، تعرف بأنها درجة الحرارة التي يستمر فيها البخار بالاحتراق بعد أشعاله حتى وأن أزيل مصدر اللهب تستخدم درجة الوميض كثيراً في وصف المشتقات النفطية من ناحية اختيار أنسب الظروف من حيث السلامة لخرن ونقل واستخدام المشتقات النفطية المختلفة وأيضاً تشير درجة الوميض في المشتقات الثقيلة كزيوت التزييت وزيت الوقود الثقيل الى وجود المشتقات النفطية الخفيفة منها والتي لم تتفصل جيداً، اي معرفة محتوى المركبات المتطايرة في الوقود أو المواد غير المتطايرة، مثال على ذلك انخفاض نقطة الوميض للكبروسين بصورة غير طبيعية نتيجة لتلوثه بالكازولين أو تلوث زيوت التزييت (الدهون) بكميات ضئيلة من المواد المتطايرة.

#### الآلية:

لكل سائل سريع الاشتعال ضغط بخاري عند حرارة معينة للسائل وعند ارتفاع درجة الحرارة، يزداد ضغط البخار فتزداد كمية السائل سريع الاشتعال المتبخر في الهواء تحت شروط التوازن، تتطلب السوائل سريعة الاشتعال المختلفة كمية أبخرة مختلفة في الهواء لتدعم الاحتراق. نقطة الوميض هي ادنى درجة

حرارة يوجد عندها كمية كافية من الوقود المتبخر في الهواء لكي ينتشر الأحتراق بعد اشعاله بمصدر الاشعال.

### طريق قياس درجة الوميض:

توجد ثلاثة طرق قياسية لتعيين درجة الوميض للمشتقات النفطية حسب درجة تطايرها:

1- **مقياس ابيل Abel Test**: ويستعمل لتعيين نقطة الوميض لانواع المشتقات النفطية الخفيفة نسبياً والتي تتراوح درجة وميضها (18-71م) مثل الكيروسين والمذيبات الاخرى حيث تستخدم في هذه الطريقة الاجهزة ذات الفجوة المغلقة.

2- **مقياس بنسكي - مارتنز Pensky Martens (الكأس المغلق)**: ويستعمل لتعيين درجة الوميض للمشتقات الثقيلة نسبياً والتي تكون درجة وميضها اكثر من 71م مثل زيت الوقود Fuel Oil والمشتقات المماثلة.

3- **مقياس كليف لاند Cleveland (الكأس المفتوح)**: ويستعمل لتعيين درجة الوميض للمشتقات الثقيلة مثل زيوت التشحيم والمشتقات المماثلة التي لها درجة وميض أعلى من 85م.

### امثلة على نقطة الوميض:

يستخدم الكازولين(البنزين) في محرك يعمل بشمعات القدح، ينبغي على الوقود أن لايشتعل مسبقاً في المحرك الساخن. لذلك مطلوب من البنزين أن يكون له نقطة وميض منخفضة ودرجة حرارة مرتفعة للاشتعال الذاتي.

يستخدم الديزل في محركات عالية الانضغاط . يضغط الهواء حتى يسخن فوق درجة حرارة الاشتعال الذاتي للديزل، ثم يحقن الوقود كذاذ بضغط عالٍ،

مبقياً مزيج الهواء مع الوقود ضمن حدود الاشتعال لوقود الديزل. لا يوجد اي مصدر للاشتعال. ولذلك، يجب على الديزل أن يكون له نقطة وميض عالية، ودرجة حرارة منخفضة للاشتعال الذاتي.

جدول (2) يوضح نقطة الوميض لبعض المشتقات النفطية

الوقود	نقطة الوميض م°	درجة حرارة الاشتعال الذاتي م°
ايثانول	12.8	365
بنزين	<-40	246
ديزل	>38	210
وقود النفاثات	>38	210
كيروسين	>38-72	220

#### طريقة بنسكي مارتنز لتعيين درجة الوميض:

تستخدم في هذه التجربة طريقة بنسكي مارتنز في تعيين درجة الوميض لبعض المشتقات النفطية وتعتمد هذه الطريقة على استخدام الأجهزة ذات الكأس المغلق.

الجهاز: يتكون الجهاز من كأس ذو سبيكة نحاسية موضوع في حمام هوائي ويسخن باستعمال مسخن كهربائي ويوجد على الغطاء أربعة منافذ للمحرار والمحرك والتهوية بالإضافة الى سداد منزلق لتزويد لهب الاختبار عند إجراء التجربة.

## طريقة العمل:

1. ينظف الكاس وملحقاته بصورة جيدة قبل البدء بمليء الكأس بالنموذج مع التأكد من ازالة أي مذيبي استعمال في تنظيف الجهاز.
  2. يملأ الكاس بنموذج المشتق النفطي الى المستوى المؤشر عند درجة الحرارة الاعتيادية.
  3. يوضع الغطاء فوق الكأس.
  4. يوضع المحرار وتوقد شعله الفحص ويتم التسخن (بصورة مبدئية) .
  5. يتم التسخين باستعمال مسخن كهربائي وبوجود التحريك.
  6. عند بلوغ درجة حرارة النموذج 17م° أقل من نقطة الوميض المتوقعة يبدأ بتقريب لهب الاختبار لفترة 1 ثانية لكل ارتفاع في درجة الحرارة درجة مئوية واحدة.
- ملاحظة: عند بلوغ درجة الحرارة أكثر من 104م° يقرب اللهب عندئذ كل 3م° حتى حصول الوميض.

