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: مدخل إلى التكرير والبتروكيمياء
المستوى الدراسي: سنة ثانية ليسانس هندسة الطرائق والصناعات البتروكيميائية
السداسي الـ 4

الدرس الأول

تعريف البترول

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

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.

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).

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 إن الأصل العضوي للبترول هو الكائنات الحية المغروسة في الصخور عند ترسبها.

مراحل تشكيل 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 نفوذه 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.

الدرس الثاني

تشكيل حقول النفط Gisements de pétrole

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

1- الهجرة الأولية

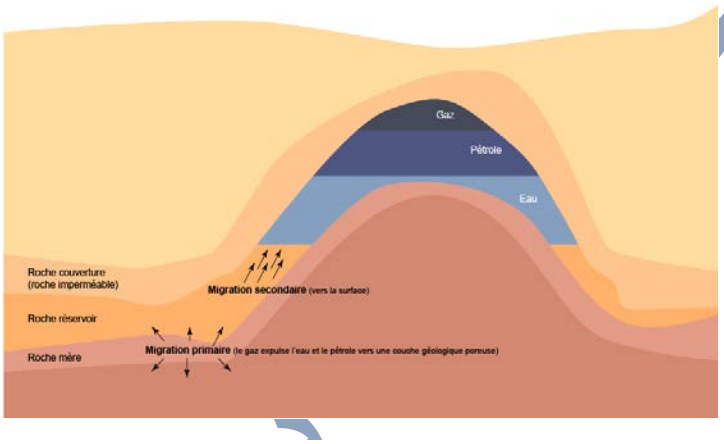
يتم احتواء النفط الخام مبدئيًا في صخرة الأساس، وهي مضغوطة وغير نفوذه. من خلال آلية لا تزال غير مفهومة جيدًا (مرتبطة بالتأكيد بزيادة الضغط في صخر الأساس أثناء دفنها) ، يمكن أن ينفلت النفط والغاز من الكيروجين من تكوينهما الأصلي ، ثم الهجرة نحو صخر الخزان.

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 يُعرف زيت الأم بعد ذلك باسم "الزيت الصخري" أو "النفط الصخري".

طرق استكشاف البترول Exploitation

1- طريقة الجاذبية

يتم قياس الفروق في الجاذبية في مواضع مختلفة من منطقة جغرافية معينة، حيث أن الموقع الأعلى جاذبية هو الموقع الذي يفترض أن يحتوي أعلى كثافة صخور مما يحتمل وجود تشكيلات جيولوجية قد تكون عبارة عن خزانات للنفط والغاز. شدة الجاذبية الأرضية تقاس بجهاز يسمى مقياس الجاذبية (Autograv).

2- الطريقة المغناطيسية

تعتمد هذه الطريقة على قياس التغير في شدة المجال المغنطيسي للأرض، واستعمال هذا التغير في تحديد نوع الصخور القريبة من سطح الأرض. فالصخور الرسوبية (التي تخزن النفط والغاز) هي صخور غير مغناطيسية، لذا

فإن شدة المجال المغنطيسي على سطح الأرض تتغير باختلاف عمق الصخور القاعدية (الصخور النارية) فتزداد شدة المجال المغنطيسي للأماكن التي تقل فيها المسافة بين سطح الأرض وتلك الصخور. تقاس بجهاز يسمى ال Magnetomètre

3- الطريقة السيزمية أو الرجفية

تعتبر الطريقة السيزمية من أهم طرق البحث عن البترول ومن أكثرها انتشارا، وقد نجحت هذه الطريقة في اكتشاف غالبية حقول النفط والغاز المنتشرة في شتى أرجاء الكرة الأرضية، والتي مازال معظمها يمد العالم باحتياجاته المتزايدة من النفط والغاز الطبيعي حتى يومنا هذا. وتتم بإحداث تفجير سطحي في منطقة الاستكشاف ثم تسجيل ارتداد الصوت الذي يختلف على حسب السطح الذي قام بعكسه خلال طبقات الأرض.

4- طريقة رسم الخرائط الجيولوجية

وتتم باستخدام صور الأقمار الاصطناعية والرادارات الملحقة بها حيث يتم تصوير طبقات الأرض وسمكها والتنبؤ ببنيتها.

