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: طرق تحليل المنتجات البترولية
المستوى الدراسي: سنة ثالثة ليسانس صناعات بتروكيميائية
السداسي الـ 6

الدرس الأول

منشأ البترول: البترول هو مادة أحفورية تتشكل على ملايين السنين من أصل عضوي ثم يتحول مع الغوص في الأعماق (زيادة الحرارة والضغط) إلى مادة وسيطة تسمى الكيروجين Kerogen ثم يتحول مع الزمن وزيادة الغوص إلى بترول (Petroleum أو Oil).

Petroleumهي كلمة لاتينية مركبة من Petro وتعني الصخر و Oleumوتعني الزيت.

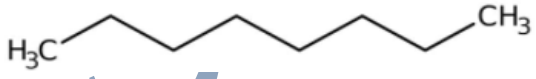
أما كيميائيا: فهو خليط معقد من المركبات الهيدروكربونية (Hydrocarbons) صيغته C_nH_m أي أنه يتشكل أساسا من عنصري الكربون (C) بنسبة تقارب 84% والهيدروجين (H) بنسبة تقارب 11% أما بقية النسبة فتتشكل أساسا من العناصر: أكسجين (O)، نتروجين (N) وكبريت (S).

تذكرة بالكيمياء العضوية

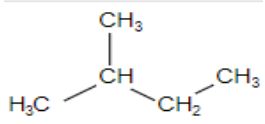
يتكون البترول أساسا من **جزيئات هيدروكربونية Hydrocarbons** وهذه بدورها تتكون من عائلتين:

مشبعة Satured (أي لا يوجد فيها إلا روابط أحادية بسيطة) وغير مشبعة Insatured (وهي جزيئات تحوي روابط ثنائية):

1- *الهيدروكربونات المشبعة(الألكانات Alcanes)*: منها الخطية Linear وصيغتها C_nH_{2n+2}، **مثل:** الميثان CH_4 و n-octane C_8H_{18}.

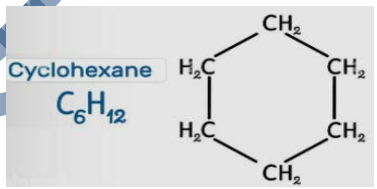


ومنها المتفرعة Ramified ، وصيغتها C_nH_{2n+2}، مثل C_5H_{12} isopentane



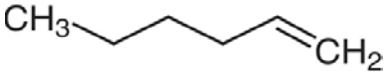
وتسمى كلها في لغة البترول: برافينات **Paraffins**.

ومنها الحلقية Cycloalcanes، وصيغتها C_nH_{2n} مثل:



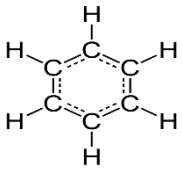
وتسمى في لغة البترول: النفثينات **Naphthenes**.

2- الهيدروكربونات غير المشبعة(ألسانات Alcenes): منها الخطية مثل hexene



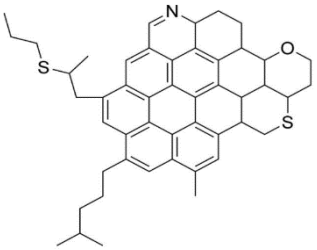
وتسمى بلغة البترول الأوليفينات **Olefines**.