## التجربة الرابعة

### درجة الانيلين ومعامل الديزل Aniline point and Diesel

#### Index

#### النظرية:

تعرف درجة الانيلين بانها اقل درجة حرارة يحدث عندها اختلاط كامل بين عينة (المشتق النفطي) مع كمية مساوية لها من الانيلين  $\{C_6H_5NH_2\}$ . ويستخدم هذا الفحص لمعرفة المحتوى الاروماتي في المشتق النفطي كالكيروسين وزيوت التزييت ويستفاد من هذه الخاصية المهمة في حساب حرارة الاحتراق Heat of Combustion للوقود.

تستعمل درجة الانيلين في تعيين خاصية اخرى مهمة للتعبير عن المحتوى البارافيني والاروماتي لبعض مشتقات الوقود وهذا ما يعرف بمعامل الديزل الذي يحسب عند معرفة درجة الانيلين والكثافة (API Gravity) للوقود.

$$\text{معامل الديزل Diesel Index} = \frac{\text{درجة الانيلين (ف) } * API}{100}$$

وترتفع هذه الدرجة بزيادة نسبة البارافينات في الوقود. أما المواد الاروماتية فدليل الديزل لها منخفض والنافثينات ذات دليل متوسط. ويتراوح دليل الديزل للانواع المختلفة من وقود الديزل بين (26-72) .

#### الجهاز:

يتكون جهاز من انبوب اختبار زجاجي ذو قطر 25 ملم وارتفاع 150 ملم مزود بغطاء يخترقه محرار وآلة مزج يدوية أو تدار بواسطة محرك بالإضافة الى غلاف خارجي يمثل حمام هوائي أو زيتي لغرض التسخين أو التبريد.



## طريقة العمل:

1. ضع في انبوبة اختبار 10 مل من النموذج (المشتق النفطي) و 10 مل من الانيلين وأبدأ بالتحريك.
  2. في حالة عدم حصول الامتزاج الكلي عند درجة حرارة المختبر يسخن بسرعة 1-3م° / دقيقة بوجود التحريك حتى حصول الامتزاج الكلي عندها سجل درجة الحرارة.
  3. برد النموذج بسرعة 0.5-1م° / دقيقة ويحرك حتى يبدأ لتعكر وحصول عدم الامتزاج الكلي، عندها تسجل درجة الحرارة ايضا.
  4. يضاف نسب 1%، 2%، 3% من التولوين او الزايلين الى المشتق النفطي وتقاس درجة الانيلين.
  5. تؤخذ درجة الحرارة على اساس درجة الانيلين.
  6. يرسم خط بياني يوضح العلاقة بين النسبة المئوية للتولوين أو الزايلين المضاف مقابل درجة الانيلين.
- الحسابات: سجل درجة الانيلين في حالة التسخين والتبريد ومنها أحسب معامل الديزل بعد تعيين الكثافة.

## التجربة الخامسة

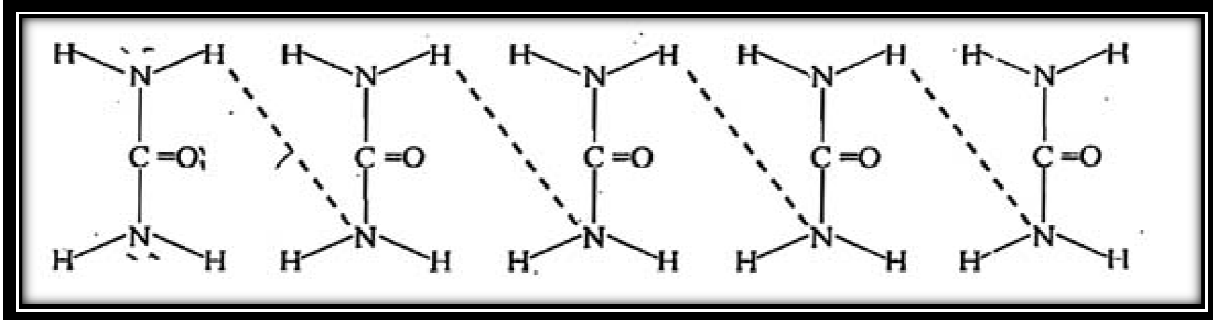
### فصل البارافينات الاعتيادية عن المتفرعة

المركبات العضوية البارافينية منتشرة انتشاراً واسعاً وخاصة في المقاطع النفطية، وهناك خاصية مهمة تحتويها هذه المركبات وهي الخاصية الايزومرية حيث ان لعدد معين من ذرات الكربون والهيدروجين اكثر من تركيب فمثلاً للمركب  $C_5H_{12}$  ثلاثة ايزومرات يكون احدها بارافين اعتيادي السلسلة والباقي هي تراكيب متفرعة، ورغم التقارب في خواص هذه الايزومرات لكن يوجد بعض الاختلاف في خواصها.