5- طريقة البئر الاستكشافي

ويكون بعد إجراء المسح الجيوفيزيائي وكيميائي وبعد ترجيح أن يحتوي الموقع المقصود مخزونا من النفط، يبدأ بحفر البئر شاقوليا حيث يسمى بئر القطة البرية **Puits de Chat Sauvage** وبعده يتم تسجيل كل المعلومات المتعلقة بهذا البئر(عمقه، مقدار مخزونه من النفط والغاز ....الخ)، تسمى هذه العملية تسجيل البئر Enregistrement du puit.

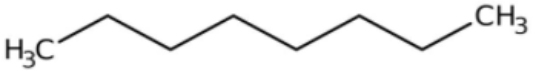
الفصل الثاني الدرس الثالث

1. تسمية المنتجات البترولية

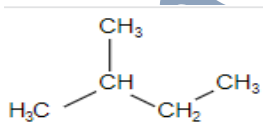
يتكون البترول أساسا من **جزيئات هيدروكربونية Hydrocarbons** وهذه بدورها تتكون من عائلتين:

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}.

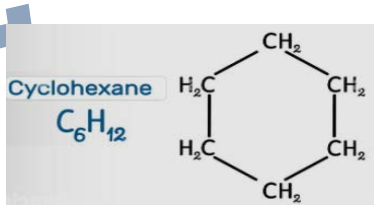


ومنها المتفرعة Ramified ، وصيغتها C_nH_{2n+2}، مثل C_5H_{12} isopentane



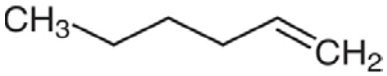
وتسمى كلها في لغة البترول: برافينات **Paraffins**.

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



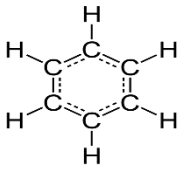
وتسمى في لغة البترول: النفثينات **Naphthenes**.

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



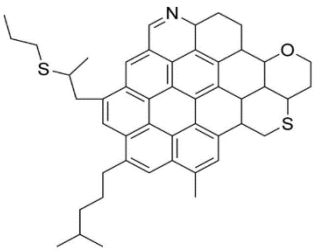
وتسمى بلغة البترول الأوليفينات **Olefines.**

