الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كـلـيـة الـتـكـنـولـوجـيـا

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

العام الدراسي: 2022/2021

المقياس: كيمياء البترول والغاز

المستوى الدراسي: ماستر 1، بتروكيمياء

الأستاذ: عمار بن مية

الفصل 1 : أصل البترول

الـــدرس 1

تعريف البترول

البترول هو وقود أحفوري يتشكل خلال حوالي 20 إلى 350 مليون سنة. يُطلق عليه أيضًا "الزيت" أو "الزيت الخام" ، وهو ناتج عن تحلل الكائنات البحرية (العوالق بشكل أساسي) المتراكمة في الأحواض الرسوبية ، في قاع المحيطات والبحيرات والأنهار.

يستغرق تحويل المادة العضوية إلى بترول عشرات الملايين من السنين ، يمر عبر وسيط يسمى الكيروجينKérogène . يمكن بعد ذلك حبس النفط المنتج في تكوينات جيولوجية محددة ، تسمى "الخزانات الصخرية"Roches-réservoirs التي تشكل حقول النفط "التقليدية" المستغلة اليوم.

أصل البترول

تم تناول أصل وجود البترول كتطور جيولوجي للمادة العضوية ابتداء من القرن التاسع عشر، قبلها كان الحديث يدور عن منشأ غير عضوي لهذه المادة. مثلا: تفاعل الماء مع كاربيدات المعادن. هناك بعض الباحثين أرجعوا أصل البترول إلى بقايا الغلاف الجوي الابتدائي للأرض أو إلى تفاعلات معينة كحالة فيشر تروبش في أعماق الأرض. بيد أن الكربون الموجود في طبقات الأرض متواجد أكثره في المواد العضوية الملتصقة في الصخور الرسوبية.

تم اكتشاف وجود مواد عضوية نشطة ضوئيا داخل أعماق الأرض وهذه المواد لا يمكنها أن تنشأ دون وسيط من الكائنات الحية الدقيقة، تم اكتشاف مواد:

- البورفيرين Porphyrine وهي مواد تتواجد كعامل مرافق في الكلوروفيل المتواجد في يخضور النبات أو مثل الهيم المتواجد في هيموغلوبين الدم.
- الايزوبرينويد Isoprénoides وهي مادة هيدروكربونية تستخلص من سلسلة الفيتول الموجود في كلورفيل النبات.
- ستيرويدات Stéroides وتري تربنويد Triterpénoides وهي مركبات مميزة لا توجد إلا في الكائنات الحية.

من كل ما سبق يمكن القول أن الأصل العضوي للبترول هو الكائنات الحية المغروسة في الصخور عند ترسبها.

من المواد العضوية إلى البترول

1- تراكم المواد العضوية في الرواسب

تأتي المادة العضوية من الكائنات الحية (العوالق ، النباتات ، الحيوانات ، إلخ). تتكون أساسا من الكربون والهيدروجين والنيتروجين والأكسجين ، وتشكل ما يسمى "الكتلة الحيوية". يتم تدمير هذه الكتلة الحيوية بشكل عام بواسطة البكتيريا ولكن جزءًا صغيرًا (أقل من 1 ٪) يترسب في قاع البيئات المائية.

في هذه البيئة الفقيرة بالأكسجين، يتم الحفاظ على المادة العضوية جزئيًا. ثم تختلط مع المواد المعدنية (جزيئات الطين أو الرمل الناعم) ، مما يؤدي إلى تكوين حمأة الترسيب. تتراكم هذه في طبقات متتالية على مدى عشرات أو حتى مئات الأمتار.

2- تشكيل الكيروجين

عندما يبدأ الترسيب على عمق حوالي 1000 متر تحت قاع المحيط ، تخضع المادة العضوية الموجودة في حمأة الترسيب لعملية تحول تحت تأثير البكتيريا اللاهوائية (التي تعيش في بيئة خالية من الأكسجين). يستخرجون منه الأكسجين والنيتروجين ، مما يؤدي إلى تكوين الكيروجين. إنه مركب صلب ينتشر على شكل خطوط في الرواسب ، يحتوي في الغالب على الكربون والهيدروجين.