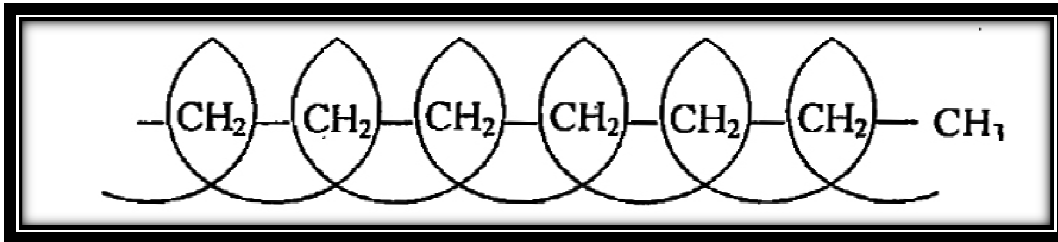
وكلما ازداد عد ذرات الكربون والهيدروجين (الوزن الجزيئي) ازدادت الايزومرات التي تمثلها الصيغة الكيميائية .

ونظراً للتقارب في خواص هذه الايزومرات الفيزيائية والكيميائية لذلك يصعب فصلها عند وجودها بصورة مختلطة، واعتماداً على الاختلاف في الترتيب الفراغي لهذه الايزومرات هناك طرق عديدة لفصل هذه الايزومرات منها الطريقة الصناعية لفصل المركبات البارافينية المستقيمة السلسلة عن المتفرعة باستخدام طريقة اليوريا مع محفز لعملية الفصل هو الميثانول وتستعمل مذيب مثل المثيل اثيل كيتون او مثيل سايكلو هكسان مع تحريك هذا الخليط والمزيج الهايدروكربوني الذي يحتوي على كل من البارافينات المستقيمة والمتفرعة ويستمر التحريك لفترة زمنية تتخذ فيها جزيئات اليوريا شكل أنبوب تدخل خلاله مركبات النورمل. وتبقى الايزومرات المتفرعة في وسط التفاعل كما تلاحظ في الأشكال التالية: مركبات.

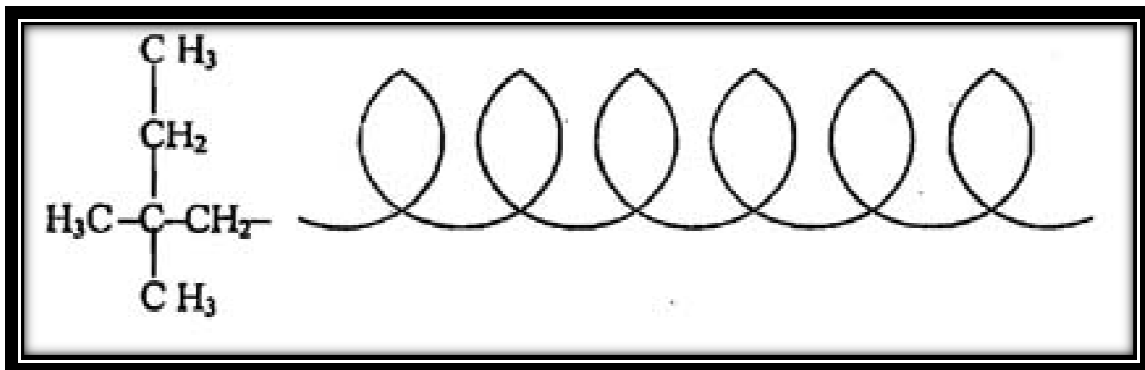
1- تتخذ جزيئات اليوريا شكل أنبوبة .



2- يتكون شكل أنبوبة من ارتباط عدة جزيئات من اليوريا يسمح بمرور المركبات المستقيمة من خلاله فقط.



3- لا يسمح بمرور المركبات المتفرعة وبذلك تفصل المركبات المتفرعة عن المستقيم.



بعد اتمام التداخل بين المركبات الاعتيادية الموجودة في الخليط مع اليوريا نرشح الخليط حيث يحتوي الراشح على المركبات المتفرعة بينما يحتوي الراسب على المركبات المستقيمة المتداخلة مع اليوريا. ونستطيع استخلاص هذه المركبات بإذابة الراسب في كمية من الماء الساخن حيث تذوب اليوريا وتتفصل المركبات البارافينية على هيئة طبقة عضوية وباستخلاصها عدة مرات نستطيع تعيين كمية المركبات البارافينية مستقيمة.

### طريقة العمل:

وتقسم طريقة العمل الى مرحلتين:

### أ- الفصل Separation

- 1- ضع في ورق مخروطي خليط يتكون من (15 غم) من اليوريا و(2.5) من الميثانول. (2.5) مل من المذيب مثيل اثيل كيتون و(5) غم من الخليط الهايدروكاربوني.
- 2- حرك المزيج لمدة نصف ساعة في درجة حرارة 25م .
- 3- رشح الراسب باستخدام قمع بخنر ثم اغسل الراسب بالمذيب المستخدم (مثيل اثيل كيتون) ثلاث مرات.

### ب- التحلل Decomposition

- 1- انقل الراسب الموجود في قمع بخنر الى بيكر يحتوي على (125مل) ماء درجة حرارته 50-60م وحرك محتويات البيكر الى ان يتم ذوبان اليوريا بالماء تماما.