ومنها الحلقية مثل: Benzene

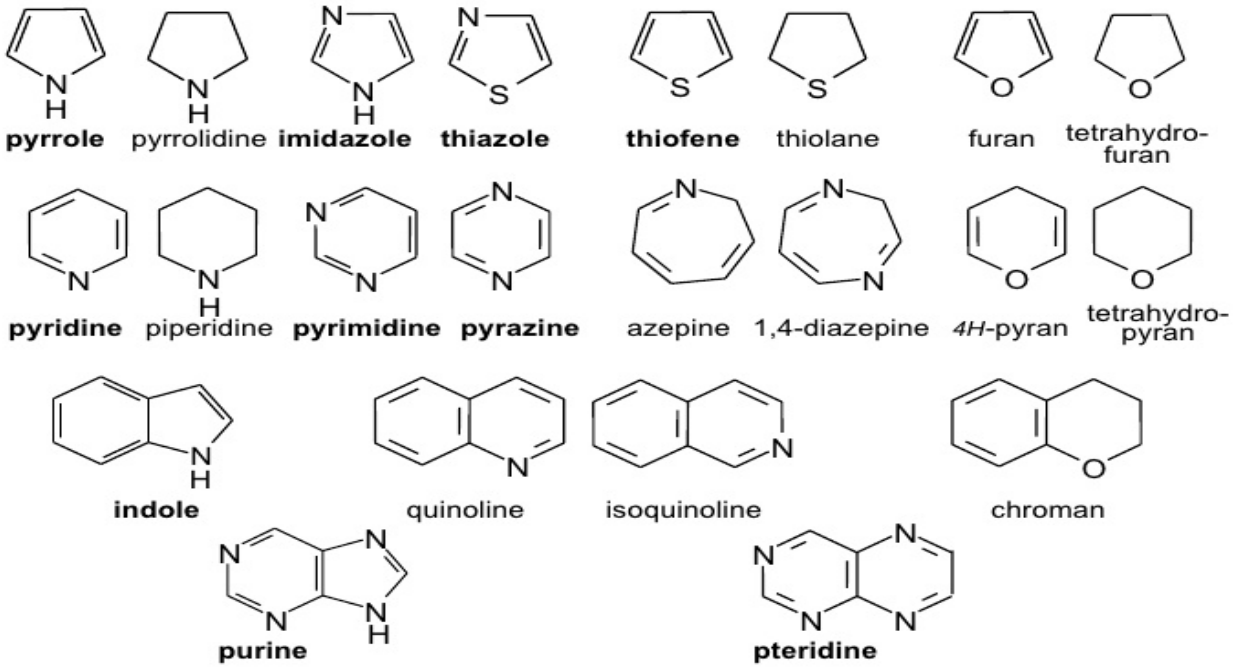


وتسمى في لغة البترول: **العطريات Aromatics**

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.

خصائص البترول

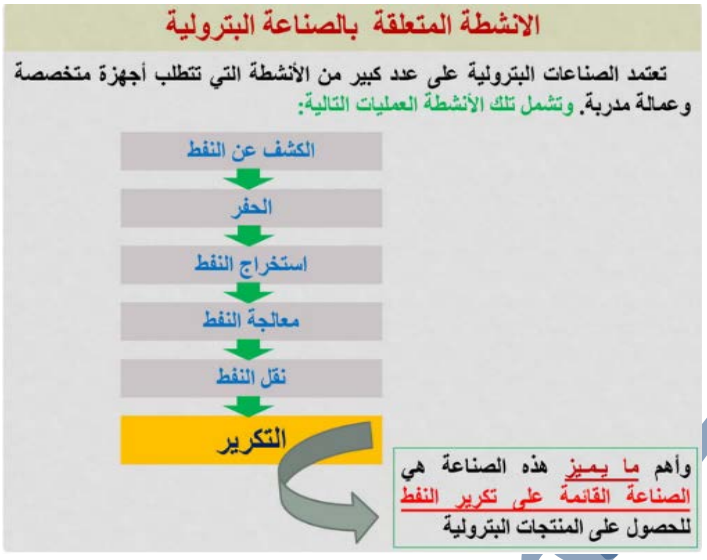
يتم تقييم البترول الخام حسب مجموعة معايير نذكر منها مايلي:

تعريفه	وحدة القياس Unit	عامل التقييم Parameter
	g/ml (وحدة الكتلة الحجمية والتي تقسم على الكتلة الحجمية للماء للحصول على الكثافة النوعية (Specific gravity	Density الكثافة
- خفيف إذا كانت قيمتها أكبر من 31.10 - متوسط عند قيم بين 22.3 إلى 31.10 - ثقيل عند قيمة أقل من 22.30	API (وحدة المعهد الأمريكي للبترول) $API = \frac{141.5}{\text{Specific gravity}} - 131.5$	Gravity الثقل
St هي وحدة ستوكس	St@38°C (St = 1 cm^2/s)	Viscosity اللزوجة
Benzene, **T**oluene, **E**thylbenzenes, **X**ylenes) Total BTEX)	%Vol (حجم هذه المادة على الحجم الكلي لعينة البترول الخام مضروبة في 100)	نِسَب بعض المواد
	Ppmv (جزء من مليون حجمي)	Sediments الرواسب
هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بالملليجرامات اللازمة لمعادلة جرام واحد من مادة كيميائية	mgKOH/g	Acid value (AV) القيمة الحمضية
يتم تعريف نقطة الصب على أنها الحد الأدنى لدرجة الحرارة التي عندها يكون للزيت القدرة على الانسكاب من الدورق. في النفط الخام ، ترتبط نقطة الانسكاب العالية بشكل عام بمحتوى البارافين العالي.	°C	Pour point نقطة الصب
نقطة وميض مادة متطايرة هي أدنى درجة حرارة تشتعل فيها أبخرتها إذا أعطيت مصدر اشتعال	°C	Flash point نقطة الوميض
نسبة المواد الناتجة من التقطير من الكمية الكلية للنفط الخام: Naphta, distillat, gasoil, residius	%Recovery by mass	Distillation fractions أجزاء التقطير

