# النفط الخام (البترول)

**التعريف:**

البترول كلمة لاتينية قديمة معناها زيت الصخر لأن هذا السائل ينبع من بين الصخور. وتشير كلمة" البترول الخام "أو زيت النفط إلى الغازات التي توجد طبيعياً في حقول البترول والى السوائل التي تستخرج من آبار البترول وكذلك المواد الصلبة التي توجد ذائبة في السائل المذكور. ويتكون البترول أساساً من الفحوم الهيدروجينية ولكنه يحتوي أيضاً على كميات مختلفة من مركبات تحتوي في تركيبها على الأوكسجين والنتروجين والكبريت. ويختلف البترول في الشكل والتركيب تبعاً للمنطقة التي يستخرج منها. فقد يكون عبارة عن سائل عديم اللون، سهل التطاير أو في حالة شبه جلاتينية أو في شكل صخر الاسفلت أو قد يكون الزيت الخام أصفر أو أحمر أو بني أو أسود ولكن على الغالب يكون لونه أخضر محمر أو أسود مائلاً إلى الخضرة. ومن المعروف أن الفحوم الهيدروجينية مقبولة الرائحة ولذا تعزى الرائحة الكريهة الملحوظة في بعض الزيوت الخام إلى وجود مركبات كبريتية بها.

**نظرة تاريخية:**

عرف الإنسان النفط و استخدمه منذ آلاف السنين و يقال إن أول بئر نفطية حفرت في ( شوش ) في جنوب إيران عام ( 500 ) قبل الميلاد تقريباً و يزعم بعض الخبراء أن أول بئر نفطية تم حفرها بالقرب من تشارلسستون في غرب فرجينيا عام 1806 م و لم تبدأ صناعة البترول العصرية إلا عام 1859 م عندما حفر إدوين دريك أول بئر بترولية في ولاية بنسلفانيا في الولايات المتحدة الأميركية وبهذا التقدم السريع أخذ النفط في الثلاثينات يتحدى دور الفحم الذي كان يلقب بالملك لأنه كان المصدر الرئيسي للطاقة في الصناعات العالمية حيث تزايد استهلاك العالم منه من نحو مليون برميل في اليوم عام 1915 م إلى خمسة ملايين برميل في اليوم عام 1940 و فاق الانتاج الإجمالي 20 مليون برميل في اليوم عام 1960 وبعدها تأسست منظمة البلدان المصدرة للبترول ( أوبك ) لتمكن الدول الأعضاء من التحكم في استغلال مواردها الطبيعية لمواجهة الضغط المتزايد في الطلب

العالمي و يعتقد أن الصينيين كانوا يستخرجون النفط و الغاز بوساطة أنابيب الخيزران و حفارات من معدن البرونز منذ القرن الثالث قبل الميلاد وكان يستخدم ولمئات السنين في الأغراض الطبية و لمنع تسرب الماء و في بعض الأحيان للتشحيم و الإنارة كما استخدم كأسفلت للمباني و رصف الطرق في بابل القديمة

و في القرن التاسع عشر أصبح النفط مع اختراع محركات الاحتراق الداخلي مصدراً لوقود مختلف وسائل النقل يعد النفط في الوقت الحاضر المصدر الرئيس للطاقة في معظم بلدان العالم فمحركات وسائط النقل البرية و البحرية و الجوية تعمل على وقود يحضر من النفط كما أن إنتاج الطاقة الكهربائية في محطات توليد الكهرباء و إطلاق الصواريخ إلى الفضاء يتمان بوساطة وقود مصدره البترول إلا أن الطريق الأفضل لاستغلال النفط هو استعماله كيميائياً كمادة أولية في صناعة المواد البلاستيكية أو ما يعرف باسم ( اللدائن ) و الخيوط الصناعية و المنظفات و الأسمدة و المبيدات الكيميائية و حتى البروتينات الصناعية و الطبية و الأغذية.

**اصل البترول (نظريات تكوين البترول) :**

يعتقد العلماء ان النفط الذي نستعمله اليوم قد تكون من ملايين السنين و لكن لا احد يعلم تماما كيف تكون هذا البترول وما هو اصله ، ومن المعروف انه يوجد في قيعان البحار و المحيطات و يستقر الكثير منه الان بعيدا عن سطح الارض في المناطق البرية، و هنالك نظريتان مهمتان تفسران اصل البترول وهاتان النظريتان هما :

**أولاً : النظرية المعدنية:**

وضعت هذه النظرية من قبل العالم مندليف حيث تشير هذه النظرية الى ان المركبات الهيدروكاربونية التي يتكون منها الخليط النفطي تتكون في باطن الارض بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن ، يساعد في ذلك حرارة باطن الارض و عوامل مساعدة اخرى . وقد أيد بعض العلماء هذه النظرية نتيجة امكانية انتاج غاز الميثان وهو من المكونات الغازية الاساسية للبترول من تفاعل كاربيد الالمنيوم مع الماء

$$AL_4C_3 + 12\,H_2O \longrightarrow 4\,AL(OH)_3 + 3\,CH_4$$

الا ان هذه النظرية عارضها الكثير من العلماء وذلك للأسباب الاتية:

1- عدم اكتشاف آثار لكاربيدات الفلزات في مناطق استخراج النفط.

2- ان محتوى كاربيدات المعادن داخل الارض لا يكفي لتكوين هذه الكمية من النفط.

3- بالاضافة الى ان هذه النظرية لم تفسر كيفية تكوين كل من النتروجين و الكبريت و الاوكسجين ضمن التركيب العام للبترول .

**ثانيا : النظرية العضوية:**

وهي النظرية المعتمدة حاليا كتفسير علمي لاصل تكوين البترول، تفسر هذه النظرية تكوين البترول من النباتات الميتة ومن اجسام كائنات دقيقة لا حصر لها وتضمنت هذه النظرية ان مثل هذه البقايا ذات الاصل الحيواني او النباتي قد ترسبت في قيعان البحار القديمة و ترسبت فوقها المزيد من الصخور المحتوية على المواد العضوية نفسها التي تحملها الانهار التي تصب في الابحار ولان الطبقات القديمة قد دفنت تحت اعماق بعيدة فقد تحللت المواد العضوية بفعل الوزن و الضغط القائم فوقها وهذا الضغط الهائل يولد ايضا حرارة. و بفعل الحرارة و الضغط بالاضافة الى النشاط الاشعاعي و التمثيل الكيميائي و البكتيري تحولت المواد العضوية الى مكونات الهيدروجين و الكربون التي تتحول في النهاية الى البترول .

وقد لاقت هذه النظرية قبولا كبيرا للأسباب الاتية:

1- وجود متحجرات بحرية في نفس مناطق وجود النفط الخام.

2- وجود منابع النفط بالقرب من سواحل البحار.

3- احتواء النفط الخام على بعض المعادن مثل الحديد والكالسيوم والمغنيسيوم وهذه المعادن موجوده في اجسام الكائنات الحية.

4- تتواجد التجمعات النفطية قريبة من طبقات محتوية على كميات كبيرة من المواد العضوية تعرف مثل هذه الطبقة الغنية بالمواد العضوية ب(طبقات المنشأ Source Beds).

**وفيما يلي موجز لنظريات اخرى اقل قبولاً :**

**ثالثاً : النظرية البركانية:**

وخلاصتها بأنه يمكن بفعل الماء على الكاربيدات تحت الارض ان تتكون انفجارات بركانية. والدليل وجود كميات ضئيلة من النفط مصحوبة بالصخور البركانية في المكسيك وفي جاوة.

**رابعاً : النظرية الكونية:**

في هذه النظرية يعتبر النفط من النواتج الاصلية لتفاعل الكاربون مع الهيدروجين في الكتلة الكونية اثناء تصلب الارض. والدليل عليها هو وجود كميات من الهيدروكاربونات في بعض الاحيان في الاحجار النيزيكية.

**خامساً : نظرية هدرجة الفحم والمواد الكاربونية الاخرى:**

تتحول المواد العضوية الصلبة الى هيدروكاربونات سائلة بعد اتحادها مع الهيدروجين تحت ظروف عالية من الحرارة والضغط وبوجود العوامل المساعدة مثل النيكل. الدليل على هذه النظرية هو هدرجة الفحم في المختبرات بكميات تجارية كذلك احتواء رماد النفط على كميات كبيرة من النيكل، ولكن يجب برهنة وجود الهيدروجين الحر في الطبيعة. لقد اكدت الدراسات المعاصرة على دور العوامل المساعدة الموجودة في باطن الارض في تكوين النفط الخام.

## التركيب الكيميائي للبترول:

ان المحتوى الكيمائي للنفط الخام فهو عبارة عن خليط معقد من السلاسل الهيدروكاربونية التي تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين فقط. ويحتوي النفط الخام ايضا على عناصر الكبريت والنتروجين والاوكسجين وعناصر فلزية كما يحتوي ايضا على نسبة قليلة من الاملاح اللاعضوية.

الجدول التالي يوضح التحاليل الوزنية لمختلف انواع النفط اظهرت بشكل عام نسبة العناصر الموجودة في النفط.

| ت | العنصر | الرمز | النسبة المئوية |
|---|---|---|---|
| 1 | الكاربون | C | %87-83 |
| 2 | الهيدروجين | H | %13-11 |
| 3 | الكبريت | S | %3-0.1 نادرا ما يصل الى 7% |
| 4 | النتروجين | N | %2-0.1 |
| 5 | الاوكسجين | O | 1.5 كحد اعلى |
| 6 | عناصر فلزية اخرى | Ni, Na, Pb, V, As,…. etc. | نسبة قليلة جدا وتقاس ب ppm |

## أهم أصناف المركبات الموجودة في النفط الخام ما يأتي :

### اولا : المركبات الهيدروكاربونية للبترول:

**1- الهيدروكربونات البارافينية Paraffinic hydrocarbons**

وتسمى بالالكانات لهذه المركبات صيغة عامة $C_nH_{2n+2}$ قد تكون سلاسلها خطية او متفرعة و قد تكون هذه المركبات غازية او سائلة او صلبة (مواد شمعية) وذلك اعتمادا على التركيب الكيمياوي و الوزن الجزيئي .

أ- الغازات ويتراوح عدد ذرات الكاربون فيها بين 1-4 ومن اهم الغازات:

- غاز الميثان CH4 : يستعمل كوقود في المصافي ويمكن تحويله الى سائل بخفض درجة الحرارة فيصبح سهل النقل والبيع.
- غاز الايثان C2H6 : ويستعمل ايضا كوقود في المصافي كما يستعمل لأنتاج غاز الاثيلين اللازم للصناعات البلاستيكية.
- غاز البروبان C3H8 : يمكن تحويله الى الحالة السائلة بخفض درجة الحرارة وكذلك يباع كغاز سائل بعد مزجه مع غاز البيوتان (مكونا غاز LPG).

- غاز البيوتان C4H10 : وهي اكبر جزيئة غازية وعدد الايزومرات لها اثنان فقط. ويستعمل في انتاج بنزين السيارات (الكازولين) بأتحاد جزيئات غاز البيوتان لأنتاج جزيئة كبيرة وعلى شكل سائل.

ب- السوائل : ويتراوح عدد ذرات الكاربون فيها بين 5-17 ذرة، بعضها سوائل مطايرة مثل ن-بنتانn-Octan, n-Hexan, n-Pentan. وتتواجد السوائل البارافينية في مختلف المشتقات النفطية. فإذا كان عدد ذرات الكاربون بين 5-12 فتتواجد في زيوت التزييت. وتزداد درجة غليان البارافينات بزيادة عدد ذرات الكاربون فمنها سوائل متطايرة في الكازولين ومنها سوائل متوسطة التطاير في الكيروسين ومنها سوائل ثقيلة في زيت الديزل.

ت- المواد الصلبة: يتراوح عدد ذرات الكاربون فيها بين 17-40 والبارافينات شبه الصلبة تكون في شمع البارافين والصلبة موجودة في الاسفلت. استعملت المواد الصلبة في انتاج الكازولين (بنزين السيارات) بعمليات خاصة تؤدي الى تكسير هذه المواد الثقيلة الى مركبات صغيرة حاوية على عدد اقل من ذرات الكاربون.

البارافينات تمتلك ثبوتية عالية ولا تتفاعل مع الحوامض او القواعد وتقاوم الاكسدة مقاومة عالية ولكنها تتفاعل مع الهاوجينات بأزاحة جذر الهيدروجين وانها لا تتفاعل مع بعضها البعض بسهولة ولا مع غيرها من المركبات لذلك لا يمكن فصلها بالطرق الكيميائية بل تستخدم الطرق الفيزيائية كالتبخير والتكثيف والبلورة وغيرها.

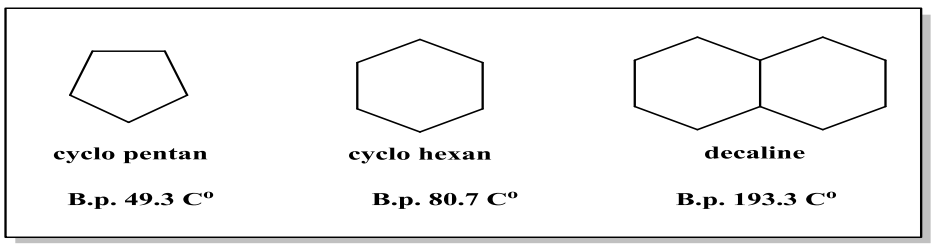
للبارافينات عدد من الايزومرات وهي مركبات لها نفس العدد من ذرات الكاربون والهيدروجين ولكنها تختلف في الصيغ التركيبية ولذا تختلف فيما بينها في درجات الغليان والكثافة ومعامل الانكسار وغيرها . مثال ذلك البنتان له ثلاث ايزومرات :

| *Chemical Structure* | *Name* | *Boiling Point ($C^o$)* |
|---|---|---|
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | n-pentan | 36.1 |
| $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$ | iso-pentan | 27.9 |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$ | neo-pentan | 9.5 |

وتتوقف جودة المشتقات النفطية على نسبة البارافينات في النفط الخام وعلى نوع هذه البارافينات. ان وجود البارافينات المستقيمة بنسبة عالية في بنزين السيارات (الكازولين) تقلل من خواصه المحركية (الاحتراقية) في حين ارتفاع نسبة البارافينات النتشعبة (المتفرعة) فيه تزداد من تلك الخواص المحركية. وعلى العكس من ذلك في وقود الديزل فعند ارتفاع نسبة البارافينات نسبة البارافينات المستقيمة ترفع خواصه المحركية وتهبط بأرتفاع نسبة البارافينات المتشعبة.