- 2- انقل محتويات البيكر الى قمع فصل ثم افصل الطبقة العضوية(المواد الهايدروكاربونية) عن الطبقة المائية التي تحتوي على اليوريا الذائبة.
- 3- إذا لم ينفصل كل الهايدروكاربون اعد عملية الاستخلاص مرة ثانية.
- 4- زن النورمل بارافين وعين النسبة المتوية له في المزيج الهايدروكاربوني.



## التجربة السادسة

### استخلاص وتقدير نسبة الزيت في بعض النباتات

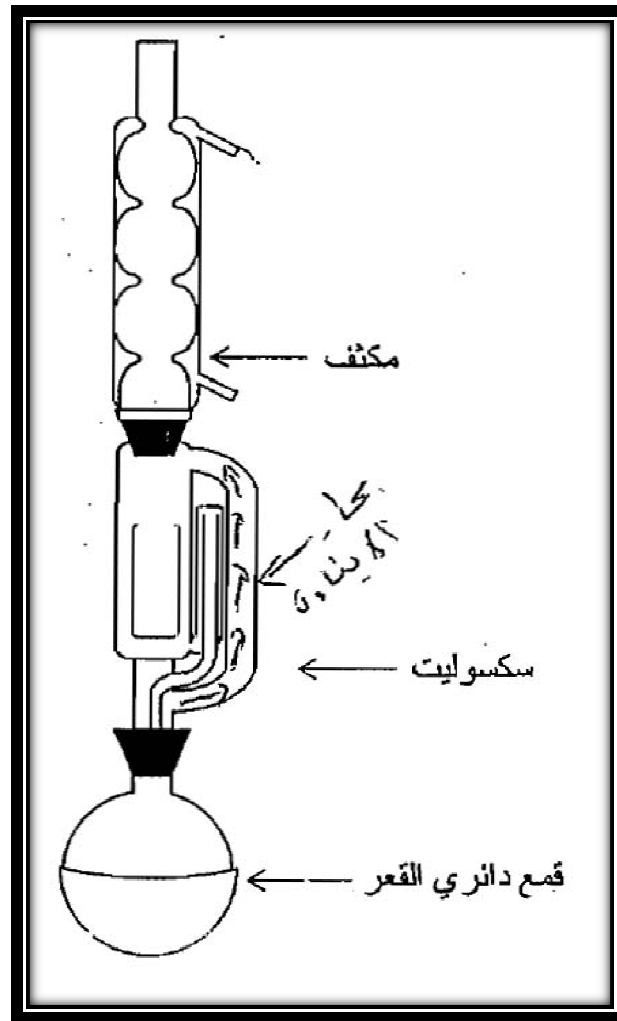
تحتوي بعض اجزاء النباتات، (مثل بذور الكتان، السمسم، عباد الشمس... الخ) على كمية من الزيت يمكن الاستفادة منها لاجراض صيدلانية وصناعية. حيث تقوم صناعة الزيوت النباتية على استخلاص الزيوت من بعض انواع البذور تم تصفيتها وقصرها وتركبتها.

وتستخدم الزيوت في الاغذية والادوية وفي اغراض صناعية شتى منها صناعة الصابون والاصباغ والدهان والتزييت. وتتركب الزيوت النباتية بشكل رئيسي من استرات ثلاثية للحوامض الشحمية مع كحول الكليسيروول.

ومن الزيوت الرئيسية في الصناعة هو زيت السمسم حيث استخدم في الاغذية وفي الاصباغ والدهان. والسمسم يعرف تجاريا بنوعين الاسود والابيض وتتراوح نسبة الزيت فيه بين 50- 75 % ويحتوي السمسم الاسمر نسبة زيت اعلى مما في البلاد منذ القدم بقشر البذور وتحميصها في افران خاصة، ثم سحقها في رحي حجرية تتحول فيها الى سائل شديد الكثافة يصب في معاصر خشبية وفيها يترشح الزيت وتكيس المادة مرحلة بعد اخرى حتى يتم ترشيح الزيت. وقد تبقى المادة في المعصرة مدة طويلة تربو على الثماني والاربعين ساعة. يستخرج زيت السمسم بالمعاصر الكابسة والفارزة وفي الكابسة يستخرج على ثلاث مرحل، ففي الاولى تعصر البذور باردة ويرشح الزيت ويستعمل في الغذاء وفي الثانية تعصر بعد تسخينها وفي الثالثة تسخن الى درجة اعلى وتكبس بضغط اشد ويصفى الزيت وتزال رائحته بخمسة بالمائة وتجفف حتى هذه النسبة.

السّمسم يحتوي على نسبة عالية من الزيت تقدر بأربعة عشر بالمائة. ونسبة البروتين فيها ستة وثلاثون والكاربوهيدرات أربعة وعشرون ونسبة الألياف منخفضة لا تتعدى الخمسة بالمائة.