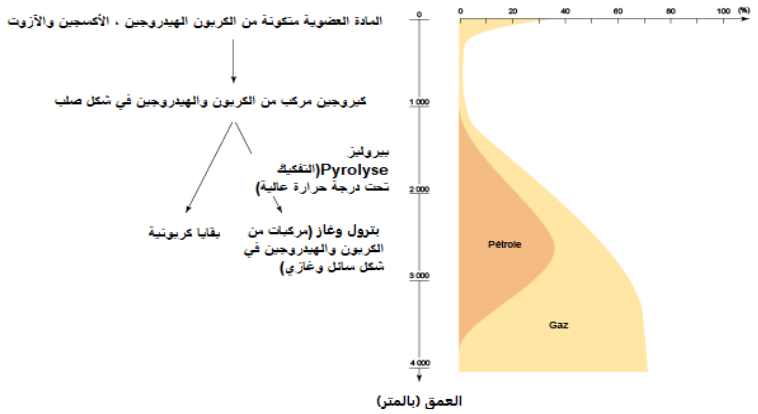
3- نضوج الكيروجين إلى البترول

من خلال كتلتها ونتيجة لتغطيتها بواسطة رواسب جديدة ، تغرق الطبقات الرسوبية بشكل طبيعي في القشرة الأرضية. خلال هذه الظاهرة وعلى عمق يزيد عن 1000 متر تحت قاع المحيط ، تتصلب البقايا المعدنية لحمأة الترسيب وتتحول إلى صخرة غير نفوذة نسبيًا. يسمى هذا التكوين "حجر الأساس" Roche-mère، حيث يحبس الكيروجين.

حجر الأساس هو أيضًا يتم حبسه، لذلك يتعرض الكيروجين لضغوط ودرجات حرارة متزايدة من الطاقة الحرارية الأرضية ، حيث تزداد بنحو 3 درجات مئوية كل 100 متر. عند درجة حرارة أعلى من 60 درجة مئوية ، وهو ما يتوافق مع دفن في عمق ما يقرب من 1500 إلى 2000 متر ، يخضع الكيروجين لتكسير حراري ، يُطلق عليه أيضًا "الانحلال الحراري". يزيل هذا التحول الكيميائي النيتروجين والأكسجين المتبقيين لترك الماء وثاني أكسيد الكربون والهيدروكربونات ، وهي جزيئات تتكون حصريًا من الكربون والهيدروجين. يسمى خليط الهيدروكربونات السائلة بالنفط الخام.

يتم أيضًا إنتاج الهيدروكربونات في شكل غازي (ميثان) أثناء تحول الكيروجين. تبين أن نسبة الغاز داخل صخرة الأساس تكون أعلى كلما طالت مدة ودرجة حرارة تحول الكيروجين:

- بين 60 درجة و 120 درجة مئوية (بين 2000 و 3000 متر في العمق) ، ينتج الكيروجين بشكل أساسي البترول وكمية صغيرة من الغاز ؛
- من 120 درجة مئوية (أو 3000 متر) ، يصبح إنتاج الزيت من الكيروجين ضئيلًا. تتحول الهيدروكربونات السائلة في صخر الأساس بدورها إلى جزيئات غاز تحت تأثير درجة الحرارة والضغط ؛
- فوق 150 درجة مئوية (أي تغلغل أكبر من 4000 متر) ، يتكون الغاز فقط.



أنواع الهيدروكربونات المتولدة من الكيروجين حسب عمق الدفن

حالة الصخر الزيتي

عندما لا يتم دفن حجر الأساس بشكل كافٍ ، فإن الكيروجين الذي يحتوي عليه لا يخضع للانحلال الحراري. يطلق عليه اسم الزيت الصخري ، وهو وقود أحفوري في مرحلة "ما قبل النفط" في عملية نضوج الكيروجين. من خلال عملية صناعية ، يمكن تحويله إلى بترول عن طريق التحلل الحراري (عند 500 درجة مئوية لتسريع نضج الكيروجين).

تشكيل حقول النفط Gisements de pétrole

النفط مادة خام يمكن استغلالها بسهولة عندما تتواجد في خزان بسبب ظاهرة الهجرة.