## 2- الهيدروكربونات النفثينية Naphthene hydrocarbons

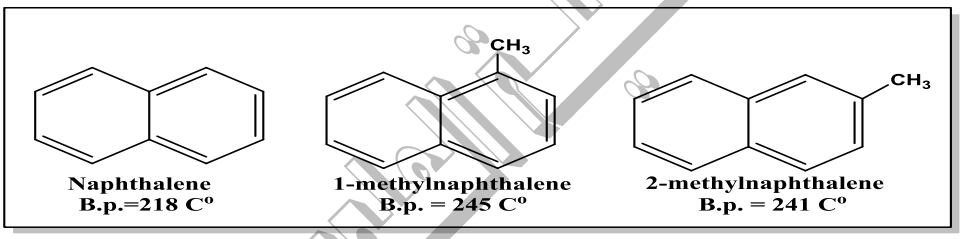
وتسمى ايضا بالبارافينات الحلقية (الالكانات الحلقية) ولهذه المركبات الصيغة العامة $C_nH_{2n}$ وهي عبارة عن هيدروكربونات مشبعة لها تراكيب حلقية اقل استقرارا من البارافينات. ويحتوي النفط الخام بصورة رئيسية على مركبات احادية الحلقة مثل البنتان الحلقي والهكسان الحلقي وهي اساس لجميع المركبات النفثينية وتوجد في المشتقات البترولية المنخفضة درجة الغليان. وقد تكون مركبات هذه السلسلة ثنائية الحلقة او ثلاثية الحلقة ولكنها توجد بنسبة قليلة مقارنة مع مركبات احادية الحلقة



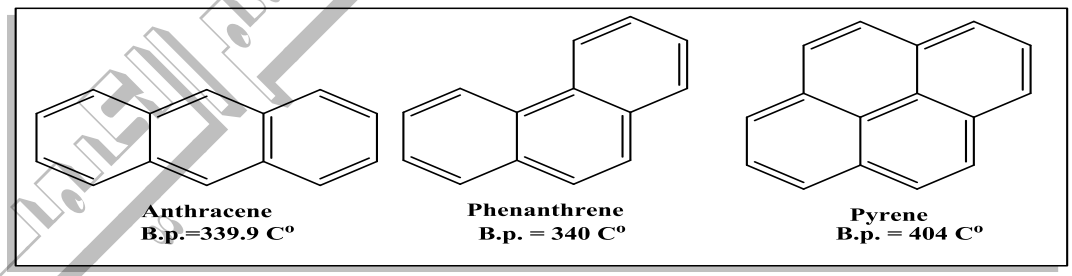
في المشتقات البترولية التي تتبخر عند درجة 400-550 درجة مئوية تكون نسبة النفثينات 70-80% من مجموعة الهيدروكاربونات. وتتميز نفثيناتها بتركيب متعدد الحلقات ذات سلاسل بارافينية جانبية طويلة او قصيرة. وبشكل عام تكون هذه النفثينات مواد صلبة او شبه صلبة عند درجات الحرارة الاعتيادية. وتشبه في خواصها الكيميائية (تفاعلاتها) البارافينات الهيدروكاربونية.

### 3- الهيدروكربونات الاروماتية Aromtic hydrocarbons

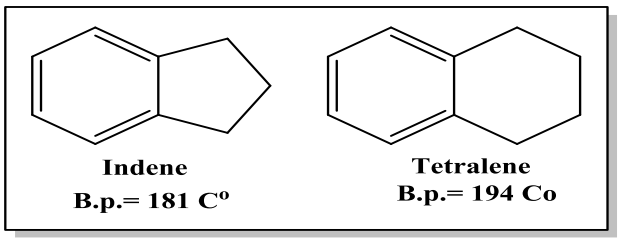
لهذه المركبات الصيغ العامة $C_nH_{2n-6}$ وهي مركبات هيدروكاربونية حلقية غير مشبعة وتوجد احادية الحلقية مثل البنزين والتولوين والزايلينات بأنواعه الثلاثه (اوثو وميتا وبارا). وتوجد كذلك مركبات اروماتية ثنائية الحلقة وابسطها النفثالين ومنها ما يرتبط بمجموعة الكيليةالتي غالبا ما تكون مجموعة المثيل ($CH_3$) مثل :




كما انها قد توجد ثلاثية ورباعية الحلقة مثل :




وهناك مركبات اروماتية مرتبطة بحلقة نفثينية مثل :



**4- الهيدروكربونات المتعددة الحلقات Multi cyclic hydrocarbons**

وتكون هذه المركبات بهيئة نفثينات او مركبات اروماتية متعددة الحلقات .

**5- المركبات الاوليفينة Olefinic hydrocarbons**

لهذه المركبات الصيغة العامة $C_nH_{2n}$ ويقع ضمن هذا الصنف المركبات الأحادية الآصرة المزدوجة و المركبات ثنائية الآصرة المزدوجة ، ونظرا لفعالية هذا الصنف من المركبات فأنها توجد في البترول بتراكيز قليلة نسبيا غير انه يتم انتاجها بكميات كبيرة بوساطة عمليات الحل الحراري (التكسير الحراري Thermal cracking) للنفط الخام مثل الاثيلين والبروبين والبيوتين والايزوبيوتين. وهناك اوليفينات تحتوي على اصرتين تسمى الدايينات وقد تحتوي على ثلاثة اواصر مزدوجة فتدعى بالترايينات.

**ثانيا : المركبات غير الهيدروكاربونية للبترول:**

**1- مركبات الكبريت Sulfur compounds**

يوجد الكبريت في النفط الخام بشكل حر او بشكل متحد و بنسب قد تصل الى 6 % من المركبات المألوفة للكبريت في البترول هي كبريتيد الهيدروجين و الثايوفينات و المركبتانات و الكبريتيدات و غيرها ، و تصنف النفوط التي تحتوي على اقل من 0.5 % بالنفوط الواطئة الكبريت وهذا النوع مرغوب فيه جدا ونظرا لكون مركبات الكبريت ثقيلة نسبيا فتعرف النفوط الحاوية على نسب عالية من مركبات الكبريت بالنفوط الثقيلة .

**2- المركبات الاوكسجينية Oxygen compounds**

يوجد الأوكسجين في البترول بشكل متحد على هيئة مركبات مثل الكحولات و الفينولات و الراتنجات و الحوامض العضوية و توجد نسبة اعلى من هذه المركبات في النفوط الثقيلة قد تصل الى حوالي 2 % وزنا .

**3- المركبات النتروجينية Nitrogen compounds**

و تبلغ نسب هذه المركبات في البترول اقل من 0.1 % وزنا و تشمل على البيريدينات و الكوينولات و الاندولات و البايرولات و غيرها .

**4- المركبات اللاعضوية inorganic compounds**

و يشمل هذا الصنف على الأملاح مثل ملح الطعام ، حيث يوجد تقريبا في كافة أنواع النفوط و عندما تزيد نسبتها عن 0.7 % وزنا يجب إزالتها كما هو الحال مع مركبات الكبريت و الطين و الرمل و المركبات الأخرى .

**5- المركبات الأسفلتية والراتنجية:**

وهي مركبات متعددة الحلقات ذات وزن جزيئي عالي جدا وتكون متعادلة وتحتوي على الكبريت والاوكسجين وتتركز في المتبقي من التقطير. ويتسبب وجودها بأعطاء البترول لونا غامقا ويساعد وجودها في الوقود على تكوين فحم الكوك والقشور في اسطوانات المحرك.

وتقسم الى قسمين هما:

- راتنجات متعادلة تذوب بالكازولين الخفيف.
- الاسفلتيات هي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكاربوكسيلية لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم والكبريتيد الكاربون.

6- **مركبات أخرى :** و يحتوي البترول الخام على كافة العناصر الموجودة في ماء البحر ولعل من اكثر العناصر المألوف تواجدها فيه هي الفناديوم و النيكل و اليورانيوم و الزرنيخ وغيرها .

## تصنيف البترول :

يصنف البترول بشكل عام الى صنفين رئيسين هما **النفط البرافيني** Paraffin base Oil ويحوي هذا الصنف على الهيدروكربونات البرافينية في كافة اجزائه المقطرة (الكازولين المقطر من هذا الخام يكون بارافيني التركيب ذا خصائص غير مرغوب بها ) ، و الصنف الثاني فهو البترول ذو **الاساس النفثيني** Naphthene base Oil و الذي

يتكون عادة من النفثات والتي هي عبارة عن مركبات حلقية مشبعة قد يكون لها سلاسل جانبية نفثينية او بارافينية ، وهذا الصنف يحتوي عادة على كميات لا باس بها من المواد الاسفلتية السوداء الهشة غير القابلة للانصهار .

**ويمكن تصنيف النفط الخام ايضا من قبل المصافي نسبة الى أساسه Base وعلى النحو الاتي :**

1- **النفط الخام ذات الأساس البارافيني** : يكون عادة غنيا بالمواد الشمعية وزيوت التشحيم و تحتوي على كميات قليلة من النفثينات و الإسفلت وتكون نسبة مركبات الاوكسجين و الكبريت و النتروجين قليلة جدا .

2- **النفط الخام ذات الأساس الإسفلتي** : تعطي هذه نسبة عالية من المواد القيرية و الاسفلتية و زيوت التشحيم .

3- **النفط الخام ذات الاساس المختلط** : لهذا النوع من البترول خصائص و مواصفات تتوسط تلك الخاصة بالنفط البرافيني و النفط الاسفلتي الاساس .

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 الغازات 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 الفناديوم أو النيكل ومثل هذه العناصر لا تتعدى 1% من تركيب النفط.

وأخف أربعة ألكانات هم : ميثان$CH_4$ ، إيثان $C_2H_6$، بروبان $C_3H_8$ ، بيوتان $C_4H_{10}$ وهم جميعا غازات. منتجات السلاسل الكربونية $C_{5-7}$ كلها خفيفة، وتتطاير بسهولة 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 (الكازولين). ويتم صنع الكيروسين (النفط الأبيض) 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 البارافين ، 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:

- إيثر بترول (بتروليوم إيثر) : 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 الغليظة الباقية : قار ، أسفلت ، شمع ، وقود متبقي .

## تقييم النفط و مشتقاته

بسبب اختلاف مكونات البترول في التركيب الكيمياوي ولكونه مزيجاً من مركبات مختلفة فتتغير تبعا لذلك خواصه الفيزيائية كاللون والوزن النوعي و اللزوجة و غيرها و خواصه الاحتراقية ( درجة الاشتعال، درجة الوميض و غيرها) و نسب مكوناته لذلك يخضع البترول الخام لفحوصات تقييمية مهمة جدا للتعامل مع البترول و مشتقاته اثناء عمليات التصفية او النقل او الخزن و في تحديد العمليات الكيمياوية الواجب استعمالها .

**اهم الخصائص الواجب تعيينها و تقييمها للبترول (النفط الخام) و مشتقاته هي :**

**اولاً : الوزن النوعي specific gravity**

هو نسبة وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء و نظرا لتغير حجم السوائل بتغيير درجة الحرارة و الضغط عليه يقاس وزن حجم معين من البترول المراد قياس وزنه النوعي عند ظروف قياسية وهي 16 م$^{o}$ و ضغط جوي واحد و يستخدم معهد البترول الامريكي ( American Petroleum Institute (API)) مقياسا خاصا به للتعبير عن الوزن النوعي و قد شاع استعمال هذا المقياس في العالم لسهولة التعامل به حيث يقابل الوزن النوعي للماء النقي البالغ واحدا حسب هذا المقياس ب 10 حسب مقياس API ( كلما قل الوزن النوعي زادت قيمة API ) .

لقد وجد بشكل عام ان الوزن النوعي للنفط الخام يقل بازدياد عمق ابار البترول اي انه تزداد قيمة API بالرغم من وجود بعض الاستثناءات كما هو الحال الى حقل بركان في الكويت و حقل باكوفي في روسيا و يرجع السبب في ذلك الى زيادة حجم الغاز المذاب فيه بازدياد الضغط. ومن الجدير بالذكر ان سعر البترول يعتمد على الوزن النوعي حيث تتميز النفوط الخفيفة بأسعار اعلى من النفوط الثقيلة لان الاولى تحتوي على نسب اعلى من المشتقات البترولية المطلوبة في الاسواق مثل الهيدروكربونات ومن ناحية اخرى فان النفوط ذات الالوان الفاتحة او العديمة اللون تمتاز بدرجات اعلى لـ API حيث تكون النفوط المتوسطة خضراء اللون اما الثقيلة فتتسم بالألوان الداكنة كاللون الاسود .

يتم قياس الوزن النوعي اما بواسطة قناني الكثافة او بواسطة الهيدرومترات ، ويمكن تحويل قياسات الوزن النوعي الى وحدات API بدلالة العلاقة التالية :

$$API = \left(\frac{141.5}{specific\ gravity\ at\ 60F}\right) - 131.5 \qquad (1)$$

يجب ان تكون وحدة درجة الحرارة للوزن النوعي في هذه الصيغة الرياضية بالفهرنهايت. ويمكن تحويل المئوي الى فهرنهايت او الكلفن الى فهرنهايت حسب العلاقات الاتية:

$$°C = k - 273 \qquad (2)$$

$$°F = 1.8\ °C + 32 \qquad (3)$$

وحسب مقياس معهد النفط الامريكي (API) يكون تصنيف النفوط الى خفيفة ومتوسطة وثقيلة جدا. وتتراوح قيم (API gravity) لأصناف النفوط كالتالي :

- API > 31.1 يكون تصنيف النفط خفيف وكلما زادت القيمة اصبح افضل.
- API (31.1-22.3) يكون تصنيف النفط متوسط.
- API < (22.3-10) يكون تصنيف النفط ثقيل.
- API < 10 يكون تصنيف النفط ثقيل جداً.

الجدول الاتي يبين قيمة الوزن النوعي و درجة كثافة المشتق النفطي بمقياس معهد البترول الامريكي (API) لبعض المشتقات النفطية.

| ت | المادة | الوزن النوعي | API |
|---|---|---|---|
| 1 | نفط ثقيل | 0.95 | 18 |
| 2 | نفط خفيف | 0.84 | 36 |
| 3 | بنزين (كازولين) | 0.74 | 60 |
| 4 | اسفلت | 0.99 | 11 |

س/ احسب درجة كثافة المشتق النفطي بمقياس معهد البترول الامريكي (API) اذا كان الوزن النوعي للمشتق النفطي ( 0.86 ، 0.80 درجة ) عند 60 فهرنهايت.

1. اذا كان الوزن النوعي للمشتق النفطي = 0.86 درجة

$$\boldsymbol{API = \left(\frac{141.5}{specific\ gravity\ at\ 60F}\right) - 131.5}$$

$$\boldsymbol{API = \left(\frac{141.5}{0.86}\right) - 131.5 = 33.035}$$

2. اذا كان الوزن النوعي للمشتق النفطي = 0.80 درجة

$$\boldsymbol{API = \left(\frac{141.5}{specific\ gravity\ at\ 60F}\right) - 131.5}$$

$$\boldsymbol{API = \left(\frac{141.5}{0.80}\right) - 131.5 = 45.375}$$

❖ هذا يعني كلما زاد الوزن النوعي للنفط انخفضت درجة كثافتهُ وفقاً لمقياس (API)، أي هناك تناسب عكسي يعكس القيمة السوقية للنفط، فكلما زادت درجة كثافة المشتق النفطي بمقياس (API) تزداد قيمته السوقية.

س/ احسب درجة كثافة الزيت بمقياس معهد البترول الامريكي (API) اذا كان الوزن النوعي للمشتق النفطي 0.92 درجة عند 60 فهرنهايت.

س/ اذا كانت درجة كثافة المشتق النفطي بمقياس معهد البترول الامريكي (API) 22.4 ، فما هو الوزن النوعي للمشتق النفطي عند 60 فهرنهايت؟

**ثانيا : اللزوجة viscosity**

تعرف لزوجة السائل بانها المقاومة التي تبديها طبقات السائل لغيرها اثناء مرورها عبر انبوب شعري عند حرارة و ضغط معينين و تعتمد لزوجة البترول الخام اعتمادا كبيرا

على محتوى البترول من الغازات المذابة فيه و درجة حرارته فعند زيادة كل من المحتوى الغازي و درجة الحرارة تقل لزوجته .

ان درجة حرارة الطبقات الارضية تتفاوت حسب عمقها عن سطح الارض و معدل هذا التباين يختلف من موقع الى اخر و لكن بشكل عام يكون هذا التغيير بمقدار 6 لكل 30 متر ونظرا لتغير اللزوجة مع درجة الحرارة فانه يعني ان لزوجة البترول في المستودعات الصخرية تحت سطح الارض تزداد كلما زاد عمق البئر. و من ناحية اخرى ان ازدياد عمق الابار النفطية يرافقه ازدياد في الضغط المسلط على الغاز الموجود في النفط الموجود في المستودعات الصخرية اي اختلاف بكمية الغاز المذاب في البترول ويقل تبعا لذلك حجم النفط المستخرج نسبة الى حجمه في المكمن الارضي و بفقدان نسبة من الغازات الذائبة فيه تزداد كل من كثافته و لزوجته .