وتستخلص المواد الزيتية بطريقة مختبرية وباستخدام جهاز *Saxhlet* *extretion apparatus* ومذيب عضوي مناسب كالإيثير أو الكحول أو الكلوروفورم الذي يذيب المادة الزيتية. وعند تبخر المذيب أو تقطيره يمكن الحصول على المادة الزيتية. وبعد ذلك يتم إجراء عمليات تصفية وإزالة الرائحة لكي يصبح صالح للاستعمال:



(جهاز السكسليت)

## طريقة العمل:

- 1- ضع فيه 150 مل من الكحول الايثيلي في دورق دائري القعر جاف وموزون مع قطعة من حجر الغليان وذلك باستخدام عملية التصعيد .
- 2- زن 5 غم من المادة النباتية وضعها في الأنبوب المسامي وثبته في داخل السكسوليت.
- 3- ثبت جهاز الاستخلاص على فوهة الدورق الدائري المحتوي على الكحول ثم ضع فوقه مكثف عاكس من الاعلى، ثبت الجهاز بماسكين.
- 4- سخن الدورق على حمام مائي(عند الحاجة) الى درجة الغليان ولمدة ساعة وربع ولاحظ تلون المذيب في الدورق.
- 5- قطر المذيب(واحفظه) وزن الدورق الدائري المحتوي على المادة الزيتية الناتجة...ثم اوجد النسبة المئوية للمادة الزيتية في المادة النباتية المستعملة.

## الحسابات:

وزن الزيت = وزن الدورق مع الزيت - وزن الدورق وهو فارغ

$$\text{النسبة المئوية للزيت في السمسم} = \frac{\text{وزن الزيت}}{\text{وزن السمسم}} * 100$$

## التجربة السابعة

### فصل النفط الابيض (الكيروسين) من مزيج نفطي

النفط خليط معقد من السلاسل الهيدروكاربونية الرئيسية وهي البارافينات، العطريات مع كميات قليلة من المركبات العضوية الفلزية اضافة الى كميات من الماء والاملاح اللاعضوية.

وتجري عملية تهيئة النفط اولاً قبل ارساله الى المصافي لغرض تجزئته الى المشتقات النفطية المختلفة والتي لها استخدامات عديدة ومختلفة. وتتم عملية التهيئة بتخليص النفط الخام مما يحتويه من الماء والاملاح وبعض الغازات الخفيفة وكذلك غازات كبريتيد الهيدروجين وثنائي اوكسيد الكربون.

وتم تجزئة النفط الخام في الوحدات المختلفة في المصافي بالطرق الفيزيائية الى مشتقات نفطية ثمينة، لأن النفط الخام وكما ذكرنا سابقا عبارة عن خليط واسع من المركبات الهيدروكاربونية لكل منها قابلية مختلفة على التبخر ولكل منها درجة غليان خاصة.

### فصل المشتقات النفطية بطريقة التقطير التجزيئي: Fractional

#### Distillation

تجري هذه العملية على نطاق واسع جدا في المصافي وبسعة تبلغ مئات الالاف من البراميل في اليوم الواحد في وحدات تسمى وحدات تجزئة النفط الخام الجوية، حيث يتم العمل تحت الضغط الجوي الاعتيادي . ويضخ النفط الخام بسرعة ثابتة من خلال انابيب فولاذية تمر داخل فرن التسخين تصل درجة حرارته الى حوالي 370 درجة مئوية، ويمرر مزيج البخار والنفط الخام غير المتبخر الخارج من الفرن الى عمود التجزئة والذي يتكون من برج اسطواني عمودي قد يصل طوله الى 45 متر ويحتوي على حوالي 30-40 صينية تجزئة Fractionating trays مثبتة على ابعاد متساوية من بعضها، وتستخدم عادة انواع مختلفة من صينيات التجزئة.

وعندما ترتفع ابخرة النفط الخام عبر عمود التجزئة تتكثف عند اعلى عمود التجزئة بواسطة مكثفات مبردة بالماء ولكن تبقى نسبة قليلة من الغازات الخفيفة غير المتكثفة حيث تفصل هذه الغازات وتعرف عادة بغازات التصفية Refining

gases وتسمى كذلك بغازات الوقود Fue gases . وتوجد في النظام صمامات خاصة تستخدم للسيطرة على الضغط الذي يكون عادة الضغط الجوي الاعتيادي.

ان جزء من السائل المكثف ينزل من اعلى عمود التجزئة وينساب الى الاسفل من صينية الفصل الى اخرى، حيث يحدث تلامس بين السائل الهابط الى الاسفل مع الابخرة المتصاعدة عليه. ويحدث ذلك عند كل صينية فصل، وتستمر الحالة على هذه الشاكلة الى ان يحدث استتباب حالة التوازن حيث تتركز الأجزاء الخفيفة من النفط الخام عند الطبقات العليا من البرج والأجزاء الأثقل عند الطبقات السفلى منه.