ومنها الحلقية مثل: Benzene

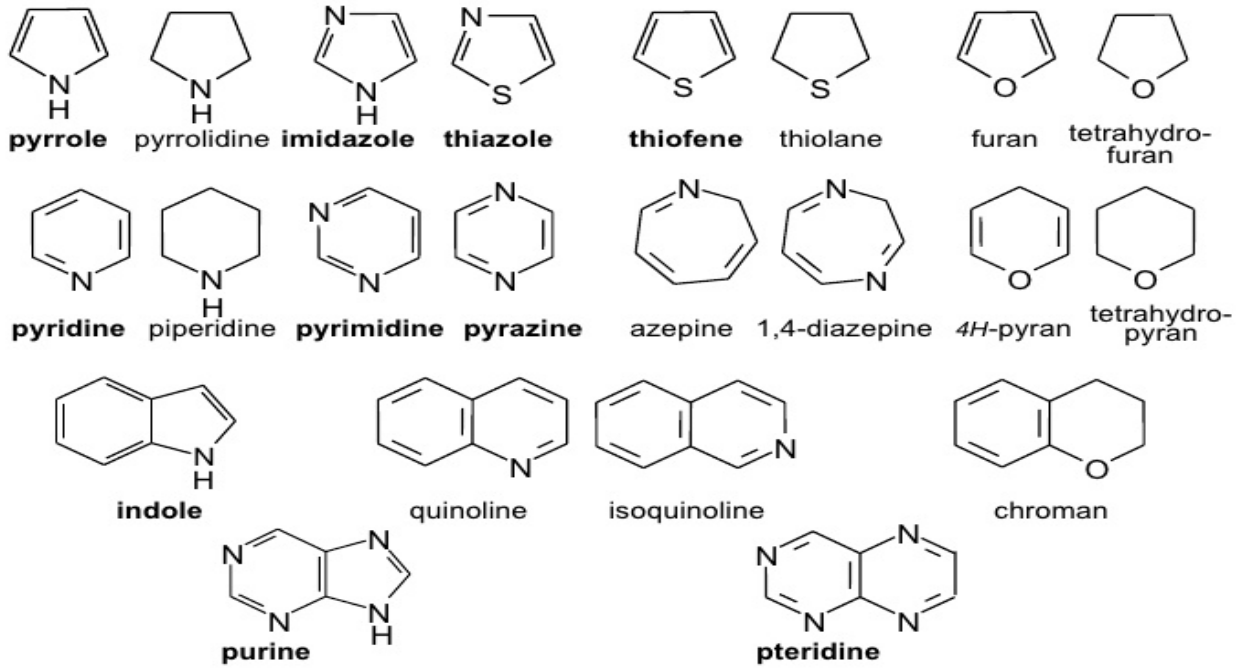


وتسمى في لغة البترول: **العطريات Aromatics**

كما توجد في البترول جزيئات **أسفالتان Asphaltene** وهي عبارة عن حلقات متلاصقة من جزيئة الـ benzene وحلقات مشبعة وسلاسل خطية وحتى ذرات أخرى من غير الكربون والهيدروجين. مثال:



الذرات الأخرى المتواجدة في البترول: وهي الأكسجين(Oxygen)، الآزوت (Nitrogen) و كبريت (Sulfur)، أمثلة :



الخلاصة: يتكون البترول الخام من:

Paraffines	20-65%
Naphthenes	25-90%
Aromatics	05-25%
Asphalthenes	< 5%
جزيئات بها ذرات O، N و S	< 5%

يُلاحظُ أنه لا وجود للأوليفينات Olefines في تركيبة البترول الخام وذلك أنها من منتجات عملية التكرير ولا توجد أصلا في الخام.

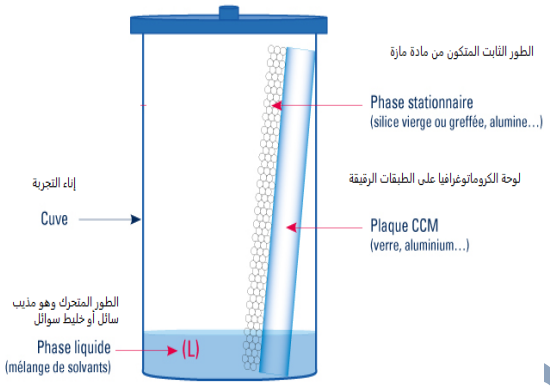
الدرس الثاني: الطرق الكرماتوغرافية Chromatographic methods 1

تعريف الكروماتوغرافيا: هي تقنية فصل تحليلي Analytic[1] أو / وتحضيري Preparative[2]. ومبدؤها هو أن مكونات خليط من الجزيئات يُراد فصلها عن بعضها فنقوم بجعلها تهاجر فوق طور ثابت Stationary phase، بواسطة طور متحرك Mobile phase (يكون سائلا أو غازيا ذا طبيعة مختلفة) حيث أن كل جزئ تتعلق سرعته بدرجة ألفته Affinity مع الطور الثابت أولا ثم مع الطور المتحرك. مثلها مثل سباق دراجات، حيث يعتبر مضمار السباق هو الطور الثابت والدراجة هي الطور المتحرك، بينما يُعتبر المتسابقون عند خط البداية الخليط المراد فصله والذي ينفصل تدريجيا على طول المضمار.

