التركيب الكيميائي للنفط الخام

إن هيدروكاربونات السلاسل البارافنية والنفثينية والاروماتية هي المركبات الاساسية الداخلة في التركيب الكيميائي للبترول حيث تشكل هذه السلاسل 80 – 90% من تركيب البترول . كما توجد في البترول بالاضافة إلى ذلك كميات ضئيلة نسبيا من المركبات الاوكسجينية والكبريتية والنتروجينية. تتحدد خواص البترول الفيزيائية والكيميائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه. ويمكن تقسيم مكونات النفط الخام إلى قسمين رئيسيين هما مكونات هيدروكاربونية ومكونات غير هيدروكاربونية، وهي كما يلي:

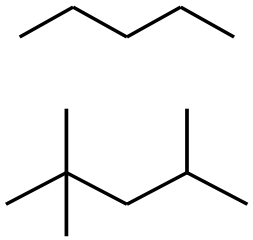
CRUDE OIL

HYDROCARBONS

ALIPHATICS

25%

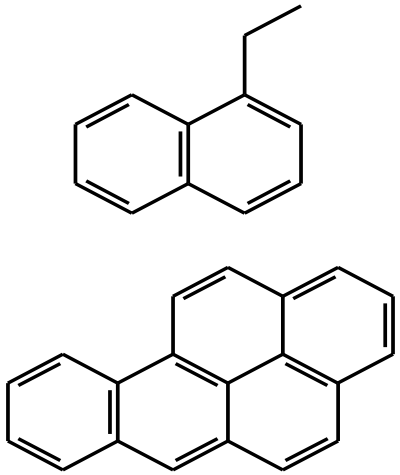
C_1 - C_{60}



AROMATICS

17%

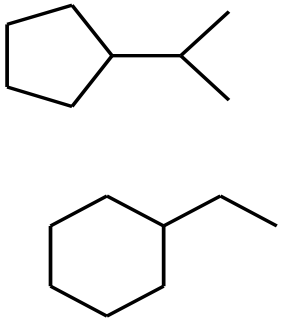
$(C_6H_5)_n$



NAPHTHENES

50%

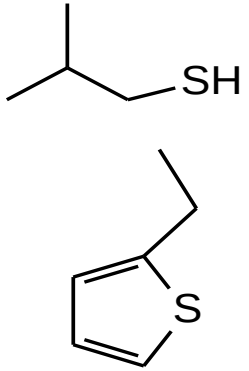
CYCLOALKANES



NON-HYDROCARBONS

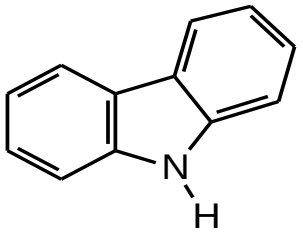
SULFURS

<8%



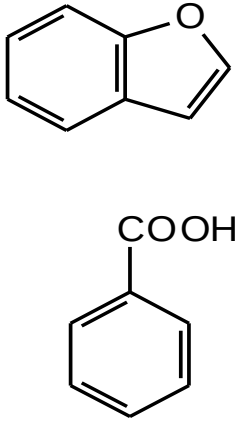
NITROGENS

<1%



OXYGENS

<3%



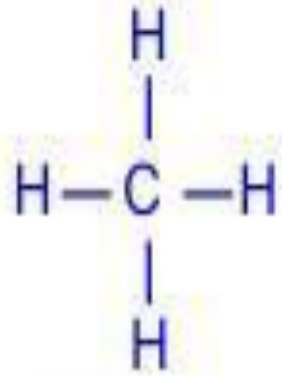
METALLICS

<100PPM

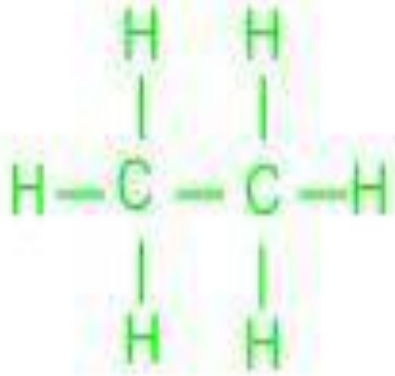
أولا: المركبات الهيدروكاربونية

أ- الهيدروكاربونات البارافينية (الالكانات)

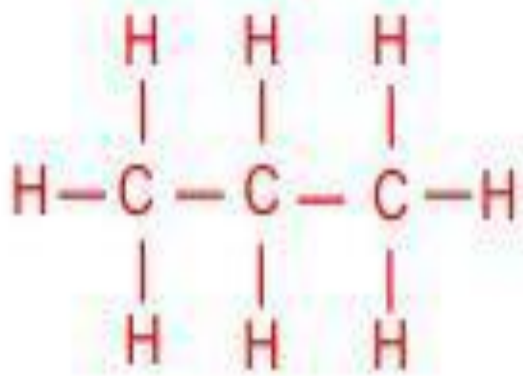
إن الالكانات الداخلة في تركيب النفط عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة الاعتيادية وكما هو معروف عن الالكانات فإنها قد تكون مستقيمة السلسلة أو متفرعة.