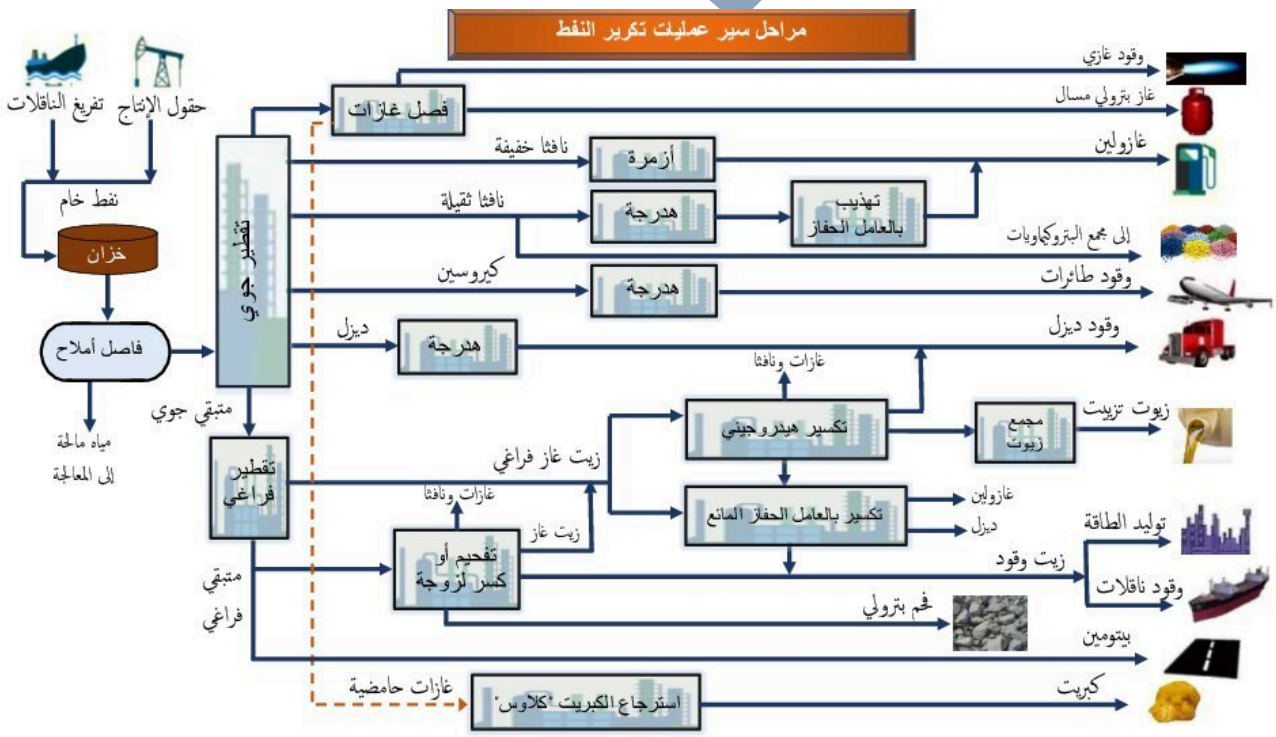
أ.د عمار بن مبية

الدرس الرابع

يبين المخطط أدناه مراحل الصناعة النفطية:



فيما يلي مخطط للعمليات التي تتم على مستوى محطات التكرير المختلفة للوصول إلى منتجات نهائية بأعلى جودة:



ينتج عن التقطير المنتجات الآتية:

مكونات النفط

نوع المنتج		عدد ذرات الكربون	درجه مئوية	الاستخدامات
غازات طبيعية	- ميثان، ايثان - بروبان، بوتان	2-1 4-3	89- ، 162- 42-، 0	وقود وصناعه بتروكيماويه
مقطرات خفيفة	- ايثر بترولي - الجازولين - نافثا (البجروين)	6-5 10-5 12-6	60-35 175-35 200-65	مذيبات ومنظفات وقود السيارات مذيب ووقود محركات وصناعات بتروكيماويه
مقطرات متوسطة	- كيروسين (بارافين) - زيت الغاز أو (الزيت الخفيف) أو (وقود الديزل)	18-10 25-12	325-150 360-210	وقود المحركات النفاثة ومكائن الحراثة ووقود للمنازل وقود لمحركات (الديزل) وأغراض التدفئة المنزلية
مقطرات ثقيلة (زيت الوقود) (المازوت)	- زيوت تزييت - شموع - قار او زفت (بتومين أو اسفلت)	50-23 40-20 أكثر من	700-370 560-350 أعلي من 700	زيوت معدنيه ثقيلة ووقود للسفن وزيوت تزييت وتشحيم شمع برافين وفازلين أسفلت الطرق والمواد العازلة للمياه