أنواع الكروماتوغرافيا

1- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) أو CCM بالفرنسية

- **تعريفها:** هي تقنية كروماتوغرافيا مستوية يكون فيها الطور المتحرك سائلا. تُستخدم بشكل شائع لفصل المكونات.

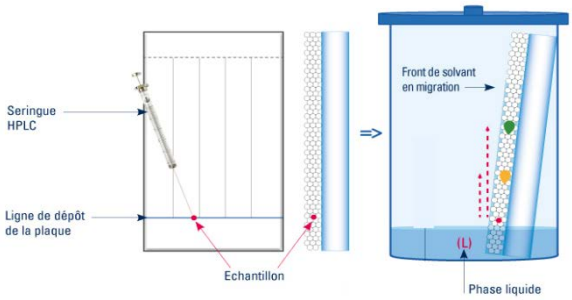


ويتكون تركيبها التجريبي من:

الطور الثابت: طبقة رقيقة من مادة مازة Adsorbent (عادة هلام السيليكا أو أكسيد الألومنيوم أو السليلوز)؛

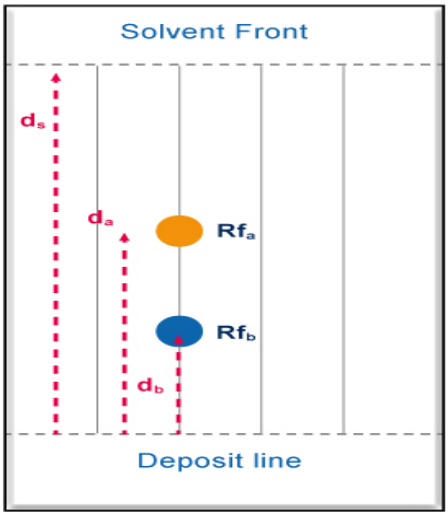
الطور المتحرك أو Eluent: مذيب أو خليط من المذيبات الذي يؤدي إلى انفصال المركبات على طول الطور الثابت.

- **كيفية إجراء التجربة:**



باستخدام حقنة صغيرة جدا (تُستخدم في جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة) نقوم بحقن كمية صغيرة من الخليط المراد تحليله عند خط الوضع deposit line (يأتي مرسوما على لوحة TLC)، ثم نغمسها في الطور المتحرك داخل إناء التجربة، يبدأ المذيب (الطور المتحرك) في الانتقال عبر اللوحة بواسطة الخاصية الشعرية Capillary action حاملا معه جزيئات الخليط. كل جزيئة من هذا الخليط تنتقل عبر الطور الثابت بسرعة خاصة بها تتعلق أساسا بدرجة الألفة بينها وبين الطورين الثابت والمتحرك.

- **تحليل نتائج التجربة**



[1] تحليلية: هي التقنية التي نتعرف من خلالها على المركب وخصائصه الفيزيائية الكيميائية وكميته.

[2] تحضيرية: هي التقنية التي نقوم فيها بتنقية مكون واحد من مكونات الخليط.