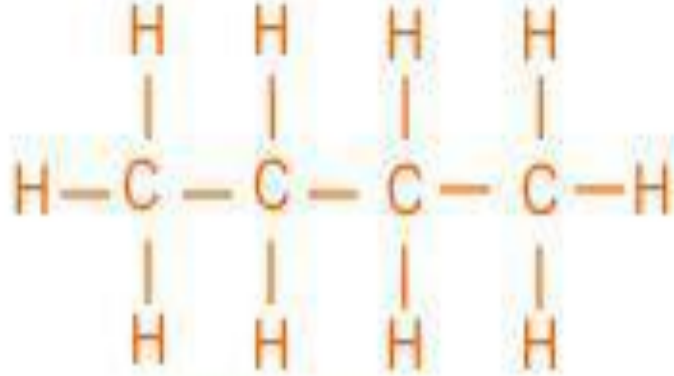
Methane(CH_4)



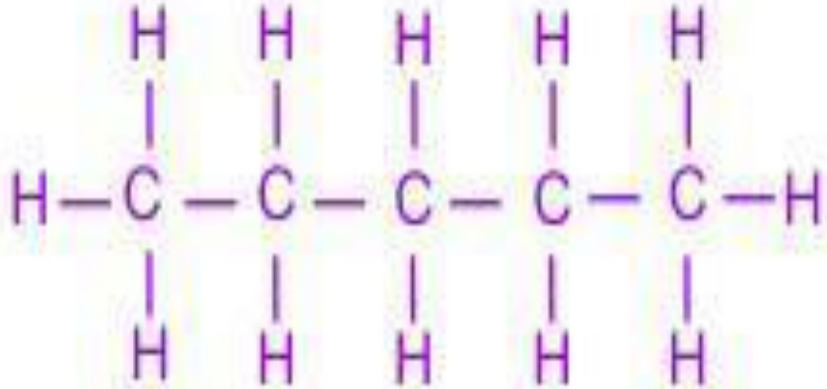
Ethane(C_2H_6)



Propene(C_3H_8)



Normal Butane(nC_4H_{10})



Normal Pentene (C_5H_{12})

ويمكن تلخيص الصفات الفيزياوية لهذه السلسلة كما يلي :

عدد ذرات الكاربون	الحـالة
$C_1 - C_4$	غازات
$C_5 - C_{15}$	سوائل
C_{16} ⟶	مواد صلبة

والمركبات الأربعة الأولى هي الميثان ، والإيثان ، والبروبان والبيوتان والتي تشكل التركيب الاساسي للغازات الطبيعية المصاحبة للبترول الخام .

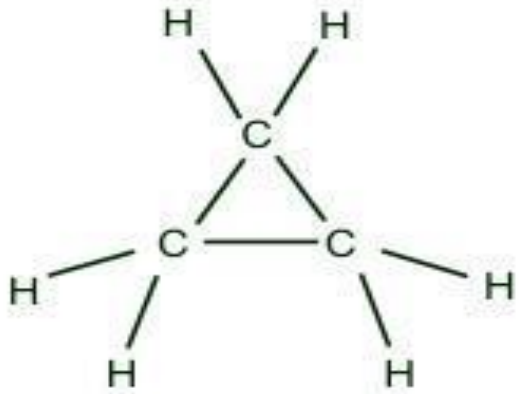
أما المواد التي تحتوي على ذرات كربون من 5 – 15 فإنها تكون مواد سائلة مثل البنتان والهلكسان والهستان والاوكتان ... الخ . بينما تكون المركبات التي تحتوي على أكثر من 15 ذرة كاربون فإنها تشكل المواد الصلبة والتي تسمى (الشموع البارافينيه) وكما نعلم من دراستنا الكيمياء العضوية أن الالكانات أما تكون مستقيمة السلسلة او تكون متفرعة ويزداد عدد الايزومات للالكانات مع زيادة عدد ذرات الكاربون فيها وهذه الصفة اهمية كبيرو في عمليات الفصل بالاضافة إلى تأثيرها على جودة النفط الخام كما انها تؤثر تأثيرا بالغا على بعض الصفات الفيزيائية المهمة للمشتق البترولي .