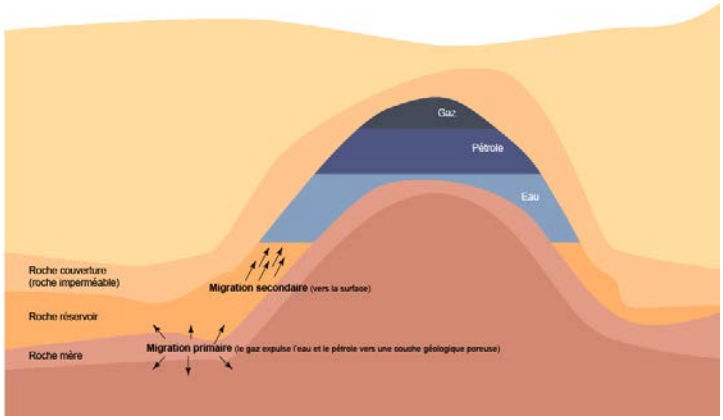
1- الهجرة الأولية

يتم احتواء النفط الخام مبدئيًا في صخرة الأساس، وهي مضغوطة وغيرنفوذة. من خلال آلية لا تزال غير مفهومة جيدًا (مرتبطة بالتأكيد بزيادة الضغط في صخر الأساس أثناء دفنها) ، يمكن أن ينفلت النفط والغاز من الكيروجين من تكوينهما الأصلي ، ثم الهجرة نحو صخر الخزان.

2- الهجرة الثانوية

عند الكثافة المنخفضة ، يميل الزيت المنفلت (الممزوج بالماء والغاز المذاب) إلى الارتفاع إلى سطح الأرض. ينتشر ببطء شديد عبر الطبقات الرسوبية القابلة للاختراق المجاورة للصخر الأساسي:

بشكل عام، لا تتوقف الهجرة الثانوية للنفط. ينتهي الزيت بالوصول إلى الأمتار القليلة الأولى من الأرض ، حيث يتحلل إلى قطران تحت تأثير البكتيريا. ويطلق على الوقود الأحفوري المنتج بعد ذلك ما يسمى بالزيوت "الثقيلة" أو "الثقيلة جدًا" ورمال القطران.
في بعض الأحيان يتم منع هجرة النفط الخام إلى السطح عن طريق تكوين جيولوجي غير منفذ، مثل طبقة من الملح، على سبيل المثال، تسمى "صخرة الغطاء"roche couverture (وتسمى أيضًا "صخرة غير نفودة"). يتشكل تراكم النفط المرتبط بالمياه والغاز في الطبقة السفلية ، مما يؤدي إلى تكوين صخور الخزان أسفل صخرة الغطاء. في هذا الخزان المسامي ، يتراكم الغاز فوق النفط الخام ، والذي ينتهي به الأمر فوق الماء بسبب كثافات هذه المنتجات (الغاز الطبيعي أخف من النفط ، وهو نفسه أخف وزناً من الماء).



يتركز جزء فقط من النفط الخام في صخور الخزان. في الواقع ، تظل 10 إلى 40٪ من الهيدروكربونات محاصرة في الصخر الأم بطريقة منتشرة. يُعرف زيت الأم بعد ذلك باسم "الزيت الصخري" أو "النفط الصخري".

تصنيف البترول

كل عملية تكوين فريدة من نوعها: يحتوي حقل النفط على مزيج من الهيدروكربونات التي تميزه وفقًا للتاريخ الجيولوجي للمنطقة التي تطور فيها.

لذلك فإن الأصل الجغرافي هو أحد معايير تصنيف النفط (الخليج الفارسي ، بحر الشمال ، فنزويلا ، نيجيريا ، إلخ). ومع ذلك ، لإجراء مقارنات بين المواقع المختلفة ، توجد معايير أخرى. أهمها **قياسات اللزوجة** Viscosité و**محتوى الكبريت** Teneur en souffre من النفط الخام.

اعتمادًا على اللزوجة ، يتم تحديد أربعة أنواع من الرواسب (خفيفة ، متوسطة ، ثقيلة أو ثقيلة جدًا وقطران). كلما كان النفط الخام أكثر لزوجة ، كان "أثقل:"

- حقول النفط الخفيف: مظهر النفط الخام يشبه مظهر الديزل. تمثل الرواسب الصحراوية هذه الخاصية ؛

- حقول النفط المتوسطة: لزوجة النفط الخام متوسطة بين النفط الخفيف والنفط الثقيل. هذه ، على سبيل المثال ، ودائع في الشرق الأوسط ؛
- رواسب النفط الثقيل أو الثقيل للغاية: يتدفق النفط الخام بصعوبة في درجة حرارة الغرفة. ودائع أمريكا الجنوبية مثال على ذلك.
- رواسب القطران أو البيتومين: النفط الخام شديد اللزوجة أو حتى صلب في درجة حرارة الغرفة. الاحتياطيات الرئيسية من هذا النوع موجودة في كندا.