**ثالثا : درجة الوميض Flash point**

تمثل اوطأ درجة يحترق عندها بخار المشتق النفطي عند تعرضه الى لهب، تعتبر هذه الخاصية من الخصائص المهمة من ناحية اختيار انسب الظروف من حيث السلامة لخزن ونقل واستخدام المشتقات النفطية المختلفة وتستخدم عدة انواع من اجهزة قياس و تصنف حسب تطايريه المشتق النفطي المراد فحصه. و يستخدم مع بعض المشتقات النفطية عدا الزيوت الوقودية فحص اخر مشابه لدرجة الوميض يعرف **بدرجة الحريق** والتي تمثل اوطأ درجة حرارية يتبخر عندها المشتق النفطي ليتجمع فوق سطح السائل كمزيج مع الهواء قابلا للاشتعال بشكل مستمر عند اشعاله بمصدر خارجي. و يستخدم فحص اخر مشابه خاص بفحص الكيروسين يعرف **بدرجة الاحتراق** و التي تمثل اوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي و الموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل .

من الامثلة على درجة الوميض (الكازولين اقل من صفر، الكيروسين 40-50 م، وقود الديزل 30-90 م، زيوت التزييت 130-320 م)

**رابعاً : نقطة الاشتعال ودرجة الاشتعال الذاتي**

نقطة الاشتعال : هي درجة الحرارة التي تسخن اليها المادة تحت ظروف معينة كي تشتعل وتستمر بالاشتعال عند تقريب لهب اليها بعد امتزاج بخارها مع الهواء.

درجة الاشتعال الذاتي : وهي الدرجة الحرارية التي تشتعل عندها المادة عند تلاقيها مع الهواء من دون تقريب لهب اليها.

درجة الاشتعال الذاتي فأنها تعتمد على ثبات المنتج لتأثير الاوكسجين فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات البترولية منخفضة الغليان اعلى من تلك المنتجات عالية الغليان (الكازولين اعلى من 500 م ، الكيروسين اعلى من 400 م) اما بقية المنتجات المتبقية البترولية تتراوح بين 300-350 م).

**خامساً : الوزن الجزيئي Molecular Weight**

يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات المكونة لكل منها وعلى النسبة بينها ويتراوح الوزن الجزيئي للنفط الخام بين (250-300 غم/مول) ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات النفطية مع زيادة درجة غليانها وبسبب اختلاف التركيب الكيميائي للمشتقات النفطية تكون اوزانها الجزيئية غير متساوية فالمشتقات البارافينية تكون ذات اوزان جزيئية عالية بينما المشتقات النفطية الاروماتية تكون ذات اوزان جزيئية واطئة اما النفثينية فتكون بأوزان جزيئية متوسطة.

**سادساً : التطايرية Volatility**

يقصد بتطايرية الوقود قابليته على التبخر و يعتمد مدى التبخر لأي سائل على ضغطه البخاري، اي الضغط الذي تولده جزيئات بخار السائل المتطايرة و الموجودة فوق سطح السائل يصبح في حال توازن مع الضغط الجوي. يزداد الضغط البخاري عادة بارتفاع درجة الحرارة حيث يبدأ السائل بالغليان عندما يتساوى ضغط بخاره مع الضغط الجوي و يعبر عن الضغط البخاري لأي سائل بدلالة درجة غليانه ولكون المشتقات البترولية

متكونة من مزيج من الهيدروكربونات لكل منها درجة غليان محددة به (مثلا يبدا الكازولين بالغليان عند درجة 50 م$^{o}$) لذلك فلكل مشتق نفطي درجة التطايرية الخاصة به.

**سابعاً : درجة الانيلين Aniline point**

اوطأ درجة حرارة يمتزج عندها حجمان متساويان من المشتق النفطي و الانيلين و يستخدم هذا الفحص لمعرفة المحتوى الاروماتي في المشتق النفطي كالكيروسين و الزيوت و يستفاد من هذه الخاصية الهامة في حساب حرارة الاحتراق للوقود . تزداد درجة الانيلين بانخفاض المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي و زيادة المحتوى البارافيني .

تستخدم درجة حرارة الانيلين في تعيين خاصية اخرى مهمة للتعبير عن المحتوى البارافيني و الاروماتي لبعض مشتقات الوقود و هذا ما يعرف **بمعامل الديزل** الذي يربط العلاقة بين درجة حرارة الانيلين و درجة الجاذبية API

$$\text{Diesel Index} = \frac{Aniline\ point\ (°\text{F}) \times API}{100} \qquad (4)$$

❖*يجب تحويل درجة الانيلين من المئوي ($^{o}C$) او المطلق ($K$) الى الفهرنهايت ($F$).*

**ثامناً : معامل الانكسار Refractive index**

ظاهرة الانكسار هي تغير سرعة الاشعة الضوئية وأتجاهها عند انتقالها من وسط الى وسط اخر يختلف عنه بالكثافة ويطلق على النسبة بين تغير السرعة في الوسطين بـ (معامل الانكسار) او هو النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية انكساره، وبسبب اختلاف مكونات البترول فإن النفط الخام يكون بمعاملات انكسار مختلفة والبارافينات تكون ذات معاملات انكسار قليل بينما المركبات النفثينية والاروماتية يكون معامل انكسارها اعلى نسبياً ويزداد معامل الانكسار مع زيادة الوزن الجزيئي للهيدروكاربونات ويستخدم جهاز لقياس معامل الانكسار يسمى (مقياس انكسار الاشعة Refractometer).

## الخصـــائص المـــتنوعـة للمشتقات النفطية

ان الخصائص انفة الذكر تطبق على النفط الخام بشكل عام. ومن ناحية اخرى توجد خصائص اخرى عديدة ومتنوعة و البعض منها متخصصة لبعض المشتقات البترولية دون غيرها و توجد طرق قياسية لقياس اي من هذه الخواص و الاستفادة من نتائجها لاغراض خزن و نقل و استخدام المشتقات النفطية المختلفة ومن اهم هذه الخواص ما يأتي :

### 1- محتوى الرماد Ash Content

يقصد بالمحتوى الرمادي المخلفات غير المتطايرة الناتجة من عملية حرق المشتقات النفطية حرقا تاما و يعبر عن هذا المحتوى عادة بالنسب الوزنية المختلفة من المادة الاصلية بعد الحرق و لهذا الفحص اهمية خاصة لوقود الديزل و زيت الوقود و زيوت التشحيم و تقاس حسب قياس ASTM 482 .

### 2- التدامي Bleeding

يقصد بهذه الخاصية قابلية انفصال المكونات السائلة عن الصلبة للمشتق النفطي الموجود بهيئة مزيج من المواد الصلبة و السائلة او المواد شبه الصلبة كما هو الحال مع زيوت التشحيم او الشحوم البترولية الصلبة.

### 3- مواصفات الاحتراق Burning Quality

و تشمل هذه العديد من الخصائص الاحتراقية للوقود مثل درجة الاحتراق و التي تمثل اوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي و الموجودة في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل و يعبر عن صلاحية الوقود للاحتراق بدلالة ما يعرف بمعامل جودة الاحتراق .

**4- العدد السيتاني و معامل السيتان Cetane Index and Cetane Number**

العدد السيتاني مصطلح يستخدم للتعبير عن الجودة الاحتراقية لوقود الديزل حيث يمثل هذا العدد النسبة الحجمية للسيتان $C_{16}H_{34}$ التي يجب مزجها مع الفا – مثيل نفثالين في وقود قياسي لتعطي الكفاءة الاشتعالية نفسها للوقود قيد الفحص حيث يتم قياس هذا العدد عند ظروف قياسية و حسب طريقة الفحص ASTM D613 ، اما **معامل السيتان** فيقصد به المعامل الحسابي الذي بواسطته يمكن حساب العدد السيتاني من خصائص اخرى وهي درجة الجاذبية API و نقطة منتصف التقطير .

**5- درجة التغييم Cloud point**

وهي الدرجة الحرارية التي تتبلور عندها المشتقات الشمعية و المكونات الصلبة للنفط الخام و مشتقاته و تنفصل عن المكونات السائلة عند تبريد المشتق بشكل مفاجئ ويتم هذا الفحص طبقا للمواصفة ASTM D97

**6- قياس اللون Color Type**

يتم قياس الوان المشتقات النفطية بمقارنتها بالوان قياسية او باستخدام مقياس اللون المعروف و حسب المواصفة القياسية ASTM D976 حيث يعتبر اللون خاصية فيزيائية مميزة للمشتقات النفطية المختلفة .

**7- فحص الدكتور Doctor Test**

يعتبر هذا الفحص من الطرق القياسية المستعملة في العديد من مصافي النفط للتأكد من خلو المشتق من مركبات الكبريت كالمركبتانات و خاصة بالنسبة لبعض المذيبات المشتقة من النفط و يجري هذا الفحص باستخدام مزيج من اكسيد الرصاص و هيدروكسيد الصوديوم و يستخدم هذا المحلول في بعض عمليات التحلية حيث يتم تحويل الشوائب المسببة للروائح مثل المركبتانات الى مشتقات داي سلفايد الاقل رائحة و ازالة الكبريت منها .

### 8- درجة التقطر Dropping Point

تعتبر هذه الخاصية من الخصائص المهمة للشحوم البترولية حيث تمثل الدرجة الحرارية التي تتحول عندها الشحوم البترولية من مواد شبه صلبة الى سوائل لزجة و يجرى هذا الفحص تحت ظروف محددة و حسب المواصفة ASTM D566 .

### 9- درجة الانتهاء و درجة الجفاف Dry Point and End Point

يقصد بدرجة الانتهاء للمشتقات النفطية اعلى درجة حرارية يصلها المحرار في عملية التقطير و تمثل هذه درجة الغليان النهائية و تعتمد على هذه الدرجة العديد من الخصائص الفيزياوية الاخرى مثل التطايرية و الضغط البخاري و غيرها . اما درجة الجفاف فهي الدرجة الحرارية التي تتبخر عندها اخر قطرة من السائل الموجود في وعاء التقطير .

### 10- حرارة الاحتراق Heat of Combustion

وهي الحرارة الاجمالية الناتجة عن احتراق وحدة وزن من المشتق البترولي حرقا تاما و التي تقاس بوحدة B.U.T ( وحدة حرارية بريطانية ) لكل باوند عند درجة $60\ F^o$ وهذه تمثل كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارية باوند واحد من الماء درجة فهرنهايتية واحدة و يعتبر هذا الفحص مهما بالنسبة لزيوت التسخين .

### 11- العدد الاوكتاني Octane Number

تعبر هذه الخاصية عن جودة الكازولين ( البنزين ) و خاصة ما يعرف بالخاصية المضادة للقرقعة Antiknock التي تحدث في المكائن المستخدمة لكازولين السيارات و الطائرات حيث يمثل العدد الاوكتاني النسبة المئوية للايزواوكتان في المزيج المتكون من الايزواوكتان و الهبتان الذي يعطي الكفاءة الاحتراقية نفسها للوقود المراد فحصه حيث يعتبر العدد الاوكتاني للهبتان الاعتيادي مساويا للصفر اي من المكونات المسببة للقرقعة الشديدة و يعتبر العدد الاوكتاني للايزواوكتان مساويا للمئة.

تستخدم عمليا طريقتان لقياس العدد الاوكتاني وهي **طريقة البحث** و**طريقة المحرك** وتجري الطريقة الاولى عند ظروف معتدلة من درجة و سرعة دوران تبلغ 600 دورة / دقيقة و عند درجة حرارة 50 م$^{o}$ ، اما الطريقة الثانية فتجري عند ظروف اكثر شدة اي 900 دورة / دقيقة و 300 م$^{o}$ و على المستوى الصناعي تفضل الطريقة الاولى لتعيين العدد الاوكتاني .

### 12- عدد الاختراق Penetration Number

يعبر هذا الفحص عن خاصية التماسك لدى بعض المشتقات النفطية مثل الشحوم النفطية و الاسفلت و المواد القيرية الاخرى و يعبر عنها عادة بدلالة المسافة او العمق التي تخترقه ابرة قياسية عمودية تحت ظروف محددة في المادة المراد فحصها و تجري هذه الفحوصات حسب المواصفات القياسية للشحوم ASTM D127 و الاسفلت D937 و للمواد الشمعية ASTM D1321 .

### 13- درجة الانسكاب Pour Point

تمثل اوطئ درجة حرارية يستمر عندها المشتق النفطي بالانسياب و يجري هذا الفحص حسب المواصفة ASTM D97 و يضاف عادة الى بعض المشتقات النفطية مثل زيوت التشحيم مضافات خاصة تعرف بخافضات درجة الانسكاب و خاصة في الظروف الباردة وفي فصل الشتاء .

### 14- معامل اللزوجة Coefficient of viscosity

هي صفة مهمة لدهون التزييت والتي تمثل مقدار التغير في اللزوجة عند تغير درجة الحرارة فالدهون ذات الجودة العالية يكون لها معامل لزوجة عالية.

## معالجة النفط الخام واعادة تكريره

## Treatment of Crude Oil and Re-refining

### ❖ عمليات معالجة النفط الخام

يصاحب البترول أثناء خروجه من البئر النفطي غازات وأملاح ومياه وشوائب ميكانيكية "رمال وطين" في بعض الأحيان، ولذا يجب فصل هذه الأشياء جزئيًا في الحقل، وكلياً بعد ذلك في وحدات التكرير.

**ومن اهم المعالجات التي تجري على النفط الخام قبل التكرير هي :**

**(1) فصل الغازات وتثبيت البترول في الحقول**

إنّ الغاز الذي يصاحب البترول أثناء خروجه من البئر يجب فصله عن البترول. ويتم هذا الفصل في حقول البترول في اجهزة خاصة تسمى المصائد (Traps)، وذلك بواسطة خفض سرعة جريان مزيج البترول والغاز. وللمحافظة على محتوى البترول من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة التي قد تتبخر اثناء تخزينها لذلك يجب تثبيت البترول في الحقل من خلال امراره خلال مكثف فاصل الغاز (Gas separator) حيث يفصل الغاز وينقل الى وحدات تنقية الغاز بينما يوجه البترول المثبت الى مصانع التكرير.

**(2) نزع الماء والأملاح من البترول**

إن الماء والشوائب الميكانيكية "الأملاح والرمل والطين" تصاحب البترول دائمًا أثناء استخراجه. ويفصل الماء الحر Free Water من البترول في بعض الأحوال بسهولة نسبياً، ولكنه يكون مستحلبات ثابتة مع البترول في البعض الآخر. ويجب أن يخضع البترول الذي يحصل عليه على صورة مستحلب، لمعالجة خاصة معقدة نسبياً لفصله عن الماء والشوائب الميكانيكية، ويؤدي بقاء الشوائب الميكانيكية في المتبقيات البترولية الى خفض جودة هذه المتبقيات. ومن الاملاح الموجودة في المستحلبات البترولية هي املاح المغنيسيوم والصوديوم وعلى شكل كلوريدات ( $NaCl, MgCl_2$). وعند تحلل هذه الاملاح مائيا ينتج حامض (HCl) والذي يؤدي الى تأكل المعدات والاجهزة.

**(3) المستحلبات البترولية**

هناك نوعان من المستحلبات البترولية:

- مستحلبات الماء في البترول وتسمى ايضا (مستحلبات كارهه للماء hydrophobic Emulsions).
- مستحلبات البترول في الماء وتسمى ايضا (مستحلبات محبة للماء hydrophilic Emulsions).