إن الايزورات المختلفة للالكانات تكون ذات درجات غليان متقاربة الامر الذي يؤدي إلى صعوبة فصل مكونات النفط الخام لذلك نرى أن التركيب الكيميائي للبترول معقد جدا لاحتوائه على لكثير من المركبات العضوية وغير العضوية . ومن الامثلة على تأثير الايزورات في الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات البترول هو مقارنة الهبتان 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 اعلى يكون ذو كثافة اقل وعدد اوكتاني اقل بينما البارافينات المتفرعة تعمل على رفع خصائص وقود الكازولين المحركية.

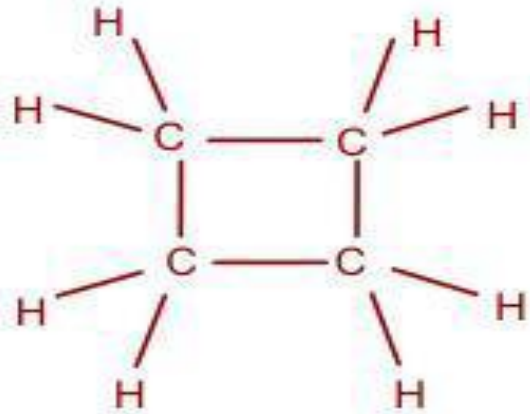
ب- **الهيدروكاربونات النفثينية (الالكانات الحلقية)**

الحلقية المشبعة وصيغتها العامة CnH_2n وهي اكثر الهيدروكاربونات المكونة للنفط. توجد في مشتقات النفط ذات درجات الغليان المنخفضة ومن اهمها البنتان الحلقي cyclopentanc والهكسان الحلقي cyclohexane .

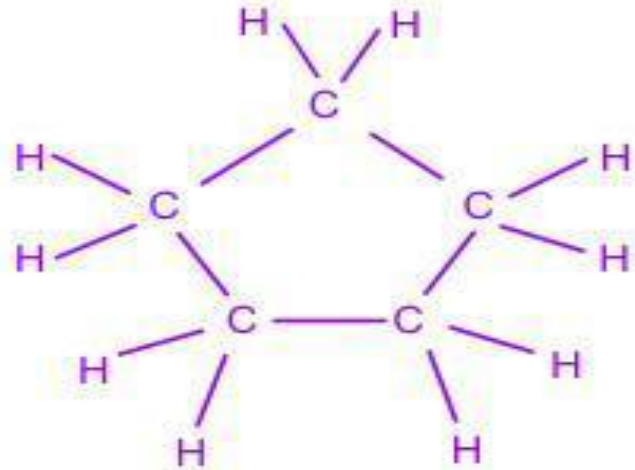
أما نفثينات المشتقات البترولية عالية الغليان فيكون تركيبها متعدد الحلقات اي تحتوي على عده حلقات ذات سلاسل بارافينية .



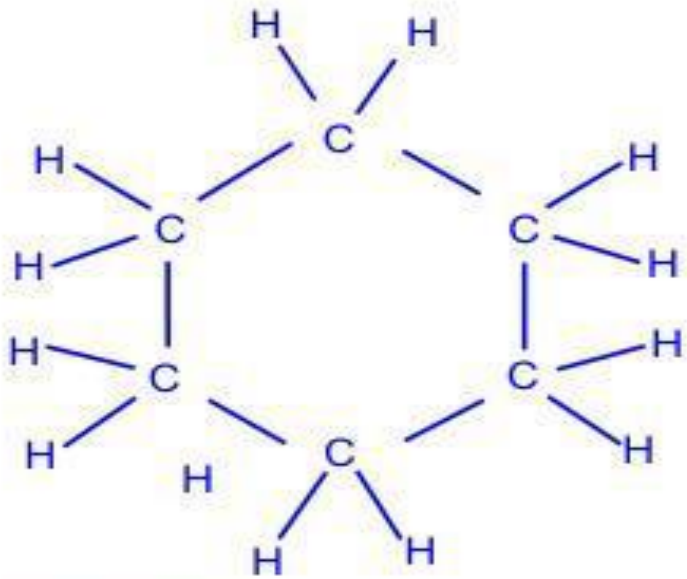
Cyclopropane(C_3H_6)