هذه الخاصية مهمة في تحديد ربحية العملية. في الواقع، اللزوجة المنخفضة أو الزيت الخفيف أسهل في الاستخراج والمعالجة من الزيت الثقيل.

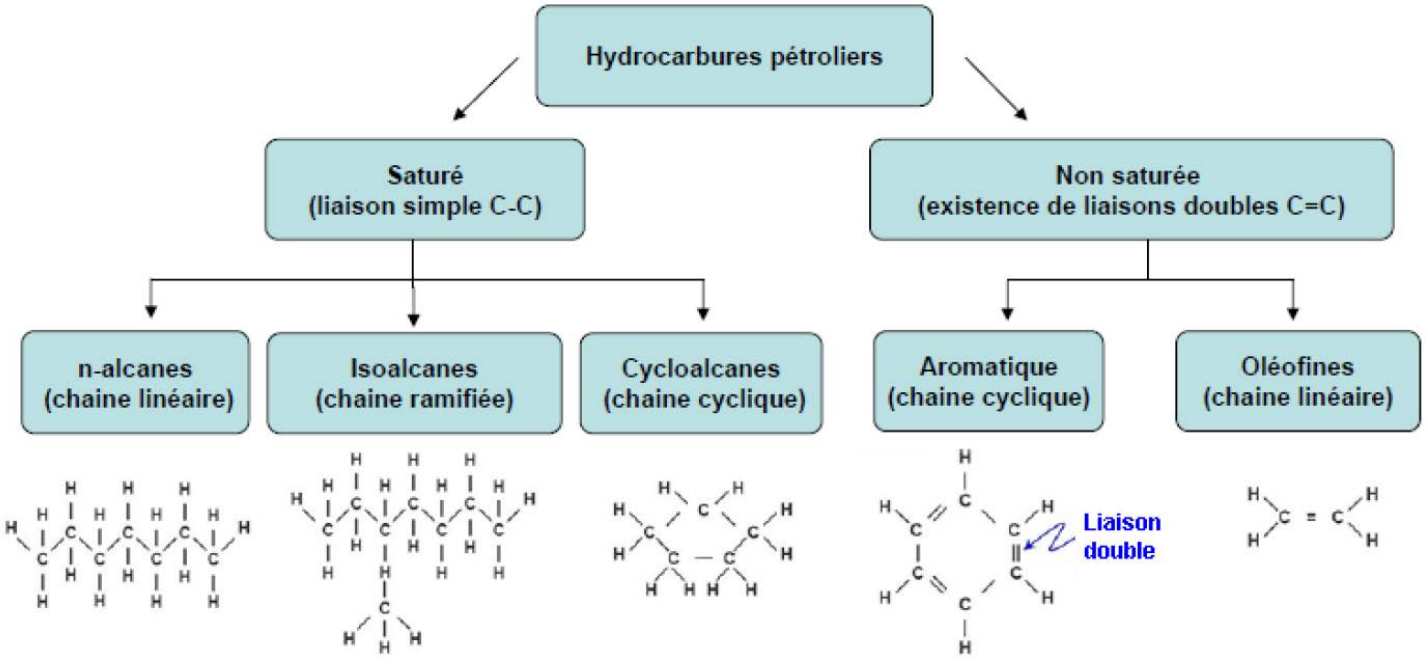
يميز محتوى الكبريت الزيت الخام اللين doux (محتوى منخفض من الكبريت) عن المُكَبرَت.

تم العثور على رواسب الزيت اللين في إفريقيا على وجه الخصوص ، وعلى رواسب الزيت المكبرت في أمريكا الشمالية.

يستخدم هذا القياس لمرحلة تكرير البترول ، حيث يفضل الزيت ذو المحتوى منخفض من الكبريت.

التركيبة الكيميائية للبترول الخام

Éléments	Pourcentage
Carbone	83 à 87 %
Hydrogène	10 à 14 %
Azote	0,1 à 2 %
Oxygène	0,05 à 6,0 %
Soufre	0,05 à 6,0 %
Métaux	< 0,1 %



عند تكرير البترول الخام يتم فصل المكونات حسب عدد ذرات الكربون فيها بحيث نجد:

- الغازات التي تحتوي على عدد من ذرات الكربون بين 1 و 4 ، مثل الميثان ،
- النفطا Naphta: سائل يحتوي على 5 أو 6 ذرات كربون يستخدم في صناعة البلاستيك.
- البنزين L'essence الذي يحتوي على ما بين 7 و 11 ذرة كربون ،
- الكيروزين Kérosène الذي يحتوي على ما يصل إلى 13 ذرة كربون
- الديزل Diesel، الذي يحتوي على ما يصل إلى 25 ذرة كربون.
- المخلفات لإنتاج زيوت تشحيم صناعية وبرافين وزيت وقود ثقيل وزفت.