ومستحلبات النوع الأول أكثر انتشاراً من النوع الثاني. وفي مستحلبات النوع الأول يوجد الماء في البترول على صورة كمية لا حصر لها من القطرات المتناهية في الصغر. أما في مستحلبات النوع الثاني فيكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء. **وتتلخص عملية تكوين المستحلبات كالآتي**: عند دمج سائلين لا يختلط احدهما بالأخر واحدهما مشتت في الاخر على صورة جسيمات صغيرة جدا يجب توفر مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى هذه المادة (عامل الاستحلاب Emulsifying factor) او مثبت المستحلب. وتعد المواد الراتنجية الاسفلتية والاحماض النفثية الموجودة في البترول مركبات طبيعية وعوامل مستحلبة كارهة للماء (هيدروفوبية). اما الصوابين الصوديومية والبوتاسيومية التي تتكون من تفاعل الحوامض النفثية الموجودة في البترول مع املاح المعادن الذائبة في ماء الحفر فهي عوامل مستحلبة محبة للماء (هيدروفيلية). وتتمتع نفثينات المغنيسيوم والحديد والالمنيوم والكالسيوم بخواص كارهة للماء.

**ويمكن ازالة حالة الاستحلاب بالطرق الأتية:**

- **الطرق الميكانيكية**: وتتم بالترويق أو الطرد المركزي أو الترشيح، ولكن لا تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع.
- **الطرق الحرارية**: تتم بتسخين المستحلب وخلال ذلك تتمدد الطبقة المثبتة للمستحلب وتتكسر وبالتالي تتجمع القطرات المائية وتندمج مع بعضها. تستخدم هذه الطريقة لمعالجة المستحلبات غير الثابتة فقط من خلال تسخين البترول في

الخزانات. وتؤدي هذه الطريقة لفقدان كمية كبيرة من المشتقات البترولية الخفيفة في حالة عدم السيطرة على العملية.

- **الطرق الكيميائية**: باستخدام مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية، وهذه المواد تضعف الغشاء المغلف لقطرات الماء بمجرد التماس معه وبالتالي يتكسر هذا الغشاء مسبب تجمع القطرات المائية مع بعضها وبالتالي ازالتها على شكل كتلة مائية اكبر.

- **الطرق الكيميائية الحرارية**: وفي هذه الحالة يتم التخلص من المستحلبات من خلال عملية تسخين المستحلب البترولي الممتزج مع المادة الكيميائية المانعة للاستحلاب. ويمكن استخدام الطريقة الكيميائية الحرارية لإزالة الاستحلاب بنجاح، إذا وجدت مادة مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية ويسهل الحصول عليها ونقلها ولا تسبب التآكل الكيميائي للأجهزة. كما يجب أن تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل الذي توضع فيه لكي تستطيع أن تتفاعل بسهولة مع الغشاء الواقي لقطرات الماء.

- **الطرق الكهربائية**: ويستخدم مجال كهربائي ذو جهد عالي فتتحرك القطرات المائية المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه نحو الاقطاب. ويتغير اتجاه حركة القطرات مع تردد المجال الأمر الذي يؤدي إلى تصادم القطرات بالأقطاب مما يساعد على اندماجها. وتطبق حاليا على نطاق واسع لنزع الماء والإملاح من البترول.

**(4) إزالة الأملاح**

تؤدي عملية إزالة استحلاب البترول في الحقول إلى تخلصه من الكتلة الأساسية من الماء والشوائب الميكانيكية، إلا أن البترول الذي أزيل استحلابه يحتوي على الأملاح في حالة معلقة. وهذه الأملاح هي أساسًا كلوريدات الصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم وغيرها.

وقد أثبتت التجربة العملية أنه لكي يمكن تكرير البترول يجب ألا تزيد نسبة الأملاح فيه عن 50 ملغم/ لتر، بل وأقل من ذلك. وتشبه عملية نزع الأملاح عملية إزالة الاستحلاب، إلا أنه في عملية نزع الأملاح يحطم المستحلب الاصطناعي الذي يتكون من البترول وماء غسيله. ويتم نزع الأملاح من البترول في مصانع التكرير بصورة أساسية عن طريق غسل الأملاح بالماء العذب ثم نزع الماء بعد ذلك من البترول. ويعالج البترول المحتوي على نسبة كبيرة من الأملاح بواسطة 10 – 15% من الماء مرتين أو ثلاث مرات. وتجري عملية نزع الأملاح من البترول في وحدات نزع الأملاح بالكهرباء، أو في وحدات مركبة من وحدة كيميائية حرارية ووحدة نازعة للأملاح بالكهرباء.

## ❖ عمليات تكرير البترول Petroleum Refining Processes

والمقصود بالتكرير تجزئة النفط الخام الى مكوناته الاساسية وتحويلها الى منتجات نهائية صالحة للأستخدام والتي تمثل منتجات غازية وسائلة وصلبة. وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي:

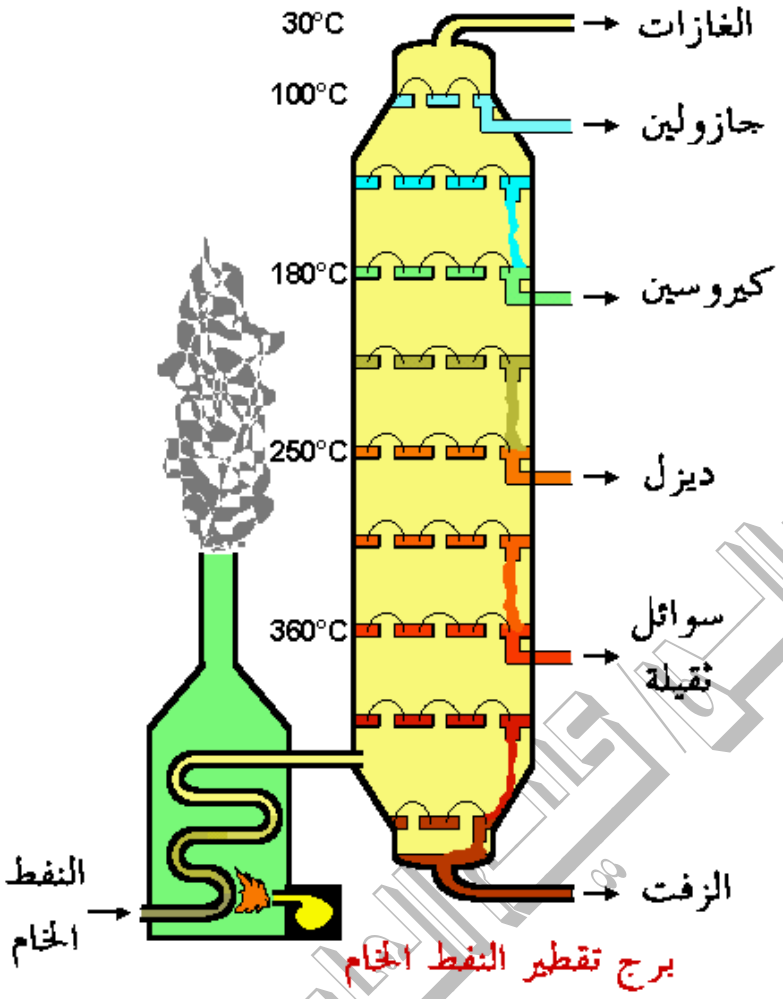
1. العمليات الفيزيائية (الفصل Separation).
2. العمليات الكيمائية (التحويل Conversion).
3. المعالجة او التنقية (Treatment).

## اولا: العمليات الفيزيائية (الفصل Separation):

**عمليات الفصل الاكثر شيوعا هي :**

### 1- التقطير Distillation

وتعتمد على الاختلاف بدرجات الغليان لمكونات النفط الخام وخصوصا تلك المركبات التي تمتلك درجات غليان منخفضة. ثم بعملية التكثيف يتم تحويل البخار الى مركب سائل يمثل احد مشتقات النفط الخام. ويتم التقطير بواسطة اجهزة التقطير وهي عدة انواع :



برج تقطير النفط الخام

أ- **التقطير التجزيئي**: في اجهزة التقطير الابتدائي تتم عملية التبخير والتكثيف في ابراج التجزئة تحت ضغط مساوي للضغط الجوي وتعطينا هذه الاجهزة ستة منتجات رئيسة وهي: البيوتان (البيوتا غاز)، الكازولين، الكيروسين، زيت الغاز (الديزل)، الشموع والمواد الاسفلتية.

ب- **التقطير التجزيئي تحت ضغط مخلخل**: ويستخدم هذا النوع من التقطير للحصول على المنتجات بدرجات غليان واطئة وذلك لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص. اما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عبارة عن زيت غاز ثقيل، زيوت التزييت، الاسفلت والمشتقات الثقيلة التي تستخدم كمواد اولية لعمليات التكسير الحراري (الحل الحراري).

ت- **التقطير الايزوتروبي**: يستخدم لفصل المشتقات المتقاربة جدا في درجات الغليان حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفات معينة مثل:

- ان لا يتفاعل مع المزيج.
- ذو انتقائية عالية (اي يمتزج مع احد المركبين فقط دون الاخر).
- يمكن استرجاعه بسهولة وأعاده استعماله.
- مركب عضوي.
- ان يكون مستقر حراريا.

مثال على ذلك هو فصل البنزين (درجة غليانه 80 م°) عن السايكلوهلكسان (درجة غليانه81 م°) ويمكن استخدام الكحول المثيلي (الميثانول) يفصل المزيج اعلاه بهذه الطريقة حيث تكون درجة غليان سايكلوهكسان- كحول (54.5 م°) بينما تكون درجة غليان البنزين- كحول (58.3 م°) وبأضافة الماء لكل مزيج على حدة يمكن فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية للحصول على كل من البنزين والسايكلوهكسان بصورة نقية ثم يتم استرجاع الكحول المثيلي من الطبقة المائية بسهولة.

ث- **التقطير الاستخلاصي**: يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان المذيب المستخدم اعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايرية قليلة. فمثلا لفصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه اعلى من المزيج وتطايريتهُ واطئة.

## 2- الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction

يتم فصل مكونات النفط الخام في عملية التقطير حسب درجة الغليان لكل مشتق موجود في النفط الخام وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها (اي تركيبها الكيمياوي). اما في عملية الاستخلاص بالمذيبات فيتم الفصل حسب التركيب الكيمياوي للجزيئات مثل بارافينات او مركبات اروماتية او نفثينات. فمثلا يتم تنقية الكيروسين من المركبات الهيدروكاربونية الاروماتية لان وجودها يجعل الكيروسين يحترق بدخان وروائح غير

مرغوب بها في حين يفضل وجود المركبات الاروماتية الهيدروكاربونية في الكازولين لأنها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفة الاحتراقية للكازولين. و يجب ان يتسم المذيب المستخدم في عملية الاستخلاص بالمذيبات ببعض الخصائص :

أ- انتقائية عالية.

ب- غير مسبب للتأكل.

ت- غير فعال.

ث- مستقر حراريا .

ج- ينفصل عن النظام في مدى حراري معقول.

### 3- الامتصاص و التجريد Absorption and Stripping

تستخدم هذه العمليتان لفصل المشتقات الخفيفة مثل البروبان و البيوتان من ابخرة الكازولين الخارجة من اعلى عمود التجزئة ففي عملية الامتصاص تمرر ابخرة الكازولين خلال زيت الامتصاص مثل الكيروسين و النفثا الثقيلة في معدات تشبه اعمدة التجزئة حيث تذوب و تكون عملية الامتصاص اكثر عند اجرائها تحت ضغوط 10.5 – 11.2 كغم / سم$^2$ ، ويتم فصل المشتقات الخفيفة من زيت الامتصاص بعملية التجريد حيث يتم تسخين زيت الامتصاص المشبع بالمشتقات الخفيفة حتى الغليان بواسطة بخار الماء ثم يمرر الى عمود التجريد فتتصاعد المنتجات الخفيفة الى اعلى البرج و تكثف بتبريدها بالماء تحت ضغط اما الزيت غير المتبخر فينساب من اسفل البرج لإعادة استخدامه .

### 4- الامدصاص ( الامتزاز) Adsorption

تتصف بعض المواد الصلبة الشديدة المسامية بالانتقائية العالية لامدصاص مركبات معينة و بذلك يمكن فصل بعض المركبات بهذه الطريقة فيستخدم مثلا السيلكاجل لفصل المركبات الاروماتية من الهيدروكربونات الاخرى و يستخدم الفحم الحيواني المنشط

لازالة المكونات السائلة من المشتقات الغازية و تشبه عملية الامدصاص عملية الامتصاص بالزيت الى حد ما من حيث الهدف الا انها تختلف عنها من حيث الاساس .

**5- الانتشار الحراري Thermal diffusion**

عند امرار مزيج من الهيدروكربونات عبر فتحة ضيقة بحدود 0.025 سم بين سطحين احدهما ساخن و الاخر بارد فان بعض المكونات تتركز بالقرب من السطح الساخن و الاخرى تتركز بالقرب من السطح البارد و تعرف هذه الظاهرة في الفصل بالانتشار الحراري .

## ثانياً: العمليات الكيمياوية في تصفية النفط (التحويل Conversion):

العمليات الكيمياوية هي عمليات تحويلية وتجري تحت تأثير الحرارة والضغط او بالعوامل المساعدة والغرض منها هو زيادة كمية المشتقات النفطية المطلوبة او الكثيرة الاستخدام مثل وقود السيارات (الكازولين) وتحسين نوعيته (اي لتحقيق مبيعات اكثر بالسوق وبالتالي زيادة الكمية الربحية لذلك المنتوج على حساب منتوج اقل طلباً بالسوق).وتشمل هذه العمليات التحويلية ما يأتي:

### 1- التكسير الحراري Thermal Cracking

تعتبر من الطرق القديمة حيث استخدمت لأول مرة عام 1913 م لانتاج المشتقات المطلوبة بصورة تجارية وتتلخص العملية بتعريض اجزاء معينة من الزيت الخام (زيت الغاز الثقيل) الى درجات حرارة عالية وتحت ضغوط مرتفعة وبدون وجود عامل مساعد حيث تحدث عملية تكسر الجزيئات الكبيرة الى جزيئات اصغر وبذلك يمكن الحصول على منتجات خفيفة من الخامات الثقيلة. والمثال ادناه يوضح عملية تكسير بارافين ذو وزن جزيئي عالي الى بارافينات بأوزان جزيئية واطئة ومنها تتكون الأوليفينات (يجري التفاعل سريعا وبميكانيكية الجذور الحرة) وكما ممثل بالمعادلات الاتية :

1) $C_{24}H_{50} \longrightarrow C_{12}H_{26} + C_{12}H_{24}$
2) $C_{12}H_{26} \longrightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$
3) $C_6H_{14} \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_6$

### 2- التكسير الحراري بالعامل المساعد Catalytic Thermal Cracking

ويسمى ايضا بالتكسير الحفازي وقد أستخدمت هذه الطريقة لأول مرة تجاريا عام 1936م. فهذه الطريقة تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضلة على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقاً فبواسطة هذه الطريقة نحصل على بنزين ذو نوعية افضل وبدون الحاجة الى ضغط عالي حيث يستخدم عامل مساعد مناسب والذي يكون دوره فقط هو تسريع التفاعل دون الاشتراك فيه.

*هناك نوعان من التكسير الحراري بالعامل المساعد :*

**الأول**: يستخدم فيه العامل المساعد فقط ويسمى التكسير الحراري الغازي.

**الثاني**: يستخدم فيه العامل المساعد بوجود الهيدروجين ويسمى التكسير الحراري الهيدروجيني حيث تستخدم هذه الطريقة لهدرجة المركبات غير المشبعة وكذلك تحويل المركبات الحاوية على كبريت ونتروجين الى مركبات مفيدة وطرد غازات $H_2S$ وغاز الامونيا.