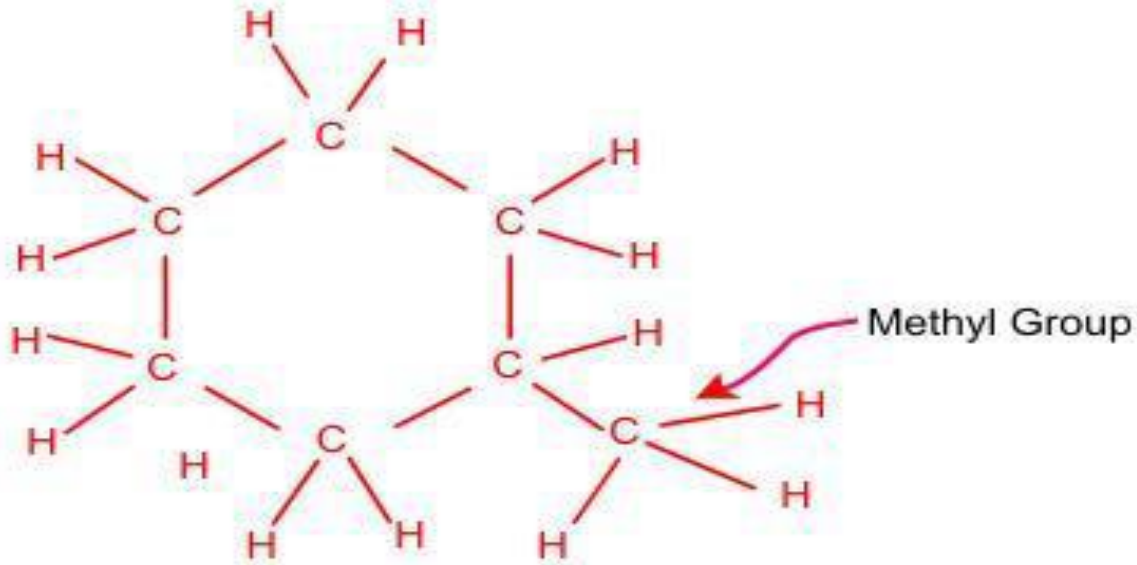
Cyclobutane(C_4H_8)



Cyclopentane(C_5H_{10})



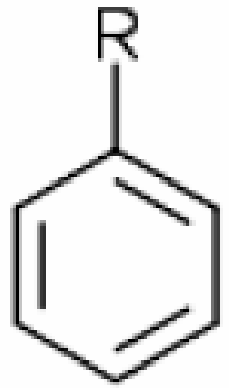
Cyclohexane(C_6H_{12})



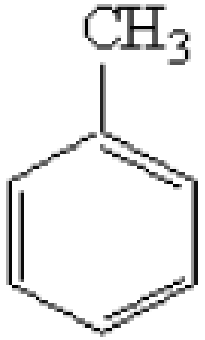
Methyl Cyclohexane(C_7H_{14})

ج- الهيدروكاربونات الاروماتية :

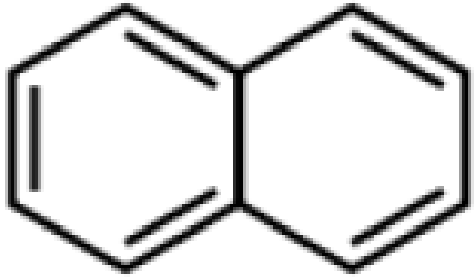
وتشمل البنزين ومشتقاته مثل التولوين وغير ذلك بالاضافة إلى النفثالين ومشتقاته وتدخل في تركيب جميع مشتقات البترول . يحتوي الكازولين على البنزين والتولوين اما الكيروسين فيحتوي على هيدروكاربونات اروماتية احادية الحلقة كما قد يحتوي على مشتقات ثنائي الفنيل والمشتقات ذات درجة الغليان العالية تحتوي في تركيبها على مشتقات البنزين ذات السلسلة الجانبية الاليفاتية الطويلة والقصيرة.