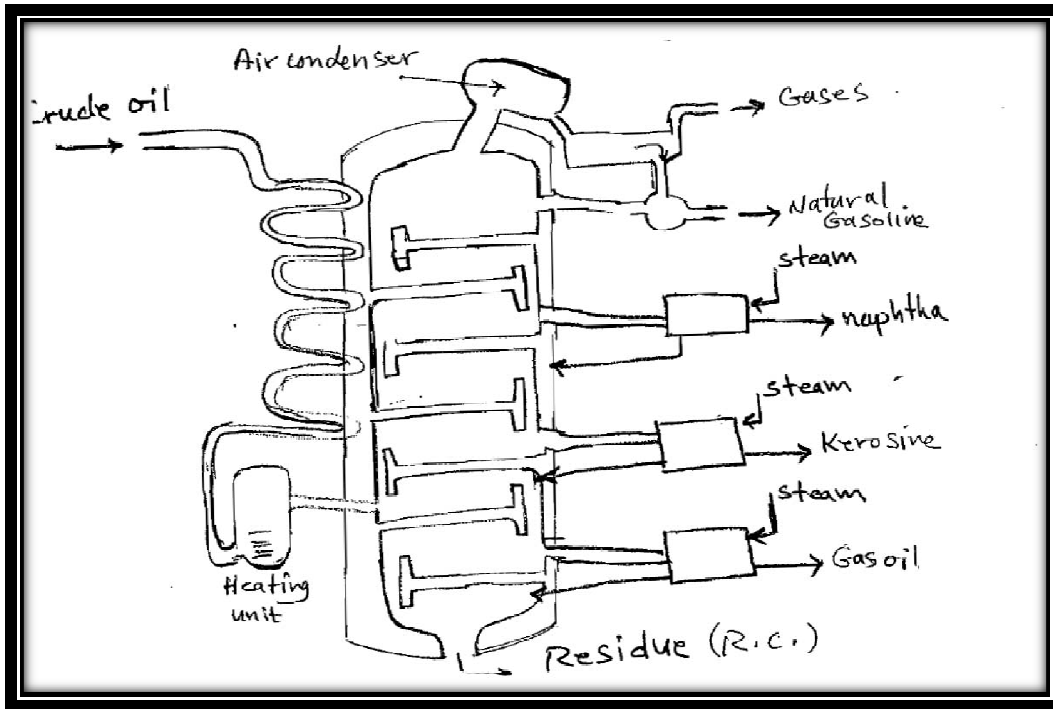
وتفصل المشتقات النفطية المختلفة من فتحات جانبية موجودة في عمود التجزئة side stream، ويمرر كل مشتق بعد خروجه من البرج على وحدة ملحقة تسمى وحدة النزاع Stripper الغرض منها إزالة المحتويات الخفيفة العالقة في السائل المتقطر وأعادته إلى البرج باستخدام تيار من الماء لهذا الغرض.

وتختلف المشتقات النفطية المفصولة في درجات غليانها من أعلى العمود الى أسفله، ويوضح الجدول أدناه مدى درجات غليان بعض المشتقات النفطية الأساسية التي تم تجزئتها من التقطير التجزيئي.

المشتق النفطي	حدود درجات الغليان درجة مئوية
النفثا	من البداية الى 150
النفط الابيض	150 – 250
زيت الغاز (Gas Oil)	250 - 370
النفط الخام المختزل (Reduced crude oil)	370- فما فوق

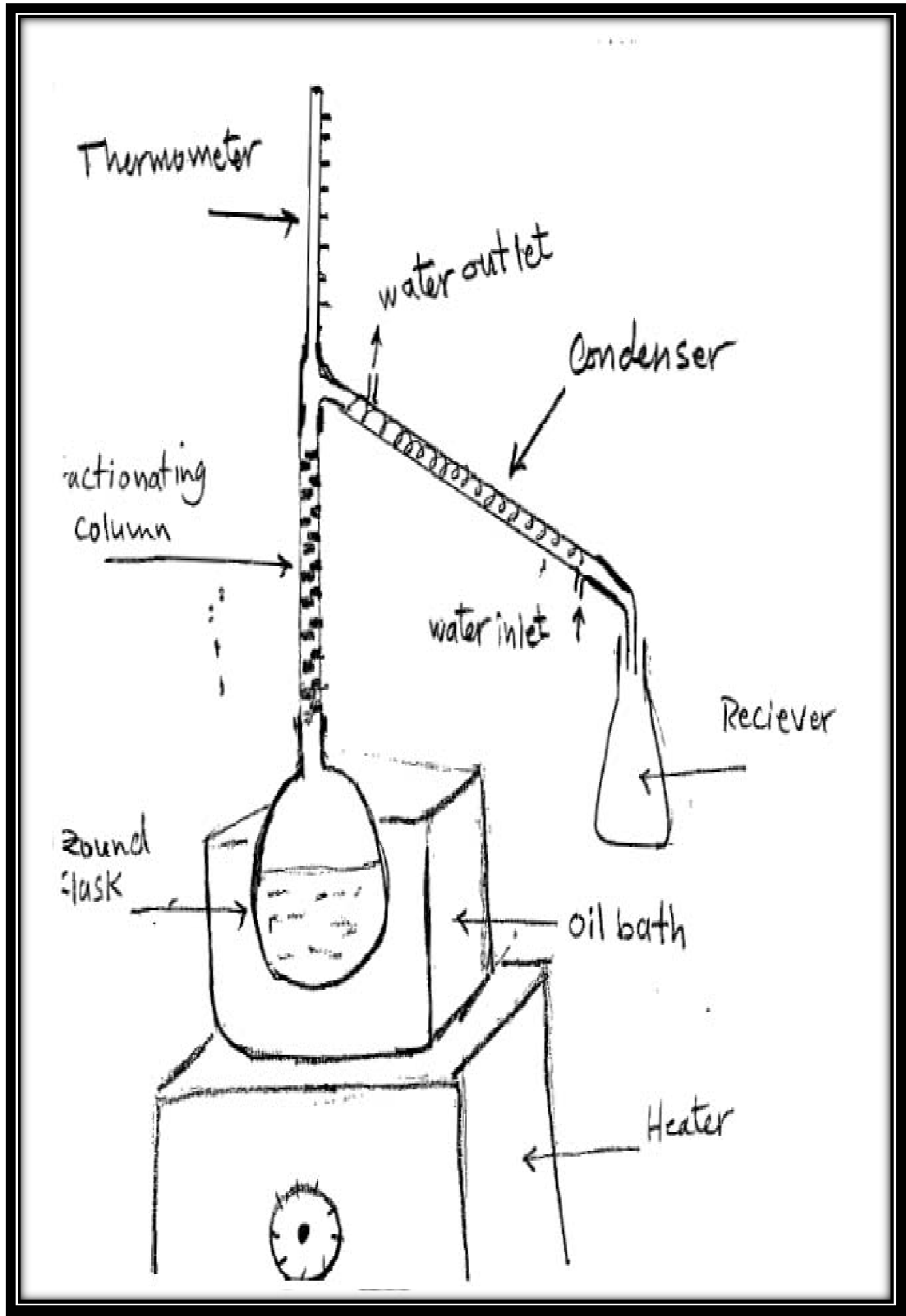
وتعتمد كفاءة وحدة التجزئة لفصل الهيدروكربونات على طول البرج وقطره وعدد صينيات التجزئة وعلى كفاءتها في استتباب حالة التوازن بين البخار والسائل.