وأهم عامل مساعد يستخدم في التكسير الحراري الحفازي بشكل عام هو نوع من ألومينات سيليكات المخلفة (الزيولايت) المكون من 12% ألومينا و 88% سيليكا. وهناك ثلاثة انواع من العوامل المساعدة المستخدمة وهي :

- **العامل المساعد الثابت**: حيث يوضع العامل المساعد على شكل رفوف في عمود التجزئة إلى ان تنتهي فعاليته حيث يفقد فعاليته بمرور الزمن لان سطح العامل المساعد سوف تغطى بطبقة من الكاربون (الفحم النفطي او فحم الكوك) وللتخلص من الفحم يمرر تيار من الهواء الحار فيتحول الفحم الى غاز ثنائي اوكسيد الكاربون وبذلك يتم تنشيط العامل المساعد.
- **العامل المساعد المتحرك**: ويكون العامل المساعد على شكل كرات تسقط الى داخل المفاعل وللتخلص منه يسحب من الاسفل ثم يسقط عامل مساعد اخر.
- **العامل المساعد المسال**: هو النوع الاكثر شيوعاً وأستعمالاً وفيه يكون العامل المساعد المستخدم مسحوق دقيق يشبه السائل عند تعرضه لتيار هواء. ويفقد العامل المساعد نشاطه بسبب تراكم الفحم عليه نتيجة الاستخدام الكثير في التكسير الحراري وتسمى هذه الظاهرة (تسمم العامل المساعد) ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وأمرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة اخرى.

ان استخدام العامل المساعد في عملية التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل ولكن لتحسين الخواص المنتج ايضا وتقليل من تكوين الهيدروكاربونات عديمة الفائدة وتكوين بنزين ذو جودة عالية من خلال تكوين بارافينات متفرعة ومركبات اروماتية لتحسين العدد الاوكتاني.

من المواد الاولية المستخدمة في هذا التفاعل هو زيت الغاز وبعض الاجزاء الثقيلة المختلفة من عمليات التقطير الاولية للبترول الخام. ان الكازولين الناتج يحتوي على تراكيب بنسبة عالية من الايزوبارافينات، النفثينات والمركبات الاروماتية البسيطة وبالتالي يكون عدد اوكتاني عالي مقارنة مع نواتج التكسير الحراري التي تشتمل بشكل اساسي على الاوليفينات.

***مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير الحراري الحفازي (الغازي)***

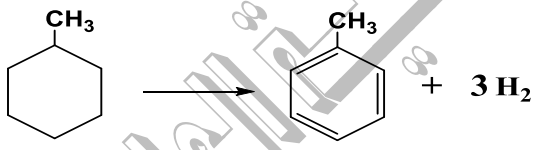
| ت | التكسير الحراري | التكسير الحراري الحفازي |
|---|---|---|
| 1 | يتم التكسير الحراري بدرجات حرارية عالية وبدون عامل مساعد | يتم التكسير الحراري بدرجات حرارية منخفضة وبوجود العامل المساعد |
| 2 | يتم في الطور السائل والغازي | يتم في الطور السائل فقط |
| 3 | لا يستخدم على نطاق انتاجي كبير لأنه يحتاج الى معدات مكلفة | يستخدم على نطاق انتاجي كبير |
| 4 | البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك | البنزين الناتج يحتوي على كمية اقل من البنزين والكوك |
| 5 | تجري العملية تحت ضغوط مرتفعة | تجري العملية تحت ضغوط اعتيادية |

### 3- عملية التحول التركيبي الحفازي Catalytic Reforming Process

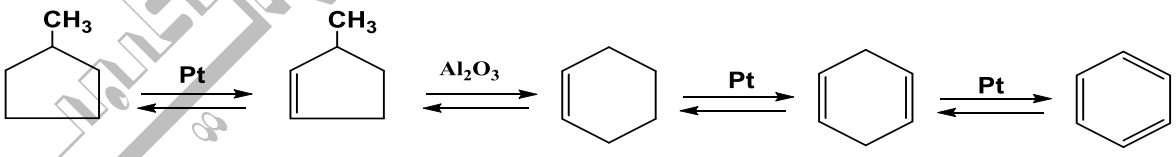
تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير النفط الخام و النفثا التي تحتوي على نسبة عالية من النفثينات وبالتالي الحصول على نواتج ذات عدد اوكتاني عالي اكثر من (90) وبذلك يمكن الاستغناء عن اضافة رابع اثيلات الرصاص التي تسبب تلوث البيئة بفعل عنصر الرصاص التراكمي.

تجري هذه العملية بتفاعل المواد الاولية في حالتها التجارية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والازالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الالومينا حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والازالة الهيدروجينية، أما الحامضي فهو الالومينا والمسبب لعملية التحول الايزوميري، ان المادة الاولية للعملية تعاني من التفاعلات الرئيسية التالية:

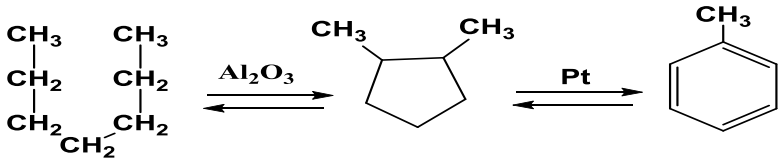
- ازالة الهيدروجين للنفثانات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين:




- تفاعلات ايزوميرية للألكانات الحلقية: حيث تشتمل الخطوط الاولى من التفاعل على ازالة جزيئة هيدروجين لتكوين اوليفين احادي حلقي يتبعه تفاعل ايزوميري لتكوين اوليفين احادي سداسي حلقي والذي يدخل في تفاعل ازالة هيدروجين لتكوين المركب الاروماتي المقابل:




- تحويل البارافينات الى مركبات اروماتية: حيث تتحول البارافينات المناسبة بواسطة التفاعل الايزوميري حلقة سايكلوبنتان بتأثير الالومينا وكما موضح ادناه:

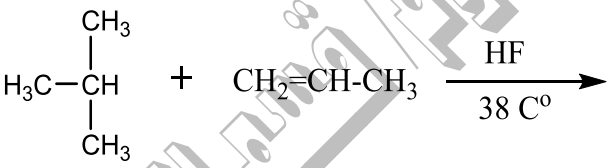


من الملاحظ بأن الخطوة الاخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات ازالة الهيدروجين، حيث في البداية يكون التفاعل ايزوميري ثم ازالة هيدروجين كما في التفاعل السابق. يقتصر التفاعل فقط على المركبات التي تحتوي على خمس او ست ذرات كاربون ( $C_5$ ,$C_6$ ) اذ ان عدد الاوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطئاً.

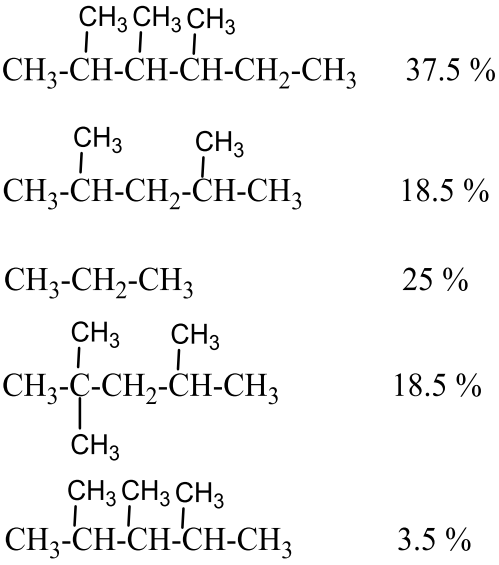
ان الكازولين الناتج يكون ذا عدد اوكتاني عالي وبذلك يمكن الاستغناء عن رابع اثيلات الرصاص الذ يعتبر من مسببات التلوث البيئي ويسمى الكازولين الناتج بالكازولين غير المرصرص (اي خالي من الرصاص).

### 4- عملية الالكلة الحفازية Catalytic alkylation Process :

تعتبر عملية الالكلة بوجود العوامل المساعدة طريقة مهمة لانتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد اوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية. في هذه العملية تتم اضافة مركب بارافيني الى مركب اوليفيني بوجود عامل مساعد. مثل تفاعل الايزوبيوتان مع الالكينات مثل البيوتين بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك بتركيز 98 % او فلوريد الهيدروجين اللامائي.



$$\xrightarrow[38\ C^{o}]{HF}$$



من الملاحظ بأن المزيج الناتج يحتوي على نسبة عالية نسبياً من الايزوبارافينات التي يكون لها عدد اوكتاني مرتفع وهو يساوي 90 تقريباً لهذا المزيج.

## 5- عملية التحول الايزوميري الحفازي Catalytic isomerization process

لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الاعتيادي إلى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الألكله، علماً بأن المركبات الأعلى من البيوتان الاعتيادي تعطي نواتج ثانوية غير مرغوب فيها مثل القطران، يتم إستخدام كلوريد الألمنيوم المنشط بواسطة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد.

$$AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons [AlCl_4]^{\ominus} H^{\oplus}$$

حيث يكون فيها المعقد الناتج هو عامل مساعد ومشارك في التفاعل في نفس الوقت وكما موضح ادناه:

$$C_4H_8 + HCl + AlCl_3 \longrightarrow C_4H_9^+ + AlCl_4^-$$

$$C_4H_9^+ + H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow C_4H_{10} + H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$

$$H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow H_3C{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}{-}CH_3$$

$$H_3C{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}{-}CH_3 + H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 + H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

## 6- عملية البلمرة الحفازية Catalytic polymerization process

تستخدم هذه العملية في الصناعة البترولية لتحضير بعض مكونات الكازولين.

$$\underset{\text{monomer}}{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{poly.}} \underset{\text{dimer}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{polymer}}{{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}}$$

$$\underset{\text{monomer}}{CH_2{=}\underset{CH_3}{CH}} \xrightarrow{\text{poly.}} \underset{\text{dimer}}{\underset{CH_3}{CH_2}{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{polymer}}{{-}(CH_2{-}\underset{CH_3}{CH})_n{-}}$$

## ثالثاً: المعالجة والتنقيـه (Treatment)

قبل تسويق المشتقات البترولية المختلفة لابد من ازالة بعض المركبـات الشائبة فـي الـنفط الخـام والتي تبلـغ نسبتها (1-4 %). لـذا يجب معالجـة الخـام للـتخلص مـن هـذه الشـوائب ويتم ذلـك بعمليات المعالجة والتنقيـه حيث تبـذل معامـل تكرير الـنفط الخـام جهـوداً كبيرة لتنقية منتوجاتهـا مـن الشـوائب قبـل تسويقها وذلـك للتغلـب علـى مشكلات تأكل الأجهزة وتلوث الهواء. ومن الشوائب المألوفة مع المشتقات النفطية الواجب ازالتها هي:

1. المركبات الكبريتية التي تسبب رائحة كريهة، لها تأثير في تقليل المضافات المضادة للقرقعة التي تضاف الى بنزين السيارات و الطائرات مثل رابع اثيلات الرصاص، ويوجد توجه عام في العالم للتقليل من مركبات الكبريت في المشتقات النفطية بسبب مشاكل تلوث البيئة .
2. المركبات الاوكسجينية مثل الكيلات الفينولات، الحوامض النفثينية .
3. القواعد النتروجينية .
4. المشتقات المكونة للأصماغ .
5. المركبات غير المستقرة التي تؤدي الى تلوين المشتقات النفطية.

***وفيا يلي سنوضح بعض العمليات المستخدمة في تنقية المنتجات النفطية وهي كما يلي :***

### 1. المعاملة مع حامض الكبريتيك Sulfuric acid treatment:

يعتبر حامض الكبريتيك المركز من عوامل التصفية المهمة ، حيث يمكن بواسطته ازالة مركبات الكبريت و يؤدي الى بلمرة الهيدروكربونات الفعالة و يعادل القواعد النتروجينية ويمكن بواسطته ازالة المكونات الاسفلتية السهلة الاكسدة ، من ناحية اخرى فان المعاملة بحامض الكبريتيك يحسن لون الكازولين الناتج من عمليات الحل الحراري و يمنع تكوين المواد الصمغية اثناء فترة الخزن ، وهو مهم جدا في تنقية المذيبات ذات درجات الغليان المحددة و النفط الابيض اللذين يتطلبان وجود تراكيز قليلة جدا من مركبات الكبريت.

**2. التحلية Sweetening :**

يقصد بعملية التحلية في الصناعات النفطية تحويل مركبات الكبريت المركبتانية ذات الرائحة الكريهة و المسببة للتأكل الى مشتقات داي سلفايد Disulphide الاقل ضررا . تتم ازالة المركبتانات الخفيفة جزئيا بالمعاملة مع القواعد، اما في عملية التحلية فيتم التخلص منها عن طريق اكسدتها بوجود بعض العوامل المساعدة و تعرف هذه العملية Doctor process oxidation و العوامل المساعدة المستخدمة عادة هي محلول رصاصيات الصوديوم الذي يحضر بإذابة اكسيد الرصاص في الصودا الكاوية .

**3. استخلاص المركبتان Mercaptan extraction :**

ان عملية التحلية السابقة الذكر قد تفي بالغرض لمعظم الاستخدامات غير ان الازالة التامة لمركبات الكبريت تحتاج استخدام طرق اخرى مثل استخلاص المركبتان بإضافة مواد كيميائية خاصة تدعى solutisers مثل ايزوبيوتيرات البوتاسيوم و كريسيلات الصويوم الى محلول الصودا الكاوية فتزداد تبعا لذلك قابلية ذوبان المركبتانات العالية و بذلك يمكن استخلاصها من المشتقات النفطية . وتعامل المشتقات النفطية مسبقا بمحلول الصودا الكاوية لازالة اثار كبريتيد الهيدروجين و الكيلات الفينول ثم يعامل المشتق النفطي مع محلول الاستخلاص solutisers اما داخل اعمدة او بواسطة اية معدات مزج اخرى ثم يترك المزيج ليركد حيث ينفصل المشتق النفطي و يغسل بالماء و يجفف ليكون جاهزا للخزن .

**4. المعاملة بالطين Clay treatment :**

تستخدم انواع من الطين الطبيعية و المنشطة Activated في الصناعة النفطية لازالة الاثار القليلة من الشوائب و تشبه هذه العملية الى حد بعيد عملية الفصل بواسطة الامدصاص، وتحتوي الاطيان الطبيعية على جزيئات كبيرة ذات سلاسل طويلة و تراكيب مسامية عالية ويتم تنشيط هذه الاطيان اما بتسخينها او بمعاملتها بالبخار او بالحوامض. و تستخدم المعاملة بالطين احيانا لازالة بعض الاصباغ او المواد المكونة

للاصماغ كما هو الحال مع الكازولين الناتج من عمليات الحل الحراري او عمليات اعادة التركيب في الطور البخاري .

**5. المعاملة بالمناخل الجزيئية Molecular sieves treatment :**

تستخدم المناخل الجزيئية ايضا لتنقية بعض المشتقات النفطية وذلك لميلها الكبير نحو المركبات المستقطبة مثل الماء وثاني اوكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين و المركبتانات و يستخدم لهذا الغرض المناخل الجزيئية ذات مساحات يبلغ حجمها 13 انكستروم و تتم عملية التنقية بإمرار المشتق النفطي على عدة طبقات من عامل الامدصاص لفترة زمنية محددة اعتمادا على كمية الشوائب الموجودة فيه. ويمكن تخليص المناخل الجزيئية من المركبات الممدصة فيها بتسخينها بواسطة تيار من غاز مسخن الى (200-350 م$^{o}$ ) حيث يعاد استخدام المناخل الجزيئية ثانية .