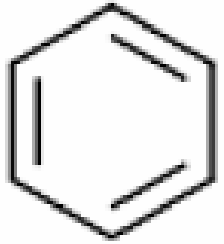
الكيـــــل بنـــــزين



التولـــــــوين

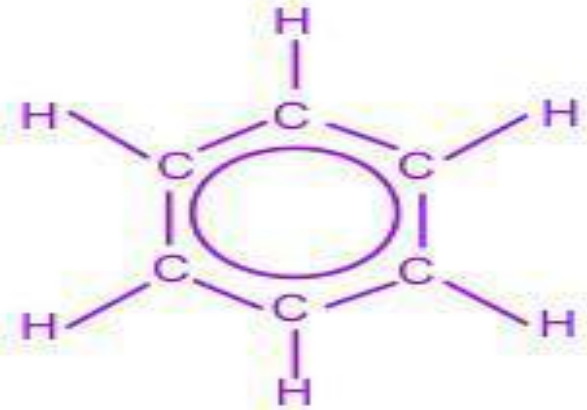


النفثـــــــالين

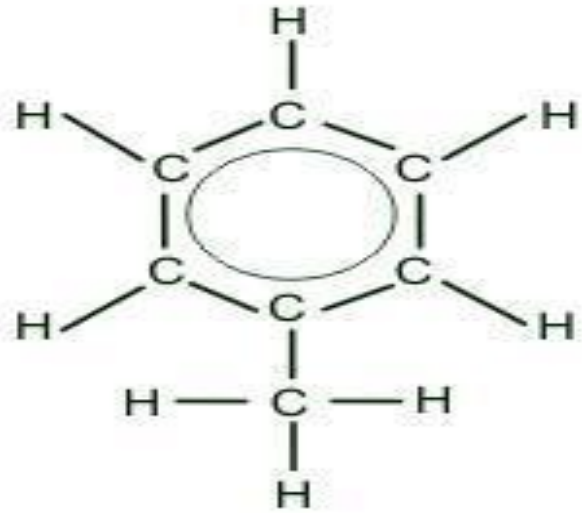


البنزين

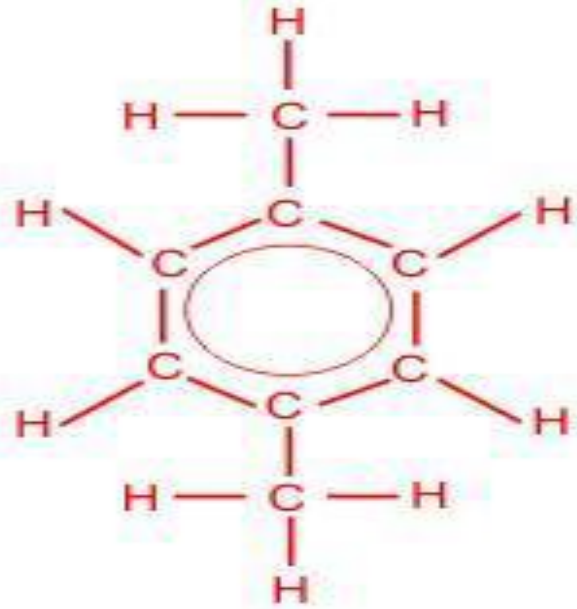
R = سلسلة اليفاتية طويلة أو قصيرة



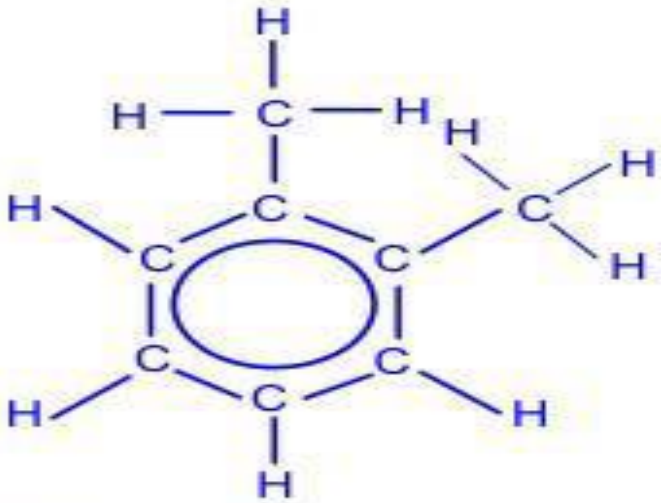
Benzene(C_6H_6)



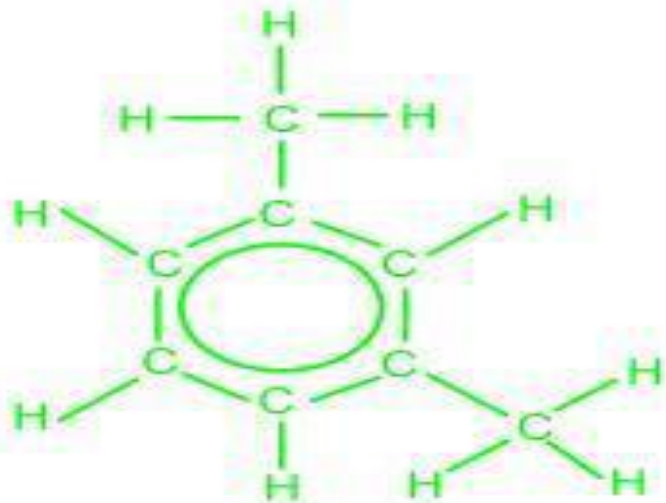
Tolune(C_7H_8)



Para-X ylene(C_8H_{10})



Ortho-Xylene(C_8H_{10})



Meta-X ylene(C_8H_{10})

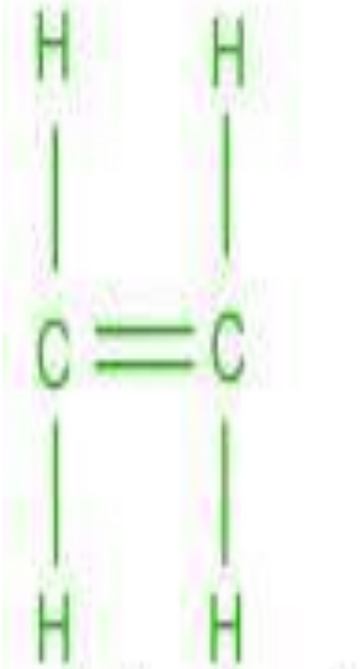
المشتقات البترولية عاليةالغليان تحتوي على هيدروكاربونات اروماتية بنسبة أعلى من المشتقات منخفضة الغليان . أي أن الكازولين يمكن أن يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكاربونات النفثينية ويكون محتواه الاروماتي قليل .