خصائص مكونات البترول الخام Propriétés de fraction pétrolière

نقصد بالمكون أو جزء البترول هو ناتج من نواتج عملية تكرير البترول الخام، مثلا:

الأجزاء الخفيفة:

البنزين الخفيف: يتم فصله بالتقطير التحليلي في الضغط الجوي.

الغازوال: تحت الفراغ.

الأجزاء الثقيلة:

فضلات التقطير Distillat الخفيفة والمتوسطة والتي يتم فصلها تحت تأثير الفراغ الكاثودي.

من أجل دراسة خصائص المكون البترولي، أول شيء يجب **معرفة المكونات الكيميائية**، باستخدام الطرق التالية:

- معامل الانكسار ،
- الكثافة ،
- نقطة الأنيلين ،
- الانكسار النوعي ،
- أطياف الكتلة ،
- الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ،
- وكذلك فصل العائلات الكيميائية المختلفة عن طريق الامتزاز الانتقائي على هلام السيليكا.

Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013; Wang et Stout, 2007)

Groupe	Composés	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout intermédiaire	Mazout lourd
					Léger	Lourd		
Alcanes	**Totaux**	%	50 - 60	65 - 95	55 - 90	25 - 80	25 - 35	20 - 30
	Alcanes non cycliques		45 - 55	35 - 45	40 - 85	20 - 60	10 - 25	10 - 20
	Cycloalcanes		5	25 - 50	5 - 35	0 - 10	0 - 5	0 - 5
Alcènes			5 - 10	0 - 10	-	-	-	-
Aromatiques	**Totaux**		25 - 40	5 - 25	10 - 35	15 - 40	40 - 60	30 - 50
	BTEX		15 - 25	0,5 - 2,0	0,1 - 2,5	0,01 - 2,0	0,05 - 1,0	0,00 - 1,0
	HAP		-	0-5	10 - 35	15 - 40	30 - 50	30 - 50
Composés polaires	**Totaux**		-	0-2	1 - 15	5 - 40	15 - 25	10 - 30
	Résines		-	0-2	0 - 10	2 - 25	10 - 15	10 - 20
	Asphaltènes		-	-	0 - 10	0 - 20	5 - 10	5 - 20
Métaux		ppm	-	-	30 - 250	100 - 500	100 - 1 000	100 - 2 000
Soufre		%	0,02	0,1 - 0,5	0 - 2	0 - 5	0,5 - 2	2 - 4

الخصائص الفيزيائية

- **اللزوجة ونقطة الانسكاب La viscosité et le point d'écoulement:**

تتناسب اللزوجة عكسيا مع درجة الحرارة وتتعلق بالتركيبة الكيميائية للمكون البترولي فإذا كانت خفيفة كانت اللزوجة أقل، مثلا: البنزين والديزل 0.5 ;2.0 $mPa.s^{-1}$ في درجة حرارة 15C°.

بينما نقطة الانسكاب هي درجة الحرارة الأدنى التي تنطلق عندها العينة في السيلان.

- **الكثافة Densité:** نميز البترول الخفيف عن الثقيل باستخدام هذه الخاصية.

- **الذوبانية La solubilité:** وهي القابلية للذوبان في الماء وهي مهمة جدا لأن بعض المواد قد تكون سامة للكائنات البحرية.

- **نقطة الإضاءة Le point d'éclair:** هي درجة الحرارة الدنيا التي تتبخر فيها المادة معطية مع الهواء خليطا قابلا للاشتعال في وجود الشرارة حيث تعتبر كل نقطة أقل من 61 درجة مئوية تعبر عن مادة سريعة الاشتعال وهو الحال مع أغلب المنتجات البترولية.

- **التوتر السطحي La tension superficielle /interfaciale:** ويقصد به الروابط بين المادة والماء فكلما كانت ضعيفة كانت المادة فوق الماء ومنفصلة عنه.

Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013)

Propriété	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout intermédiaire	Mazout lourd
				Léger	Lourd		
Viscosité	mPa.s (15 °C)	0,5	2,0	5 à 50	50 à 50 000	1 000 à 15 000	10 000 à 50 000
Point d'écoulement	°C	-	-35 à -10	-40 à 30	-40 à 30	-10 à 10	5 à 20
Densité	g/ml (15 °C)	0,72	0,84	0,78 à 0,88	0,88 à 1,00	0,94 à 0,99	0,96 à 1,04
Densité API	degré API	65	35	30 à 50	10 à 30	10 à 20	5 à 15
Solubilité dans l'eau	mg/l	200	40	10 à 50	5 à 30	10 à 30	1 à 5
Point d'éclair	°C	-35	45	-30 à 30	-30 à 60	80 à 100	> 100
Tension interfaciale	mN/m (15 °C)	27	27	10 à 30	15 à 30	25 à 30	25 à 35

الـفـصـل الـثـانـي: المحتوى غير الهيدروكربوني في البترول

بالإضافة إلى الخلائط اللانهائية عمليًا من المركبات الهيدروكربونية التي تشكل النفط الخام ، فإن **الكبريت والنيتروجين والأكسجين** توجد عادة بكميات صغيرة ولكن غالبًا ما تكون مهمة:

الكبريت S: هو ثالث أكثر المكونات الذرية وفرة في البترول الخام بعد الكربون والهيدروجين، حيث يوجد الكبريت في الأجزاء الثقيلة بشكل متكرر في الجزيئات متعددة الحلقات الكبيرة التي تحتوي أيضًا على النيتروجين والأكسجين.

يختلف إجمالي الكبريت في النفط الخام من أقل من **0.05** في المائة (بالوزن) ، كما هو الحال في بعض **الزيوت الفنزويلية.**

إلى حوالي **2** في المائة لمتوسط **خامات الشرق الأوسط.**

وما يصل إلى **5** في المائة أو أكثر في **الزيوت المكسيكية الثقيلة أو المسيسيبي.**

بشكل عام، كلما زادت كثافة النفط الخام (أو لزوجته التي تحدد ما إذا كان الخام ثقيلًا أم متوسطًا أم خفيفًا)، زاد محتواه من الكبريت.

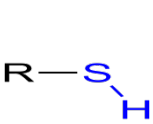
تتم إزالة الكبريت الزائد من النفط الخام قبل التكرير، لأن أكاسيد الكبريت المنبعثة في الغلاف الجوي أثناء احتراق النفط قد تشكل ملوثًا رئيسيًا ، كما أنها تعمل أيضًا كعامل تآكل كبير في معدات معالجة النفط وتخزينها ونقلها.

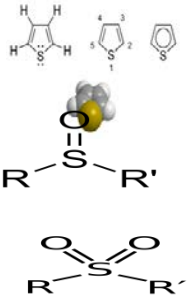
Element Properties	
atomic number	16
atomic weight	32.064
melting point	
rhombic	112.8 °C (235 °F)
monoclinic	119 °C (246 °F)
boiling point	444.6 °C (832 °F)
density (at 20 °C [68 °F])	
rhombic	2.07 grams/cm^3

monoclinic	1.96 grams/cm^3
oxidation states	−2, +4, +6
electron configuration	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

أمثلة: (SO_4^{2-}) +6 (sulfate, SO_3^{2-}), and +4 (sulfite, S^{2-}), −2 (sulfide, كلورين S_2Cl_2، Thionyl chloride $SOCl_2$، hexafluoride, SF_6

- الثيوفان Théophène
- الثيولات Thiol
- السيلفوكسيدات Sulfoxide
- السيلفونات Sulphones
-





- يتم نزع المحتوى من الكبريت بواسطة عملية التحطيم للجزيئات المحتوية عليه لينتج H_2S (غاز).
- عن طريق المعالجة بالهيدروجين، حيث يتم استبدال ذرات الكبريت بذرات الهيدروجين بينما يرتبط الكبريت بذرتي هيدروجين معطيا سيلفيد الهيدروجين.

الآزوت N والأكسجين O:

Nombre atomes	Atomes			
	C	O	N	S
3	Cyclopropane	Oxirane	Aziridine	Thiirane
4	Cyclobutane	Oxétane	Azétidine	Thiéthane
5	Cyclopentane	Tétrahydrofurane	Pyrrolidine	Tétrahydrothiophène
6	Cyclohexane	Tétrahydro-2H-pyrane	Pipéridine	Tétrahydro-2H-thiopyrane