**6. المعاملة بالهيدروجين Hydrogen treatment :**

اهم استخدام للمعاملة بالهيدروجين هو ازالة مركبات الكبريت بأنواعها المختلفة حيث يمكن اتباع هذه الطريقة مع العديد من المشتقات النفطية و تعرف هذه العملية عادة بالتصفية بالهيدروجين او ازالة الكبريت بالهيدروجين، ويتم مزج المشتق النفطي المراد تنقيته بالهيدروجين ويحول المزيج الى بخار ثم يمرر فوق العامل المساعد ( العامل المحفز ) مثل التنكستن او النيكل او مزيج من اكاسيد الكوبلت و الموليبديوم المستندة على الامونيا عند درجات حرارية معتدلة نسبيا تتراوح (260 – 425 م$^{o}$) و تحت ضغط يتراوح بين 56 – 70 كغم/سم$^{2}$ حيث يتم تحويل الكبريت الى كبريتيد الهيدروجين الذي يتم فصله عن تيار الهيدروجين المتداور عن طريق الامتصاص بواسطة محلول داي ايثانول امين الذي يمكن بعدئذ تسخينه لازالة كبريتيد الهيدروجين الممتص و اعادة استخدام المذيب يستغل $H_2S$ المفصول بتحويله الى عنصر الكبريت النقي . و تستخدم عمليات المعاملة بالهيدروجين لإزالة الكبريت و مشتقاته من الكازولين و النفثا و

الكيروسين و زيوت الغاز و تحصل في هذه العملية اية تجزئة للمشتق النفطي و بذلك لا تتغير مواصفات المشتق النفطي فيما عدا تنقيته .

*و تتضمن معظم عمليات المعاملة بالهيدروجين على الخطوات التالية :*

أ- تسخين التيار المغذي و الهيدروجين الى درجة حرارة المفاعل .

ب- تلامس التيار المغذي مع العامل المساعد الموجود في المفاعل و الذي يكون عادة بهيئة مفاعل احادي او ثنائي المرحلة ذات الطبقة الثابتة .

ت- وحدة فصل السوائل و الغازات الاحادية او الثنائية المرحلة .

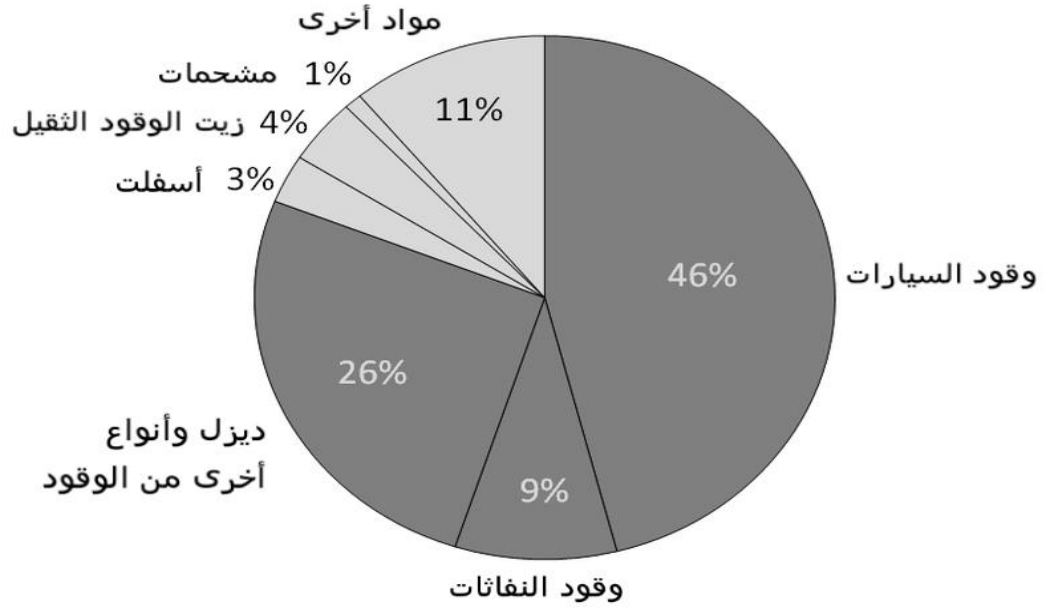
ث- تقطير و تجزئة النواتج السائلة حسب المواصفات المطلوبة للاستخدامات المختلفة .

# المنتجات البترولية

# Petroleum products

المنتجات النفطية أو المنتجات البترولية هي مواد ذات استخدامات متعددة مشتقة من النفط الخام عند تكريرها في مصافي النفط. وطبقاً لتركيب الزيت الخام ومتطلبات السوق يمكن للمصافي أن تنتج نسب مختلفة من المنتجات البترولية. وأكبر نصيب للمنتجات البترولية يستخدم في إنتاج الطاقة بدرجات مختلفة من زيت الوقود والكازولين (البنزين). كما أن المصافي تنتج كيماويات أخرى يستخدم بعضها في العمليات الكيميائية لإنتاج اللدائن وغيرها من المواد النافعة. ولاحتواء النفط على الكبريت، لذا يعتبر الكبريت من المنتجات النفطية نظراً لأنه ينتج بكميات كبيرة أثناء التكرير. كما ينتج الكربون والهيدروجين كمشتقات نفطية على شكل ما يسمى كوك النفط. ويستخدم الهيدروجين الناتج كوسيط لعمليات التصفية الأخرى للنفط مثل التكسير الحفزي نزع الكبريت باستخدام الهيدروجين.

## المنتجات الرئيسية لمصافي النّفط:




تمثيل بياني للمنتجات النفطية المستحصلة من برميل واحد للنفط الخام الأمريكي

*ان من اهم المشتقات البترولية التي يمكن استخراجها من النفط الخام هي :*

**1- الغازات البترولية Petroleum Gas**

يوجد مصدران للغازات البترولية، المصدر الاول و الرئيسي هو الغاز الطبيعي المرافق للنفط الخام و الذي يتكون من الهيدروجين و الميثان و الايثان و البروبان و البيوتان و بعض الشوائب. المصدر الثاني يشمل الغازات الناتجة من بعض عمليات التصفية و التي تعرف بغاز المصافي كما هو الحال في عمليات الحل الحراري و الحل الحراري الحفازي. وتستخدم هذه الغازات كوقود للتسخين وكمواد اساسية للصناعات البتروكيمياوية. الغازات البترولية الناتجة من عمليات التصفية فانها تحتوي بالاضافة الى المكونات السابقة على الايثلين و البروبلين و البيوتينات. و عليه فعندما يراد الحصول على الايثان و البروبان بصورة نقية للصناعات الكيمياوية لابد من استخدام معدات تقطير اضافية لفصل الايثلين من الايثان و البروبلين من البروبان.

و تعتبر الغازات البترولية وقوداً مناسبا للاستخدامات المنزلية و للاستخدامات الصناعية الخفيفة و تعرف الغازات البترولية المستخدمة لهذا الغرض بغاز البترول المسال(LPG) الذي يتكون من مزيج من (البروبان و البيوتان) و التي تفصل من الغاز الطبيعي او غاز المصافي حيث يمكن تسييل هذه المشتقات الغازية تحت تاثير الضغط فقط وفي الدرجات الحرارية الاعتيادية و تحويل حجوم كبيرة منها الى حجوم صغيرة من السوائل وتعبأ داخل اسطوانة تعرف بأسطوانة الغاز ويسمى هذا الغاز عادة (البيوتا غاز). ونظراً لكون هذه الغازات سريعة الاشتعال و عديمة الرائحة لذلك تضاف لها بعض المركبات ذات الطبيعة الكبريتية التي تحتوي في نهايتها على (-SH) مثل الميثانثيول ($CH_3$-SH) والإيثانثيول ($CH_3CH_2$-SH) التي تحتوي على رائحة قوية لكي تكون تنبيهاً على وجود تسرب غازي في اسطوانات او انابيب الغاز لغرض تجنب الاحتراق.

ويجب إزالة غاز $H_2S$ منها بسبب تأثيره التآكلي على الآلات والمعدات واحتراقه ينتج غاز ثاني أوكسيد الكبريت الملوث للبيئة فضلاً عن رائحته الكريهة.

## 2- الكازولين Gasoline

يعتبر الكازولين احدى اهم النواتج البترولية الذي يمثل مزيج بترولي يصل مدى غليانه إلى 150م°. وهو خليط من الهيدروكاربونات المختلفة من $C_4$ - $C_{12}$ و الكازولين غني بالبارافينات المتفرعة والمستقيمة السلسلة وكذلك النفثينات وحيدة الحلقة والتي قد تحتوي على سلاسل جانبية صغيرة بالاضافة إلى المركبات الاروماتية مثل البنزين والتولوين والزايلين وبعض المركبات الكبريتية. ويستخدم الكازولين كوقود للمحركات مثل السيارات و الطائرات بعد ان تجري عليه العديد من العمليات و المعالجات. ويقسم الى:

### أ- الكازولين الطبيعي Natural gasoline

يتكون الكازولين الطبيعي من الهيدروكربونات المشبعة مثل البيوتان و البنتان و التي تمثل جزءا من مكونات الغاز. قد يحتوي الكازولين الطبيعي المفصول من الغاز الطبيعي على غاز $H_2S$ وبعض المركبتانات التي يجب ازالتها منه. يمزج الكازولين الطبيعي مع كازولين السيارات المنتج بغية تحسين درجة تطايره والتي تعتبر من الخصائص الاساسية للكازولين لان هذه الخاصية هي المسؤولة عن عملية بدء التشغيل. و يمكن تحسين مواصفات الكازولين الطبيعي بواسطة بعض العمليات مثل التحويل الايزوميري بغية زيادة العدد الاوكتاني له حيث يتم تحويل البيوتان الى الايزوبيوتان والبنتان الى الايزوبنتان، فمثلا يبلغ العدد الاوكتاني للبنتان 62 بينما للايزوبنتان 92. وعند اضافة 3 ملم من اثيلات الرصاص يزداد العدد الاوكتاني الى 106.

### ب-كازولين السيارات Motor gasoline

نظرا لتطور صناعة السيارات في العالم ازداد الطلب على كازولين السيارات و تنوعت مصادره من المشتقات النفطية حيث ادخلت العديد من عمليات التصفية لانتاج انواع محسنة مثل عمليات البلمرة و الالكلة و التحول الايزوميري .

**المواصفات الاساسية لكازولين السيارات :**

- يجب ان يحترق الكازولين بلطف في المحركات دون حدوث اي قرقعة.
- يجب ان يتسم بدرجة معينة من التبخر.
- يجب ان لا يكون تطايره شديدا بحيث يملأ بخاره مجرى الوقود.

- يجب ان يكون خاليا من المكونات الواطئة التبخر بحيث يصعب تبخرها عند الاحتراق.
- يجب ان يكون تبخره تاما و نظيفا دون ترك اي مخلفات صلبة او صمغية.

**طرق تحسين الكازولين:**

تعتبر عملية التكسير الحراري بالعوامل المساعدة مهمة في رفع العدد الأوكتاني لوقود السيارات إضافة الى كونها وسيلة هامة لزيادته (كلما زاد العدد الأوكتاني كلما زادت جودة الكازولين). وقد دخلت عمليات أخرى في تحسين جودة الكازولين برفع رقمه الأوكتاني وتتلخص هذه العمليات كالآتي:

- **إضافة مواد كيميائية عضوية معدني:** يضاف رابع اثيلات الرصاص الى الكازولين وتبلغ نسبته 5 سم$^3$ لكل غالون من الكازولين، ونظرا لكون الكازولين الناتج من هذه الإضافة ذو درجة عالية من السمية فإنه يضاف اليه صبغة عضوية تميزه عن بقية أنواع الكازولين.
- **تحسين جودة الكازولين بالمواد المحفزة:** في هذه العملية يتم تسخين الكازولين ذو الرقم الأوكتاني المنخفض الى درجة حرارة متوسطة وتحت ضغط مرتفع بوجود عامل مساعد مثل سيليكات الألمنيوم، وبالتالي يرتفع الرقم الأوكتاني.
- **التحول الايزوميري ( التماكب Isomerization):** في هذه العملية تتحول السلاسل البارافينية المستقيمة الى سلاسل بارافينية متفرعة بالتسخين في وجود عامل مساعد مثل كلوريد الألومنيوم ( وهذه العملية مكلفة).
- **الألكله Alkylation** : في هذه العملية تتحول الألكينات الصغيرة الى سلاسل متفرعة في وجود عامل مساعد. ومن عيوب هذه العملية ان المكون الناتج قد يتبلمر أثناء التشغيل فتسبب انسداد في الكاربريتر (Carburetor).
- **إضافة مواد أروماتية الى الكازولين:** تعمل المواد الاروماتية مثل التولوين والبنزين على زيادة الرقم الأوكتاني للجازولين.
- **إضافة ميثيل ثلاثي بيوتيل الأيثر:** تتميز هذه المادة بقدرتها على رفع رقم اوكتان الكازولين عند اضافتها بنسبة 5 - 10 % وبذلك حلت محل مركبات الرصاص الملوثة للجو.

### 3- الكيروسين Kerosene

ويعتبر وقوداً منزلياً للطبخ والتدفئة والاضاءة وهو مكون اساسى لوقود المحركات النفاثة ويصل مدى غليانه من 150- 250 مº ويحتوي على البارفينات من $C_{12}$ - $C_{16}$ وكذلك النفثينات ثنائية الحلقة ولا يحتوي على مركبات اروماتية أو مركبات غير مشبعة أو مركبات الكبريت. وبالرغم من ان استخدام الكيروسين لاغراض الاضاءة و الاغراض المنزلية قد انخفض بشكل كبير الا انه لا يزال يستخدم في الكثير من البلدان العالم لاغراض التدفئة و غيرها. وعند استخدام الكيروسين بمثابة وقود للاحتراق يجب ان لا يصحب ذلك تولد دخان اسود او نواتج غير مقبولة و يتطلب لمثل هذه الاستخدامات المنزلية وقود ذو درجة وميض مرتفعة نسبيا بحدود 50 مئوي وذلك للتقليل من خطورة نشوب الحرائق بسبب وجود اللهب بالقرب من مستودع الوقود. يشكِّل الكيروسين مكوّناً أساسياً لوقود المحركات النّفاثة وذلك بفضل الخصائص التي يتمتع بها مثل: جودة الاشتعال، والاحتراق الثّابت داخل المحرك، وقابلية التّطاير المنخفضة، ودرجة اللزوجة، والكثافة المناسبة. ومن أنواع الكيروسين:

أ- كيروسين الطّائرات: يُقسَم اعتماداً على درجة تجمّده إلى عدّة أنواع منها:
- الكيروسين النّفاث :(JET A) يتجمد على درجة حرارة (-40) مº.
- الكيروسين النّفاث :(JET A-1) يتجمد على درجة حرارة (-47) مº.
- الكيروسين النفّاث :(JET B) يتجمد على درجة حرارة (-58) مº.
- الكيروسين النّفاث (JP-4) يتجمد على درجة حرارة (-60) مº.
- الكيروسين النّفاث :(JP-5) يتجمد على درجة حرارة (-70) مº.

ب- كيروسين الاضاءة والتّدفئة والتّسخين: هو وقود المواقد الزيتية المنزليّة (المدافئ المنزلية) ومعدات الاضاءة الزيتية (اللوكس) والمعامل الصغيرة.

ت- كيروسين المحرّكات والآلات: هو وقود محركات المعدّات الزراعيّة، والجرّارات، وبعض الآلات المائيّة.