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

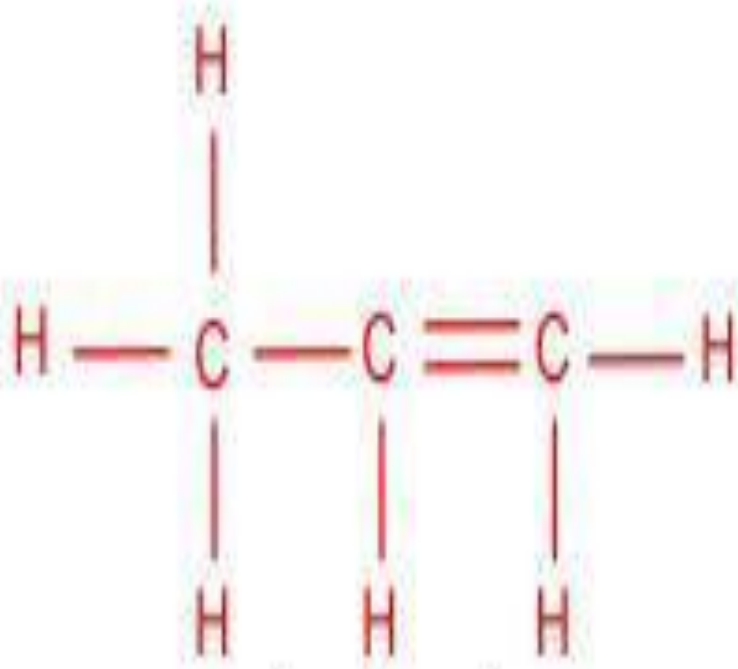
الهيدروكربونات الإليفاتية غير المشبعة (الأوليفينات أوالالكنات)

المركبات الاوليفينة Olefinic hydrocarbons

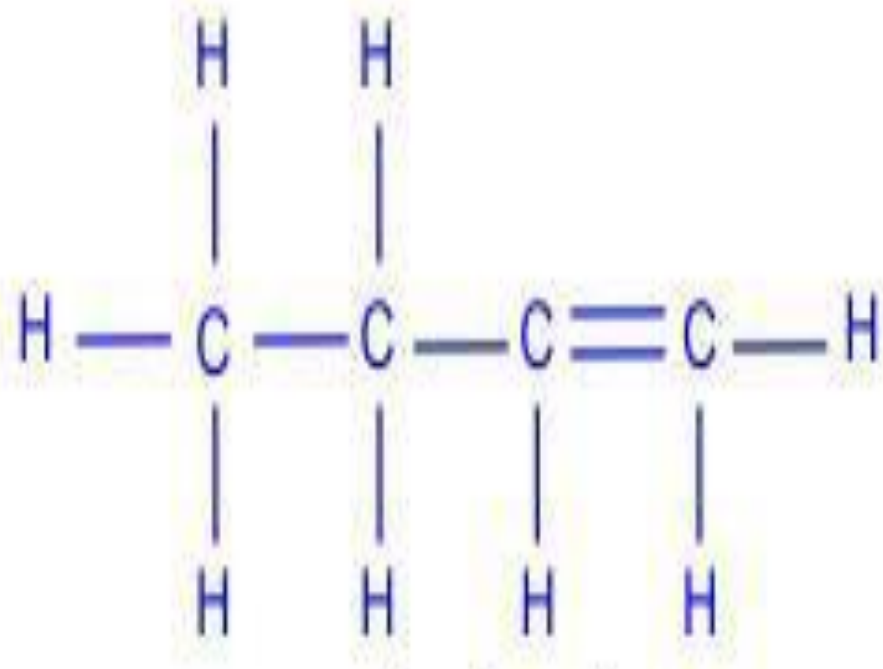
الصيغة العامة لهذه المركبات هي (C_nH_n)، حيث n تأخذ قيمة أكبر من الواحد $(n=2,3,4,5)$. لاتوجد هذه المركبات في النفط، وإن وجدت ستكون بكميات قليلة جداً، توجد أيضاً في نواتج التقطير الجوي وبكميات أكبر وفي القطفات الناتجة عن معالجة القطفات الثقيلة باستخدام عمليات حرارية أو وسيطية. تحوي على رابطة مضاعفة كربون – كربون، وتتصف بالقدرة الكبيرة على التفاعل، حيث تتبلمر وتتجمع بسهولة مشكلةً الراتنجات والصموغ، وهذا يؤدي إلى إنقاص فترة خزن المنتجات النفطية. تعتبر الأوليفينات مركبات غير مرغوب بها في وقود المحركات وزيوت التزليق، إلا أن المجموعة الأولى من هذه المركبات(الإتلين، البروبيلين،،البوتيلين..) تستخدم في الصناعة البتروكيماوية. ويوضح الجدول (١-٦) الخواص الفيزيائية لبعض المركبات الأوليفينية.