يسحب الجزء المتخلف في أسفل عمود التجزئة والذي يسمى بالنفط الخام المختزل Reduced crude oil من أسفل البرج ويرسل إلى وحدة تجزئ أخرى تعمل تحت الضغط المخلخل لغرض فصل مشتقات نفطية أخرى تصل لصناعة زيوت التزييت Lubricating oils كمادة أولية لوحدة الحل الحراري الحفازي Catalytic cracking. ويوضح الشكل أدناه مخطط وحدة التجزئة.



### طريقة العمل:

- 1- يوضع المزيج النفطي في دورق زجاجي دائري ويتم تقطيره في جهاز التقطير الموضح شكله أدناه وتحت الضغط الجوي الاعتيادي.
- 2- يتم جمع مقطع النفط من بداية عملية التقطير والى ان تصل درجة الحرارة إلى 150 درجة مئوية.
- 3- يتم جمع مقطع النفط الأبيض عند درجة تتراوح بين 150- 250 درجة مئوية.
- 4- يتم قياس حجم مقطع النفط الأبيض المتقطر ثم تحسب نسبته المئوية في المزيج .
- 5- يتم قياس درجة الانيلين للنفط الأبيض للتأكد من جودته.



## التجربة الثامنة

### أيجاد نسبة الماء في المشتقات النفطية

يستخرج النفط الخام من باطن الأرض محتويًا على الكثير من المواد المخلوطة به كالماء، والذي يكون على شكل ماء حر أو مكونًا مستحلب مع النفط الخام، ومصدر الماء في النفط الخام أما طبيعيًا أثناء وجوده في باطن الأرض أو أثناء عمليات الإنتاج في الحقل. ويفصل الماء الحر عن النفط الخام بسهولة بواسطة العازلات الموجودة بالقرب من الحقول النفطية. إما إذا كان مستحلبًا مع النفط الخام فيخضع لمعالجة خاصة معقدة نسبيًا. لأن وجوده في النفط الخام يسبب ارتفاع الضغط في أجهزة ومعدات التقطير مما يؤدي إلى خفض كفاءتها وهدر كميات كبيرة من الطاقة.

كما أن وجود الماء في المشتقات النفطية غير المرغوب فيه بل يجب التخلص منه تمامًا في بعض المشتقات النفطية وخاصة وقود الطائرات، لذلك فإن خلو بعض المشتقات النفطية من الماء (أو وجوده بنسب واطئة جدًا تكون مقبولة) تعتبر من المعايير المهمة لنجاح الوقود في فحوصات السيطرة النوعية.

فمثلًا وجوده في وقود الطائرات يسبب انسداد مجرى الوقود عند انجماده في طبقات الجو العليا، كما يؤدي وجوده في زيوت التزييت إلى تقليل صفاتها التزييتية، ويشجع التكسير الميكروبي لتلك الزيوت مما يؤدي إلى تكون اطيان في الخزانات. وان وجود الماء يعمل على تحفيز التآكل للعناصر الفيروسيّة وغير الفيروسيّة Ferrous and nonferrous metals إضافة إلى ذلك فإن عازلات ومحولات الكهرباء الزيتية Insulating and Transformer oils المستخدمة في هندسة الفولتية العالية، تتحول بوجود الماء إلى موصلة وبذلك تتحول إلى عديمة الفائدة بسبب الماء.

وبجدر الإشارة إلى أن وجود الماء في وقود محركات الاحتراق الداخلي كالكازولين أو زيت الغاز يؤدي إلى تلوث المحرك وأجزائه المختلفة مما يؤثر بشكل مباشر على أداءه. كما يلاحظ حدوث تعكر في الكازولين الحاوي على الماء عند انخفاض درجات الحرارة.