**4- زيت الغاز (وقود الديزل Gas oil ( Diesel Oils**

ويسمى أيضاً السولار وهو مزيج المشتقات البترولية ذات مدى غليان بين 250 – 350 مº ويحتوي على هيدروكربونات مشبعة مستقيمة السلسلة وعدد ذرات كاربون تتراوح بين $C_{17}$ إلى $C_{20}$ ونفثينات ثنائية الحلقة كما يحتوي على مركبات كبريتية ومركبات نتروجينية قاعدية وغير قاعدية. و تعتبر الهيدروكربونات ذات السلاسل المستقيمة غير المتفرعة من المكونات المهمة و الاساسية لوقود الديزل الجيد و يعبر عن جودة وقود الديزل بما يعرف بالعدد السيتاني حيث يبلغ العدد السيتاني لوقود الديزل الجيد حوالي 50 وهذا يكافئ مزيجا يتكون من السيتان $C_{16}H_{34}$ و الفا مثيل نفثالين بنسبة 50%. ويضاف له مواد لتحسين العدد السيتاني له مثل نترات الاميل ونترات الالكيل وثالث أوكسيد البيوتيل وبيروكسيد الاسيتون. و يستخدم زيت الغاز بمثابة وقود للشاحنات الكبيرة و مكائن سحب القاطرات و الناقلات. وتجري على وقود الديزل العديد من فحوصات السيطرة النوعية مثل درجة الوميض، درجة الانسكاب، نسبة الماء، نسبة الرواسب و المخلفات الكربونية و المحتوى الرمادي و الكبريتي .

**5- زيوت الوقود Fuel oils**

تتكون زيوت الوقود او ما تعرف بزيوت الافران من مخلفات عمليات تقطير النفط الخام حيث يتم مزجها مع بعض المشتقات النفطية المناسبة لتكييف لزوجتها حسب الطلب. و يستخدم حوالي 70% من هذه الوقود لتوليد البخار في محطات توليد الطاقة الكهربائية و في المصانع المستخدمة للأغراض الصناعية، حيث تبلغ سعراتها الحرارية حوالي 19000 وحدة حرارية لكل باوند حسب المقياس البريطاني ( Btu/Ib ) للوقود الخفيف و تبلغ قيمته للوقود الثقيل حوالي 18300 (Btu/Ib) وحدة حرارية بريطانية وهي تمثل كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة باوند واحد من الماء درجة فهرنهايتية واحدة .

### 6- زيوت التزييت Lubricating oils

مزيج المشتقات البترولية بمدى غليان يتراوح (350 –500) مº ويمكن تقسيمها إلى:

- زيوت خفيفة (350 – 400) مº .
- زيوت متوسطة (400 –450 ) مº .
- زيوت ثقيلة ( 450 –500) مº.

وهذه المشتقات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والاسفلت وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام . تمثل زيوت التزييت حوالي 2% من مكونات النفط الخام و تعتبر من المشتقات النفطية المريحة نسبيا حيث يرافق عمليات تصفيتها فصل العديد من النواتج العرضية المهمة مثل المواد الشمعية و الاسفلت و غيرها.

*ومن الخصائص الواجب توافرها في زيوت التزييت هي :*

- توفر اللزوجة المناسبة والثابتة.
- المقاومة الشديدة للاحتراق.
- المقاومة للأكسدة.
- مقاومة الرغاوى.

ولتحقيق معدلات افضل واكثر كفاءة فان معظم مصانع الزيوت تضيف للزيوت المواد الآتية إضافة مانعات التأكسد - إضافة مانعة للشمعيات و الصمغيات - إضافة مانعة للتآكل - إضافات لتحسين معامل اللزوجة - إضافات التنظيف واخرى مانعة للصدأ.

### 7- الشحوم النفطية Lubricating greases

الشحوم النفطية هي شحوم صلبة او شبه صلبة تحتوي على نسب كبيرة من المواد المكثفة مضافة الى انواع كثيفة من زيوت التشحيم و يفضل لهذا الغرض زيوت ذات معامل لزوجة مرتفع بغية زيادة المدى الحراري المناسب للشحوم، ومن اهم المواد المكثفة المستخدمة هي صوابين الالمنيوم و الباريوم و الكالسيوم و غيرها. و تستخدم في بعض

الاحيان بعض العوامل المكثفة غير الصابونية و غير العضوية مثل انواع الطين المحور و السيلكا الناعم و الكاربون او بعض المشتقات العضوية مثل اريل يوريا و البولي ايثيلن و تضاف ايضا الى هذه الشحوم العديد من انواع المضافات مثل مانعات الاكسدة و مانعات التآكل .

## 8- الشمع النفطي Petroleum wax

يعتبر الشمع من المشتقات البترولية المهمة وذلك لأهميته في الصناعات الحديثة من ناحية صعوبة الحصول عليه من المصادر الحيوانية و النباتية بالكمية المطلوبة اضافة الى كون مصادره الطبيعية غير النفطية مكلفة اقتصاديا. بينما يمكن فصل الشمع البترولي من البترول الخام بسهولة و بنقاوة عالية اضافة الى مقاومته العالية جدا للماء و الرطوبة وكونه عديم الطعم و الرائحة مما ادى الى توسع استخدامات الشمع البرافيني في معظم مغلفات الاغذية و الادوية و العطور و استخدامات اخرى منزلية و صناعية عديدة .

## 9- الاسفلت البترولي Petroleum asphalts

يوجد الاسفلت بشكل طبيعي مع معظم اصناف النفط الخام حيث يتم فصله منها بواسطة عمليات التصفية حيث يتخلف الاسفلت بعد عمليات التقطير تحت الضغط المخلخل للمشتقات الثقيلة للنفط الخام. تكون هذه المخلفات صلبة او شبه صلبة ولكن عند ترك نسب محددة من الاجزاء النفطية مع الأسفلت او عند مزجه بنسب محددة مع بعض القطرات الزيتية فنحصل على نوع من الاسفلت السائل يعرف بزيت الطرق الذي يستخدم في رش الطرق عند التبليط. وعند مزج الاسفلت مع مشتقات نفطية اخرى مثل النفثا و الكازولين او الكيروسين فينتج عادة نوع ثالث من الاسفلت يعرف بالأسفلت المعاد و عند اذابة الاسفلت في مستحلب للماء ينتج نوع رابع يسمى بالأسفلت المستحلب .

**10- المذيبات البترولية او النفثا Solvents and industrial naphtha**

يقصد بالنفثا الصناعي تلك المشتقات الصناعية المستخدمة بمثابة مذيبات او سوائل مجففة او سوائل مرققة و يوجد اختلاف كبير بين الانواع الثلاثة حيث يكون الصنف الاول قادرا على اذابة المواد اذابة تامة فالنفثا البترولي مذيب جيد للاصماغ و الراتنجات و الشحوم البترولية اما المواد المخففة في سوائل تضاف الى المحاليل لتخفيفها مؤدية بذلك الى تقليل قوة الاذابة للمذيب الحقيقي اما المواد المرققة فهي سوائل تضاف الى المحاليل من دون التأثير على قوة اذابة المذيب، ولهذه السوائل استخدامات صناعية متعددة في الاصباغ و الوارنيش لتقليل لزوجة المحاليل .

تحتوي النفثا الصناعية على هيدروكربونات نقية او مزيج من الهيدروكربونات تفصل هذه المشتقات من البترول الخام او الغاز الطبيعي مثل البنتان و الهكسان و الهبتان و الزايلين و البنزين و بعض المركبات الحلقية مثل الهكسان الحلقي و تصنف النفثا الصناعية الى اربعة اصناف رئيسية وهي :

أ- النفثا الالفاتية

ب- النفثا الاروماتية

ت- النفثا الوسطية

ث- النفثا العديمة الرائحة

تستخدم النفثا البترولية في صناعات متعددة مثل استخلاص الزيوت، الاصماغ، صناعة الورق ، الصناعات الصيدلانية و غيرها .

# الصناعات البتروكيمياوية

# Petrochemical Industries

تهدف عمليات التكسير في الصناعات النفطية إلى زيادة نسبة المشتقات الخفيفة على حساب المشتقات الاخرى لتكوين مزيج من المشتقات السائلة المتدرجة في وزنها الجزيئي ودرجات الغليان. أما في مجال الصناعات البتروكيمياوية فالهدف هو الحصول على مركبات كيمياوية محددة نقية بدرجة عالية لجعلها صالحة للاستعمال كمواد أولية لصناعات كيمياوية مهمة. ويعتبر الاثيلين و البروبيلين والبيوتينات على انواعها والاستيلين من هذه المواد والتي تعتبر مواد أولية مهمة في تصنيع وانتاج الكثير من المواد المفيدة في مختلف المجالات.

## أولا: الأثيلين Ethylene :

الاثيلين غاز عديم اللون قابل للاشتعال في الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة ويعد من اهم النواتج الاولية لعمليات التكسير والذي يستخدم في العديد من الصناعات الكيمياوية المهمة حيث يستعمل في صناعة اوكسيد الاثيلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل وثنائي كلوريد الاثيل والكحول الاثيلي والبولي اثيلين. ويمكن الحصول عليه صناعيا من احدى الطرق الآتية:

أ- **التكسير الحراري للايثان**: تستخدم هذه الطريقة في البلدان التي يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتتم عن طريق امرار الايثان مع بخار الماء في انابيب تصل درجة حرارتها إلى (830 م°) ولفترة زمنية قصيرة جدا حيث تتكون الجذور الحرة بفعل الحرارة العالية التي تشطر الآصرة بين ذرتي الكربون للايثان ويتكون جذر المثيل الحر الذي يهاجم جزيئة الايثان لتحويلها إلى جذر الاثيل الحر الذي قد يفقد ذرة هيدروجين لتكوين الاثيلين وجذر هيدروجين حر فيهاجم هذا

الجذر الاثيل الحر مكونا الاثيلين والهيدروجين وكما موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3-CH_3 \longrightarrow 2\,\dot{C}H_3$$
$$\dot{C}H_3 + H{:}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_4 + \dot{C}H_2\text{-}CH_3$$
$$\dot{C}H_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \dot{H}$$
$$\dot{H} + H{:}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_2\text{-}CH_3 + H_2$$

**ب- التكسير الحراري للنفثا** :النفثا هو جزئ متطاير من البترول يغلي في مدى درجة غليان الكازولين وهي على نوعين الخفيفة ( 150 – 120 م$^o$) والثقيلة لغاية (200 م$^o$) وتستخدم هذه الطريقة في المناطق التي لا يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتجري عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مسخنة إلى درجة حرارة تصل إلى (750 – 830 م$^o$) ونتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحرة وكما موضح في المعادلات ادناه ليكون الناتج النهائي هو الاثيلين.

$$CH_3(CH_2)_8CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_3 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$
$$\dot{C}H_2CH_2{:}CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_3$$
$$\dot{C}H_2CH_2{:}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + \dot{C}H_2CH_3$$
$$\dot{C}H_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + \dot{H}$$
$$\dot{C}H_2CH_3 + \dot{H} \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2$$

**اهم استخدامات الاثيلين**:

1. **الكحول الاثيلي** : ينتج الكحول الاثيلي بطريقتين الاولى باستخدام حامض الكبريتيك وتسمى طريقة التميؤ (التحلل المائي) وذلك بمفاعلة الاثيلين مع حامض الكبريتيك ومن ثم مع الماء عند درجة (60 – 90 م$^o$) وضغط (17 – 35 جو) يتفاعل الحامض مع الاثيلين لبعض كبريتات الاثيل الحامضية وكبريتات ثنائي الاثيل كما في المعادلات الآتية:

$$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2SO_4H$$
$$CH_3CH_2SO_4H + CH_2=CH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2SO_4$$

والخطوة التالية هي إضافة الماء (تحلل مائي) للحصول على الكحول الاثيلي

$$CH_3CH_2SO_4 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$
$$(CH_3CH_2)_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

من مساوئ هذه الطريقة تكون نواتج عرضية عبارة عن كميات كبيرة من حامض الكبريتيك المخفف المسبب للتأكل، لذالك يجب السيطرة على الكميات المتحررة منه.

أما الطريقة الثانية فتسمى بطريقة العامل المساعد حيث يستخدم حامض الفوسفوريك كعامل مساعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة (300 م$^o$) وضغط (70 جو) وبوجود كميات كبيرة من الماء

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{H_2O} CH_2{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{O}H_2$$
$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH + H^{\oplus}$$

وللكحول الاثيلي استخدامات كثيرة حيث يستخدم في تحضير الكثير من المركبات العضوية مثل كلوريد الاثيل والاستالديهايد كما يستخدم كمذيب في صناعة المنظفات ومواد التجميل والعطور ومواد النكهه والمبيدات والمطهرات والكثير من الصناعات الأخرى.

2. **البولي اثيلين** :حيث يستخدم الجزء الاكبر من الاثيلين المنتج عالميا لتصنيع مادة البولي اثيلين بنوعيها واطئ الكثافة وعالي الكثافة عن طريق عمليا بلمرة الاثيلين.

$$\underset{\text{Ethylene}}{n\,CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{polymerazation}} \underset{\text{Poly Ethylene}}{\left(CH_2{-}CH_2\right)_n}$$

تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضغط درجة حرارة وكذلك العوامل المساعد المستخدمة و يمكن معرفة خواص كل من النوعين من خلال الجدول ادناه:

| ت | البولي اثيلين واطئ الكثافة (LDPE) | البولي اثيلين عالي الكثافة (HDPE) |
|---|---|---|
| 1 | كثير التفرع وغير بلوري | بوليمر خطي وذو بلورية عالية |
| 2 | كثافته واطئة 0.91-0.92 غم/سم$^3$ | كثافته عالية 0.94-0.96 غم/سم$^3$ |
| 3 | يستخدم ضغط عالي 1500-3000جو وحرارة 150-300م$^o$ وعامل مساعد مثل $O_2$ والبيروكسيدات | يستخدم ضغط واطئ 3.4-13.4 جو وحرارة 180 م$^o$ وعامل مساعد الكيلات وهاليدات معدنية. |
| 4 | يمتاز بالمرونة العالية وقابلية الشد | يمتاز بالمرونة وقابلية الشد القليلة |
| 5 | ينصهر عند درجة حرارة 93 م$^o$ | ينصهر عند 135 م$^o$ |
| 6 | يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالمواد الكيميائية غير المؤكسدة | يمتاز بالمقاومة العالية وعمر خدمة اطول |
| 7 | يحتاج تفاعل البلمرة الى تبريد لأنه باعث للحرارة | يحتاج الى تبريد اقل |
| 8 | يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقة المستخدمة في التغليف والتعبئة وفي اغراض البناء والزراعة وصناعة الادوات المنزلية وفي تغليف وعزل الاسلاك الكهربائية وفي انتاج الانابيب البلاستيكية ولعب الاطفال واجزاء السيارات | يستخدم في صناعة العلب المختلفة التي تتطلب مقاومة كبيرة في عمليات التعبئة المختلفة. |

3. **اوكسيد الاثيلين:** يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين:

أ- طريقة الكلوروهيدرين: حيث تتم مفاعلة الاثيلين مع الكلور عند درجة حرارة 50 م$^{o}$ فتكون أولا الكلوروهيدرين ثم يعامل مع الجير الحي أو الصودا الكاوية فيتكون أوكسيد الاثيلين

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HCl$$
$$CH_2 = CH_2 + HOCl \longrightarrow Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$
$$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH_2\text{-}CH_2} + CaCl_2 + H_2O$$

Ethylene Oxide

ب- أما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء أو الاوكسجين عند درجة حرارة (250 – 300 م$^{o}$) بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحمولة فوق اوكسيد الالمنيوم

$$\underset{\text{Ethylene}}{CH_2 = CH_2} + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Ag/\ Al_2O_3} \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH_2 - CH_2}$$

Ethylene Oxide

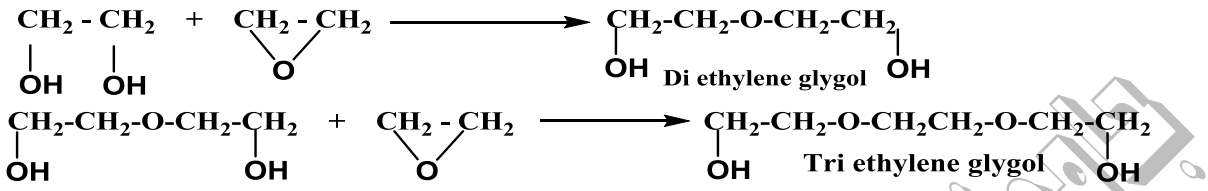
وتعتبر الطريقة الثانية هي المفضلة صناعيا بسبب قلة المركبات الوسطية ورخص كلفتها . يستخدم اوكسيد الاثيلين في انتاج الكلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وثلاثي اثيلين كلايكول واامينات الايثانول.