يُعرَّف عامل الاستبقاء Retention factor (Rf) على أنه نسبة المسافة التي يقطعها المكون a مثلا (da) إلى المسافة التي يقطعها المذيب eluent (ds). فإذا كان الخليط متكون من جزيئتين a و b فإنه يُكتب:

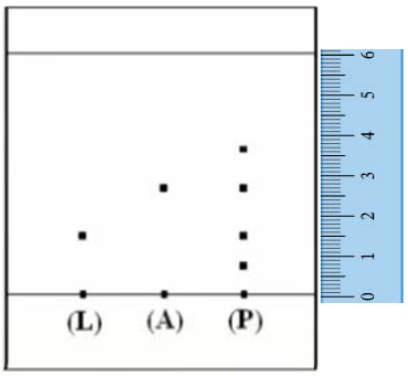
$$Rf_a = \frac{d_a}{d_s} \text{ و } Rf_b = \frac{d_b}{d_s} \rightarrow \Delta Rf = Rf_a - Rf_b$$

حيث: يعطي ΔRf فكرة عن فصل المركبات في ظروف تجريبية معينة. بينما يعتبر عامل الاستبقاء مثاليا عند النتيجة:

$$0.1 \leq Rf \leq 0.4$$

تمرين تطبيقي

L'étiquette d'un produit d'accueil indique qu'il contient des extraits parfumés de parfum de lavande. Pour vérifier cette information, nous effectuons une analyse chromatographique sur couche mince. Sur la plaque chromatographique, nous plaçons trois points (L), (A) et (P) et les plaçons dans un solvant approprié et passons dessus de la vapeur de di-iode, de sorte que nous obtenons la figure sur le côté :



(P) : Produit ménager

(L) : linalol

(A) : acétate de linalyle

1- Quel est le rôle de la vapeur de diiode.

2- Combien de types chimiques contient le produit et quels sont les connus ?

3- Calculer le rapport frontal du type le plus soluble dans le solvant.

الحـل

1- Le rôle du di-iode est de montrer les taches invisibles.

2- Ce produit contient 4 types chimiques dont on connait linalol et acétate de linalyle.

3- $Rf = \frac{h}{H}$, dont h= hauteur de l'acétate de linalyle, le plus soluble dans le solvant.

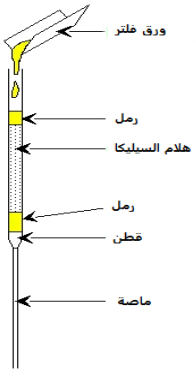
Et H= la hauteur du solvant, donc selon la règle : $Rf = \frac{2.8cm}{6cm} = 0.46$