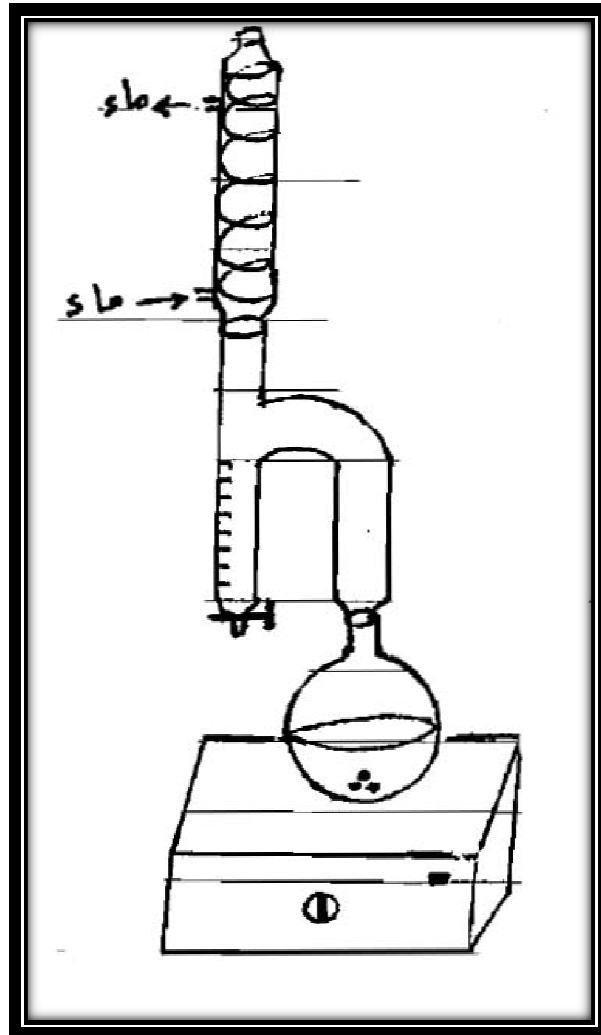


## طريقة الكشف الكمي لوجود الماء في المشتق النفطي

يستخدم جهاز يعرف باسم دين ستارك (Dean Stark) لتقدير نسبة الماء في المشتقات النفطية . ويتكون هذا الجهاز من الاجزاء التالية:

- 1- دورق دائري يحتوي على حجم محدد من المشتق النفطي الحاوي على الماء.
- 2- جهاز دين ستارك الزجاجي المدرج.
- 3- مكثف زجاجي.
- 4- محرك أو حجر غليان وكما موضح في الشكل التالي.

بعد الانتهاء من تركيب الجهاز والتأكد من إحكام كل اجزائه، تبدأ عملية تسخين المشتق النفطي باستخدام مسخن كهربائي ويتم رفع درجة الحرارة بشكل تدريجي وعلى اثر ذلك تتبخر مكونات المشتق النفطي ثم تكثف بفعل المكثف الذي يتم تبريده بشكل جيد.



أن الأجزاء المتكاثفة تتجمع في الأنبوب المدرج أسفل المكثف ويتجمع الماء بعد انفصاله في الجزء السفلي من الأنبوب المدرج بسبب كثافته العالية نسبة إلى المشتق النفطي تستمر هذه العملية الى ان يثبت حجم الماء مما يدل على انفصال كل الماء من المشتق النفطي.

نقيس حجم الماء المتكون ونحسب نسبته المئوية حسب المعادلة ادناه:

$$\text{النسبة المئوية للماء في المشتق النفطي} = \frac{\text{حجم الماء في الأنبوب المدرج}}{\text{حجم العينة المستخدمة في التجربة}} \times 100$$

### طريقة الكشف النوعي عن وجود الماء في المشتق النفطي (طريقة كليفور)

تتبع هذه الطريقة لكشف آثار الماء غير الملحوظة بالعين المجردة في المنتجات النفطية الكاشفة للون والطريقة هي:

يوضع 20 مل من المنتج النفطي في قمع فصل ويوضع فيه حبات من برمغنات البوتاسيوم ويخض المزيج جيداً فيظهر في حال وجود الماء تلون وردي شاحب لا يلبث ان يزول بسرعة.

## أسئلة مناقشة:

س1/ هل هذه الطريقة معتمدة لتنقية المركبات النفطية من الماء؟

ام هي فقط دراسة لنسبة الماء في هذه المركبات؟

ج/ هذه الطريقة معتمدة لتحديد نسبة الماء في المنتج النفطي اما بالنسبة للتنقية فهناك عدة طرق على اعتبار ان الماء المتواجد مع النفط غالباً ما يشكل مستحلب معه والطرق المتبعة الصناعية لإزالة استحلاب النفط هي:

1. طريقة النبذ او الطرد المركزي واستخدام الالكتروليتات.
2. الطريقة الحرارية وتجري بتسخين المستحلب وتريقه في الخزانات وتطبق هذه الطريقة عند معالجة المستحلبات غير الثابتة فقط.
3. الطريقة الكيميائية الحرارية وتتطلب مادة مانعة للاستحلاب.

س2/ هل اخذ عينة من المركبات المشوبة كفيلاً بإعطاء النتائج الصحيحة ام ان توزع الماء فيها غير متجانس؟

ج/ بالتأكيد التجربة تعطي نتائج صحيحة لأن هذه الطريقة تستخدم غالباً كطريقة قياسية في جميع البلدان.

مع تحيات ...

مكتب البيت الهندسي للطباعة والاستنساخ  
مجاور الباب الرئيسي للجامعة المستنصرية