Ethylene(C_2H_4)



Propylene(C_3H_6)



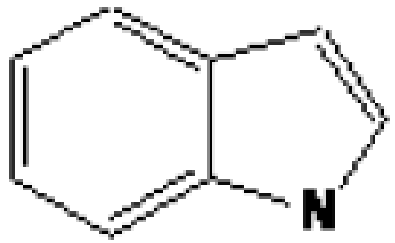
Butylene(C_4H_8)

ثانيا: **المركبات غير الهيدروكاربونية للبترول**

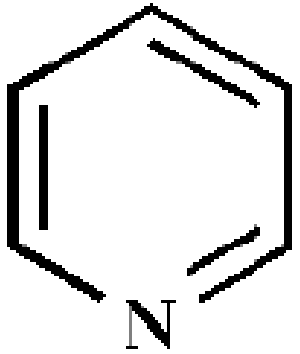
أ- **المركبات الكبريتية** : توجد مركبات الكبريت في جميع انواع البترول أما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها إلى 7% وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد . لذلك يكون البترول الحاوي على نسبة 0.5% واقل كبريت يعد هذا الخام منخفض الكبريت وذوجودة عاليةومن المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام كبريتيد الهيدروجين H_2S ، 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 إلى 0.3%) 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 والاندول والبيرول .

البيرول

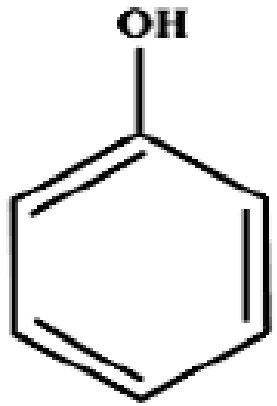


الاندول



البيريدين

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



$R\text{-}COOR^{-}$, R-OH , R-COOH

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

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

وتتقسم هذه المواد إلى قسمين هما 1- راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف . 2-الاسفلتينات هي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكربوكسيلية . لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكربون .

تصنيف النفط الخام

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

1. البترول ذو الاساس البارافيني : يحتوي عموما على الهيدروكاربونات البارافينية وغالبا ما يعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزيت ذات الجودة العالية وقد يحتوي على نسبة قليلة من المواد الاسفلتية.

2. البترول ذو الاساس الاسفلتي : يحتوي على نسبة عالية من المواد الاسفلتية وغالبا يكون محتواه الهيدروكاربوني من النوع الحلقي (النفثيني) وتكون نسبة الشمع البارافيني فيه قليلة جدا وتحتاج زيوت التزيت المنتجة منه إلى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات البارافينية .

3. **البترول ذو الاساس المختلط** : ويحتوي هذا النوع علىنسب متساوية من الشمع البارافيني والمواد النفثينية بالاضافة لاحتوائه على هيدروكاربونات اروماتية بنسب قليلة.

4- النفط الخام ذات الاساس الاروماتي : يحتوي هذا النوع على كميات كبيرة نسبيا من المركبات الاروماتية ذات الاوزان الجزيئية الواطئة و النفثينات و كميات قليلة من الاسفلت وزيوت التشحيم .