الفرق بين التقطير الجوي والتقطير الفراغي

التقطير هو عملية يتم من خلالها فصل مكونات البترول الخام اعتمادا على خاصية نقطة الغليان بحيث في حالة أن المركبات ذات نقاط غليان معقولة يمكن إجراء التقطير تحت ضغط جوي عادي ، بينما لو كانت نقاط الغليان عالية جدا بحيث يُخشى أن تتفكك المركبات بدلا من التبخر فإننا نلجأ إلى تفريغ الهواء فينخفض الضغط الذي يتناسب طرديا مع درجة الحرارة، فتتبخر المركبات تحت تأثير درجة حرارة منخفضة وضغط منخفض عن الضغط الجوي.

تعريف الأزمرة Isomerization

الأزمرة هي العملية التي يتم فيها تحويل جزيء إلى أيزومر له نفس الصيغة الكيميائية المجملة وله بنية كيميائية مختلفة .

تعريف الهدرجة Hydrogenation

- يستخدم الهيدروجين H_2 لتنقية القطفات البترولية كالنافثا من المركبات الكبريتية أو النيتروجينية أو الاوكسيجينية بتحويلها الى :- كبريتيد الهيدروجين أو أمونيا أو ماء على التوالي كما تتحول المركبات الأليفاتية غير المشبعة الى برافينات.

- تتم العملية تحت ضغط جوي عال وعند درجة حرارة 250-400 درجة مئوية بإستخدام عامل مساعد مثل اكاسيد الكوبالت والمولبيدنيوم المحمولة على اكسيد الالومنيوم.

تعريف التهذيب بالعامل الحفزي Reforming

وهي عمليات تحويل مركبات النافثا من مركبات منخفضة عامل الأوكتان إلى عالية.ونعرف منه نوعين هما الحفزي Catalytic reformingوباستخدام الهيدروجين Hydrocracking.

تعريف التكسير Cracking

وهو "تكسير" الأجزاء الثقيلة لإنتاج منتجات أخف وزناً وأكثر قيمة ونميز منه الحفزي Catalytic cracking والهيدروجيني Hydrocracking.

تعريف التفحيم أو الكربنة Carbonization

هي عبارة عن تحويل المواد العضوية إلى كربون أو ترسبات تحتوي على كربون عن طريق التحلل الحراري أو التقطير الإتلافي .

استرجاع الكبريت عملية كلاوس

هي عملية صناعية كيميائية مطبقة على نطاق واسع من أجل نزع الكبريت أثناء تكرير النفط ومعالجة الغاز الطبيعي، وذلك بالحصول على عنصر الكبريت من غاز كبريتيد الهيدروجين.

تعريف النافثا Naphtha

هي احد منتجات تكرير النفط الرئيسيه فتقطر عند درجه حرارة تتراوح مابين 65 الى 200ْ م وتتكون جزيئاتها من عدد من ذرات الكربون تتراوح ما بين 6 الى 12 ذرة كربون ويمكن تقسيم النافثا الى نوعين هما :

أ) النافثا الخفيفة:

تسود في هذا النوع الهيدروكربونات ذات السلاسل المفتوحه وتستخدم لانتاج الاوليفينات وانتاج الجازولين. وتنتج باستخدام طريقه التكسير البخاري خاصه في البلدان التي تفتقر الى انتاج الاولوفينات من الغاز الطبيعي.

ب) النافثا الثقيله:

وهذه تسود فيها الهيدروكربونات الحلقيه وتستخدم في انتاج المركبات الارومانيه.و تنتج بعمليات تسمى ''تهذيب النافثا'' باستخدام مواد محفزه مثل / البلاتين بحيث تتحول مركبات الكربون الهيدروجينيه الخطيه والحلقيه على حد سواء الى مركبات ارومانيه مثل البنزين والتولوين والبارازايلين والميتازايلين والاورثوزايلين.