الدرس الثالث: الطرق الكروماتوغرافية 2 Chromatographic methods

كروماتوغرافيا العمود Column chromatography

مبدأ العمل

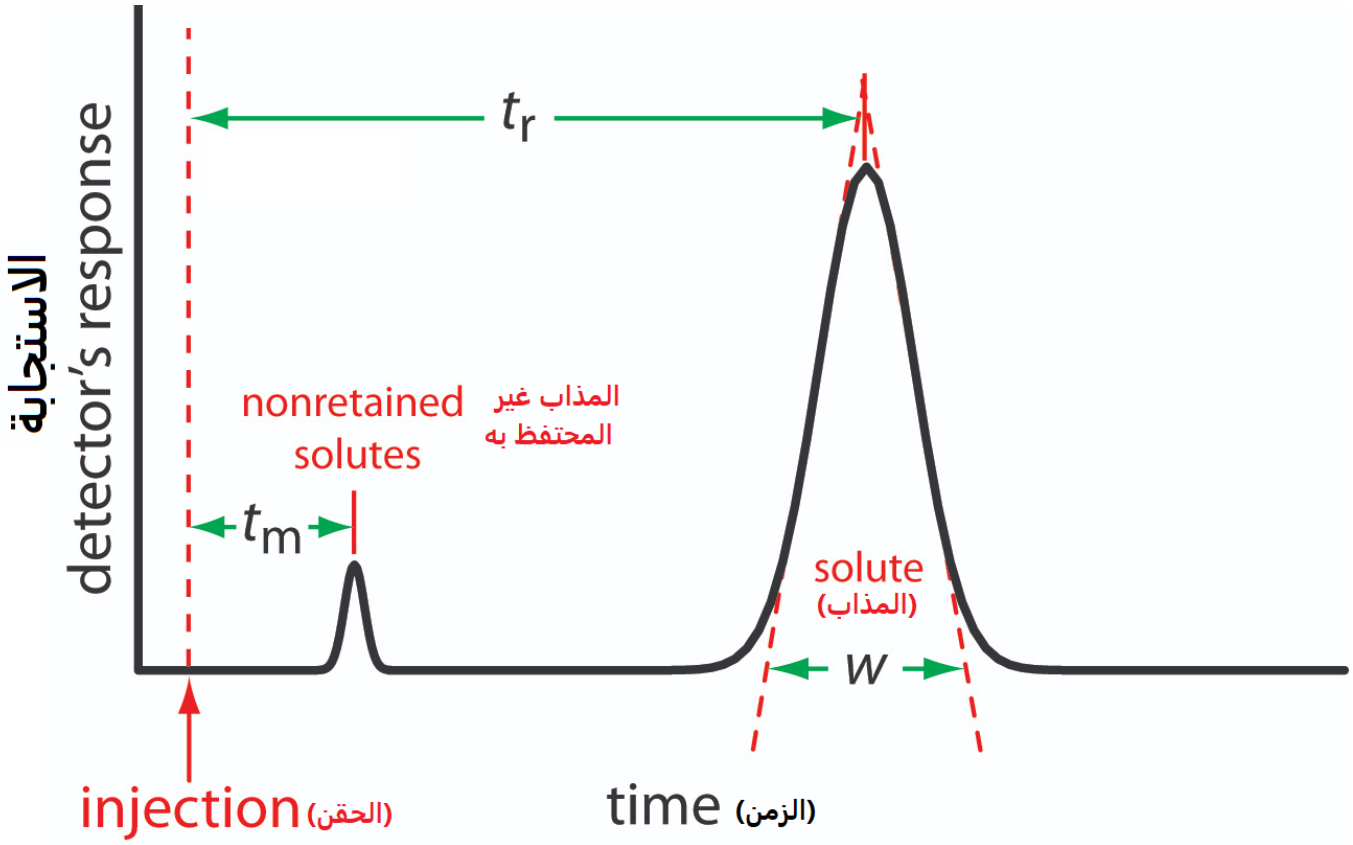
يعتمد هذا النوع من الكروماتوغرافيا على نفس مبدأ TLC، باستثناء أن السيليكا توضع في عمود وليس على لوحة. لكن الهدف مختلف: يستخدم العمود اللوني لفصل المنتجات، أو لتنقية منتج التفاعل. هذه هي الطريقة القياسية للتنقية في مختبر الكيمياء العضوية. إنها طريقة تحضيرية، يمكنها تنقية 50mg إلى حوالي 20 g في المختبر، وما يصل إلى 1 kg في الصناعة. يتم اختيار المذيب عن طريق تجربة عدة مذيبات بحيث نحصل على Rf يقارب 0.3 للمادة الأقل قطبية. تتناسب القطبية طرديا مع الإستبقاء، فكلما كانت المادة قطبية أكثر كلما تم استبقاؤها أكثر وبلوغها إلى صنبور الخروج أبطأ.



طريقة دراسة نتائج مخطط الكروماتوغرافيا Chromatogram

بفضل تطور التكنولوجيا وأتمتة الأجهزة، أصبح من الممكن الحصول على نتائج كروماتوغرافيا العمود من مخطط جهاز الكمبيوتر المرفق كما في الصورة أدناه:

د. عمار بن ميسة



- ذروة صغيرة تظهر بعد فترة وجيزة من حقن العينة في الطور المتحرك. هذه الذروة خاصة لل**مذابات غير المحتفظ بها**.نظرًا لأن هذه المواد المذابة لا تتفاعل مع الطور الثابت ، فإنها تتحرك خلال العمود بنفس معدل الطور المتحرك
- يُطلق على الوقت المستغرق لخروج المواد المذابة غير المحتفظ بها وقت إفراغ العمود، t_m أو بالفرنسية الوقت الميت temps mort.
- وقت الاحتفاظ أو الاستبقاء، t_r، هو الزمن بين حقن العينة والاستجابة القصوى لذروة المذاب.
- عرض خط الأساس baseline width، w، والذي يتم تحديده من خلال تمديد خطوط التماس من نقاط الانعطاف على جانبي ذروة الكروماتوغرافيا عبر خط الأساس.
- حجم استبقاء المذاب، V_r ، هو: $V_r = t_r \times u$ ، حيث u هو سرعة Velocity المذيب أو الطور المتحرك عبر العمود وتعطي بوحدة **الحجم / الزمن**.
- **دقة الكروماتوغرافيا chromatographic resolution**:

مدارس بن مبيدة

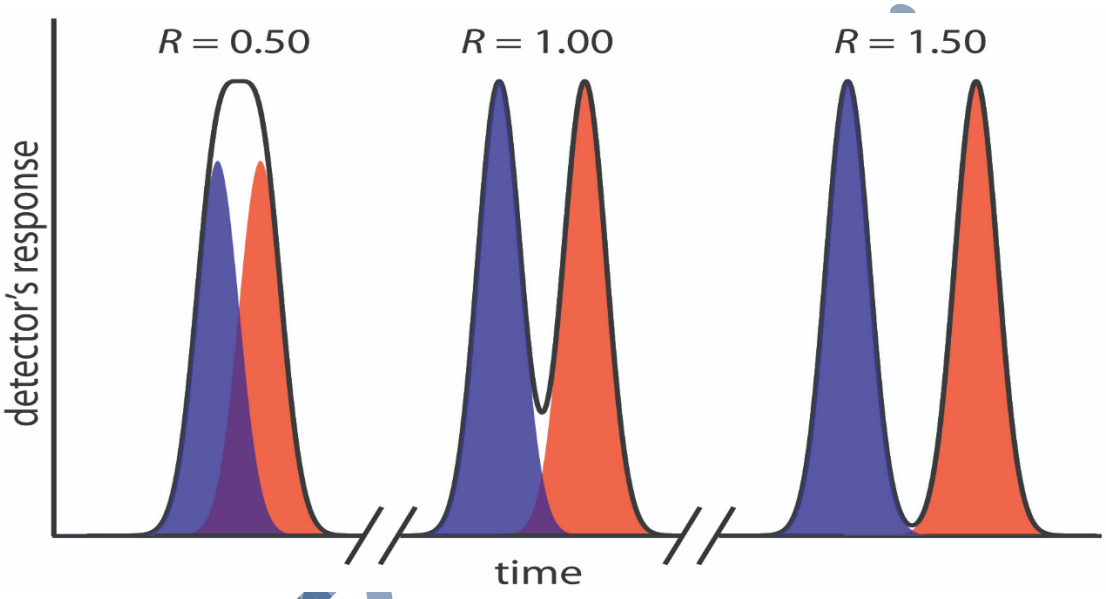
الهدف من الكروماتوغرافيا هو فصل الخليط إلى سلسلة من القمم الكروماتوغرافية، يمثل كل منها مكونًا واحدًا من الخليط.

الدقة بين قمتين كروماتوجرافيتين، R_{AB}، هي مقياس كمي لمدى فصلهما ولذلك فإنها طريقة مفيدة لتحديد ما إذا كان التغيير في الظروف التجريبية يؤدي إلى فصل أفضل. ويعطى بالعلاقة التالية:

$$R_{AB} = \frac{t_{rB} - t_{rA}}{0.5(w_B + w_A)} = \frac{2\Delta t_r}{w_B + w_A}$$

B هو المكون المتأخر في الخليط.

مثال:



كما هو مبين في الشكل، يتحسن الفصل بين قمتين كروماتوغرافيتين بزيادة في R_{AB}. دقة 1.50 تقابل تداخلًا بنسبة 0.13٪ فقط.

تمرين تطبيقي:

In a chromatographic analysis of lemon oil, a peak for limonene has a retention time of 8.36 min with a baseline width of 0.96 min. γ-Terpinene elutes at 9.54 min with a baseline width of 0.64 min. What is the resolution between the two peaks?

Solution

Using the equation, we find that the resolution is:

$$R_{AB}=2\Delta t_r/w_B+w_A=2(9.54min-8.36min)\ /1.64min+0.96min=1.48$$