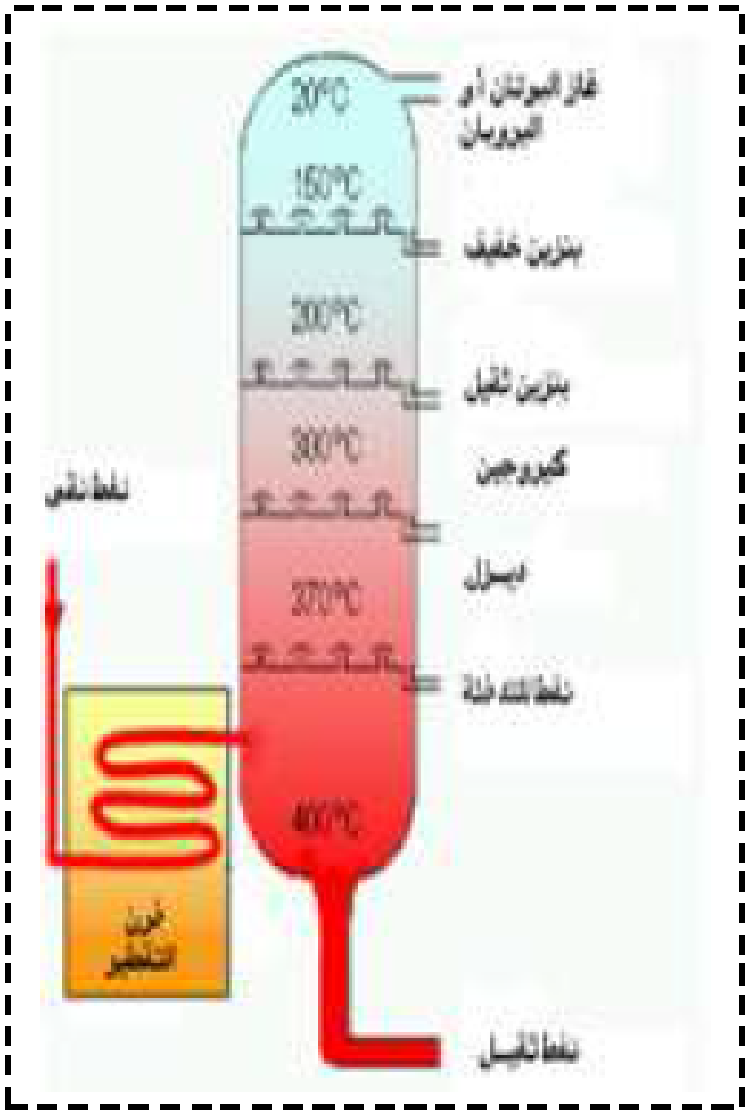
تركيب البترول (النفط الخام) :

أثناء عمليات التصفية ، يتم فصل الكيماويات المكونة للنفط عن طريق التقطير التجزيئي، وهي عملية فصل تعتمد على نقط الغليان النسبية (أو قابلية التطاير النسبية) للمواد المختلفة الناتجة عن تقطير النفط. وتنتج المنتجات المختلفة بترتيب نقطة غليانها بما فيها الغازت الخفيفة ، مثل :الميثان ، الإيثان ، ويتكون النفط من الهيدروكربونات، وهذه بدورها تتكون من مركبات عضوية تحتوي على الهيدروجين والكربون .وبعض الأجزاء غير الكربونية مثل النيتروجين والكبريت والأكسجين ، وبعض الكميات الضئيلة من الفلزات مثل الفاناديوم أو النيكل ، ومثل هذه العنا□ر لا تتعدى ١% من تركيب النفط.

وأخف أربعة ألكانات هم :ميثانCH_4 ، إيثانC_2H_6 ، بروبانC_3H_8 ، بيوتان C_4H_{10}. وهم جميعا غازات. منتجات السلاسل الكربونية C_{5-7} كلها خفيفة ، وتتطاير بسهولة ، نافثا نقية. ويتم استخدامهم كمذيبات وسوائل التنظيف الجاف ومنتجات تستخدم في التجفيف السريع الأخرى. أما السلاسل الأكثر تعقيدا من C_6H_{14} إلى $C_{12}H_{26}$ فهي تكون مختلطة بعضها البعض وتكون البنزين) الجازولين). ويتم □نع الكيروسين من السلاسل الكربونية C_{10} إلى C_{15} ثم وقود ديزل وزيت المواقد في المدى من C_{10}إلى C_{20} أما زيوت الوقود الأثقل من ذلك فهي تستخدم في محركات السفن وجميع هذه المركبات النفطية سائلة في درجة حرارة الغرفة.

زيوت التشحيم والشحم شبه الصلب والفازلين تتراوح من C_{16} إلى C_{20} السلاسل الأعلى من C_{20}تكون صلبة ، بداية من شمع البرافين ، ثم بعد ذلك القطران ، القار ، الأسفلت ، وتتواجد هذه المواد الثقيلة في قاع برج التقطير.

يعطي التسلسل التالي مكونات النفط الناتجة بحسب تسلسل درجة غليانها تحت تأثير الضغط الجوي في التقطير التجزيئي بالدرجة المئوية:



- إثير بترول : 40 – 70 C° يستخدم كمذيب
- بنزين خفيف : 60 – 100 C° يستخدم كوقود للسيارات
- بنزين ثقيل : 100- 150 C° يستخدم كوقود للسيارات
- كيروسين خفيف : 120 – 150 C° يستخدم كمذيب ووقود للمنازل
- كيروسين : 150 – 300 C° يستخدم كوقود للمحركات النفاثة
- ديزل : 250 – 350 C° يستخدم كوقود ديزل / وللتسخين
- زيت تشحيم > 300 C° :يستخدم زيت محركات
- الأجزاء الثقيلة الباقية : قار ، أسفلت ، شمع ، وقود متبقي .