4. **الاثيلين كلايكول:** وهي من المواد الاكثر تصنيعا من اوكسيد الاثيلين ويستخدم الاثيلين كلايكول كمادة مضادة لتجمد الماء في راديترات السيارات ويستخدم في انتاج مادة البولي اثيلين ترفثالات المستخدمة في انتاج الياف البوليستر الصناعية . ويمكن الحصول على الاثيلين كلايكول صناعيا من مفاعلة اوكسيد الاثيلين مع الماء وكما في المعادلات

$$\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH_2 - CH_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

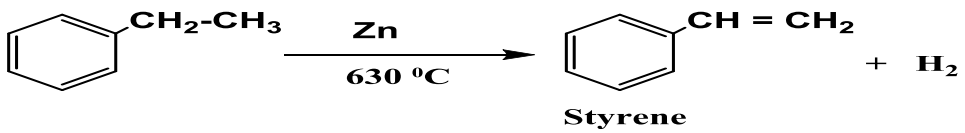
Ethylene Oxide — Ethylene Glygol

ومن النواتج العرضية لهذه الطريقة الحصول على ثنائي وثلاثي اثيلن كلايكول ولتقليل نسبة هذه المواد بإضافة كمية اضافية من الماء ويتم تنقية الناتج الرئيسي بعملية التقطير




5. **الستايرين** : يعتبر الستايرين من المواد المهمة في صناعة المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي عن طريق بلمرة الستايرين وهو بوليمر عديم اللون وذو عزل حراري عالي. ويستخدم ايضا لأنتاج مطاط الستايرين – بيوتادايين عن طريق بلمرة الستايرين مع البيوتادايين المستخدم في صناعة اطارات السيارات . إن مادة الاثيل بنزين هي المادة الرئيسية المستخدمة في انتاج الستايرين ويمكن الحصول علي الاثيل بنزين من خلال الكله البنزين بالاثيلين وتتلخص الطريقة بمزج الاثيلين الحاوي على كميات قليلة من كلوريد الاثيل الذي يعمل كمصدر الكلوريد الهيدروجين مع البنزين حيث يسخن المزيج إلى حدود 100°م بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مساعد ويستخدم عادة زيادة من البنزين إلى الاثيلين لتقليل البنزين متعدد الاكليل الذي يتكون عرضيا

وعند اكتمال التفاعل يتم فصل العامل المساعد وتتم تنقية الاثيل بنزين بالتقطير هنالك عدة طرق للحصول على الستايرين من الاثيل بنزين ومن اهم هذه الطرق هي عملية إزالة الهيدروجين بوجود عامل مساعد في الطور البخاري وعند درجة حرارة (630 م°) وبوجود الزنك كعامل مساعد وينقى الناتج بالتقطير.



**ثانياً: البروبيلين:** يتم الحصول عليه صناعياً وبصورة واسعة من خلال عمليات التكسير الحراري للهيدروكاربونات النفطية حيث يكون ناتج ثانوي مع الاثيلين وتختلف نسبته اعتماداً على نوعية النفط الخام حيث تزداد كمية البروبيلين مع زيادة الوزن الجزيئي للخام المستخدم وتقل نسبته مع زيادة درجة الحرارة المستخدمة للتكسير الحراري وتعطي الهيدروكاربونات البارافينية نسبة أعلى من البروبيلين عما تنتجة الهيدروكاربونات الاوليفينية والاروماتية.

**أهم استخدامات البروبيلين**

1- **البولي بروبيلين:** يتم تصنيع البولي بروبيلين بطريقة مشابهة لطريقة تصنيع البولي اثيلين عالي الكثافة وباستخدام عوامل مساعدة نوع زيكلر- ناتا. إن وجود مجموعة المثيل في جزيئة البروبيلين يجعل من الممكن الحصول على ايزومرات فراغية ذات توزيع منتظم (Isotactic) أو شبه منتظم (Syndiotactic). والبولي بروبيلين يكون متبلور بدرجة 90% ويلين عند درجة حرارة 150م° . ويستخدم في صناعة الألياف وصناعة الرقائق التي تستعمل في صناعة الاكياس المنسوجة والمستخدمة لتعبئة الفواكه والخضر وفي إنتاج السجاد.

2- **الاكريلونايترايل:** ينتج الاكريلونايترايل بعملية اكسدة مزيج البروبيلين مع الامونيا بواسطة الهواء وعند درجة حرارة تتراوح بين 400 – 500 م° وبوجود عامل مساعد من مولبيدات او فوسفات البزموث المحمول على السليكا وكما في المعادلة:

$$CH_2=CH-CH_3 + 3/2\ O_2 \xrightarrow[400\text{-}500\ ^oC]{Cat.} CH_2=CH-CN + 3\ H_2O$$

تبلغ حصيلة هذه الطريقة حوالي 70% اكريلونايترايل وذلك لحدوث تفاعلات جانبية تؤدي لتكوين مركبات أخرى.

$$CH_3-CH_2=CH_2 + 3\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 3\ HCN + 6\ H_2O$$
$$CH_3-CH_2=CH_2 + 3\ O_2 \longrightarrow 3\ CO + 3\ H_2O$$
$$CH_3-CH_2=CH_2 + 9/2\ O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3\ H_2O$$

يستخدم الاكريلونايترايل كمادة اولية لانتاج الياف الاكريليك المستخدمة في صناعة المنسوجات المشابهة للصوف الطبيعي وفي إنتاج مطاط النتريل الذي يمتاز بمرونته العالية ومقاومته للمذيبات والزيوت ويستخدم ايضا في انتاج راتنجات (الاكريلونايترايل- بيوتادايين- ستايرين) وراتنج (الستايرين- اكريلونايترايل) وكذلك يستعمل في انتاج الاكريل امايد.

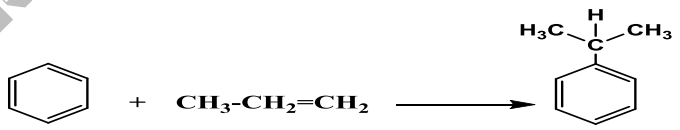
3- **الكحول الايزوبروبيلي:** وينتج عن طريق امرار البروبيلين على حامض الكبريتيك فتتكون كبريتات البروبيل التي تتحول إلى الكحول الايزوبروبيلي بعد إضافة الماء اليها ويتكون حامض الكبريتيك المخفف بهذه الطريقة أيضاً:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3$$

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 + H_2SO_4$$

يستخدم الكحول الايزوبروبيلي في صناعة الاسيتون كمذيب عضوي ويدخل في صناعة العقاقير الطبية ومواد التجميل.

4- **الكيومين:** يتم الحصول عليه صناعيا من تفاعل البنزين مع البروبيلين بتفاعل الكلة يستخدم فيه حامض الفوسفوريك الصلب كعامل مساعد وتحت ظروف حرارة 250 م$^{o}$ وضغط 25 جو ويجب استعمال كمية وفيرة من البنزين لتجنب تكوين نواتج عرضية للالكلة.



من اهم استخدامات الكيومين هو اكسدته للحصول على الفينول والاسيتون وتتم الاكسدة بوجود عامل مساعد مناسب .

5- **الكحول البيوتيلي والايزوبيوتيلي:** ينتج الكحول البيوتيلي والايزوبيوتيلي بطريقة الفورملة الهيدروجينية (تفاعل الاوكزو) ويتم التفاعل على مرحلتين:

المرحلة الأولى: يتم خلال تكوين الالديهايدات عن طريق تفاعل البروبيلين مع الغاز الصناعي الذي يحتوي على أول اوكسيد الكاربون والهيدروجين بنسب مولية متساوية عند درجة حرارة 110-180م° وضغط 150- 300 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{=}CH_2 + H_2 + CO \longrightarrow \underset{\text{Butanal}}{CH_3CH_2CH_2\text{-}CO\text{-}H} + \underset{\text{Isobutanal}}{CH_3\text{-}\overset{\overset{CO\text{-}H}{|}}{CH}\text{-}CH_3}$$

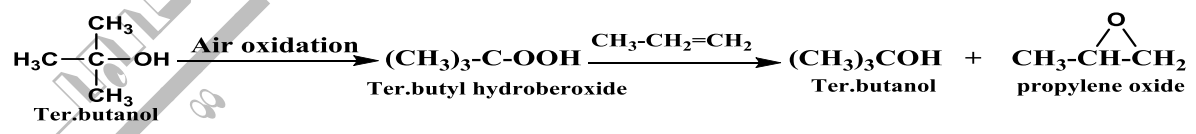
ونظرا لأنخفاض نسبة الالديهايد المتفرع الناتج فأن هذه الطريقة لا تصلح صناعيا لأنتاج الكحول الايزوبيوتلي.

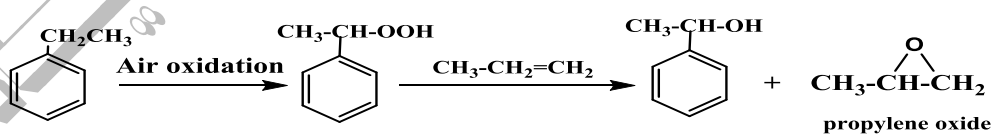
المرحلة الثانية: يتم تحويل الالديهايدات إلى كحولات بطريقة الهدرجة وتجري تحت ضغط 100 جو وعامل مساعد يتكون من اوكسيد الكروم أو أوكسيد النحاس المحمول على السليكا.

$$CH_3CH_2CH_2\text{-}CO\text{-}H + H_2 \longrightarrow \underset{\text{Butanol}}{CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}OH}$$

ويستخدم الكحول البيوتيلي كمذيب في انتاج بعض المركبات العضوية.

6- **أوكسيد البروبيلين:** ينتج عن طريق مفاعلة البروبيلين مع الهايدروبيروكسيدات التي تنتج من اكسدة هوائية في الحالة السائلة للهيدروكاربون المطلوب وغالبا ما يكون اثيل بنزين أو ثلاثي بيوتيل الكحول لتكوين هيدروكسيد اثيل بنزين وهيدروكسيد ثلاثي البيوتيل وكما في المعادلات:




ويستخدم اوكسيد البروبيلين في انتاج الكثير من المواد الوسطية المستعملة في مجالات واغراض متعددة فهو يدخل كمادة وسطية كلايكولية في تصنيع

البولي يوريثان وسوائل انظمة كوابح السيارات وراتنجات البولي استر والملونات واحبار الصناعة ومواد كثيرة اخرى.

7- **الاكرولين:** ينتج الاكرولين عن طريق اكسدة البروبيلين في درجة حرارة 350 م° وباستخدم CuO كمحفز ويضاف بخار الماء لتخفيف تركيز الناتج وكما في المعادلة

$$CH_3\text{-}CH_2\text{=}CH_2 \xrightarrow[CuO/\ 350\ ^oC]{O_2} CH_2\text{=}CH\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$
Acrolein

ويستخدم الاكرولين لانتاج الكليسرول كما فيما يأتي وبموجب الطريقة المستخدمة من قبل الشركات الامريكية:

$$CH_2\text{=}CH\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H + CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3 \xrightarrow{Mg/\ Zn} CH_2\text{=}CHCH_2\text{-}OH + CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$$
Aceton

$$CH_2\text{=}CHCH_2\text{-}OH + H_2O_2 \xrightarrow{Tungsten\ dioxide\ (XO_2)} CH_2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH)$$
Glycerol (85-90 %)

كما يستخدم الاكرولين في تحضير حامض الاكريليك وفي انتاج بعض مكونات العلف الحيواني ولأنتاج كحولات متعددة الهيروكسيل

8- **الاسيتون:** هناك ثلاث طرق لأنتاج الاسيتون هي:

أ- **أكسدة الكيومين:** وقد تم ذكرها سابقاً في المعادلة:

$$CH_2\text{=}CH\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H + CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3 \xrightarrow{Mg/\ Zn} CH_2\text{=}CHCH_2\text{-}OH + CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$$
Aceton

ب- **طريقة سحب الهيدروجين من الايزوبروبانول:** الذي ينتج من البروبيلين ويستخدم في هذه الطريقة عامل مساعد يتكون من اوكسيد الزنك 7% وكاربونات الصوديوم 2% المحمولة على مادة البوميس وتعطي هذه الطريقة حصيلة مقدار90% اسيتون

$$(CH_3)_2CH\text{-}OH + ZnO \longrightarrow (CH_3)_2\text{-}CO + H_2$$
Acetone

ت- **طريقة أكسدة الايزبروبانول:** باستخدام عوامل مساعدة من الفضة او النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم اجراؤه في حدود 400-600 مº ويختلف هذا التفاعل عن سابقه بكونه اقل انتقائية باتجاه الاسيتون.

9- **الايزوبرين:** ويعتبر الوحدة البنائية للمطاط الطبيعي ويمتاز بفاعليته الكيمياوية الشديدة نظرا لأحتوائه على آصرتين مزدوجتين متبادلتين بالاضافة إلى امكانية الحصول عليه بدرجات نقاوة عالية مع امكانية السيطرة على درجة انتقائية ترتيبه الفراغي الامر الذي اولى إلى احتلاله مكانة مهمة في تكنولوجيا البوليمرات. وهناك طرق عديدة للحصول عليه. أهمها صناعيا الطريقة المعتمدة على البروبيلين من خلال عدة تفاعلات وتحت ضغط وحرارة عاليين، وتعتبر هذه الطريقة مفضلة صناعيا بسبب كلفة تشغيلها الواطئة ورخص وتوفر موادها الأولية.

**ثالثـاً: البيوتـادايين:** يعتبـر مـن المركبـات الشـديدة الفعاليـة لأحتوائـه علـى آصـرتين مـزدوجتين متبـادلتين لـذلك يسـتخدم بصـورة واسـعة فـي انتـاج المطـاط الصـناعي ( ستايرين – بيوتادايين) وانواع اخرى من المطاط وهنـاك طـريقتين للحصـول عليـه همـا التكسير البخاري للنفثا وعمليات ازالة الهيدروجين من البيوتين والبيوتان.

1. **التكسـير البخـاري للنفثـا لانتـاج البيوتـادايين:** حيث يعتبـر البيوتـادايين مـن المـواد المتكونـة عرضـيا اثنـاء عمليـة التكسـير البخـاري للنفثـا للحصـول علـى الاثيلين والبروبيلين وتزداد نسبته مع ازدياد الوزن الجزيئي للنفثا المستخدمة.

2. **انتاج البيوتادايين من عمليات إزالة الهيدروجين للبيوتان والبيوتين:** وتعتمد هذه الطرق على تفاعلات إزالة الهيدروجين المحفز التـالية:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_2{=}CHCH_2CH_3 + CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \overset{-H_2}{\rightleftharpoons} CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \qquad CH_3CH{=}CHCH_3 \overset{-H_2}{\rightleftharpoons} CH_2{=}CHCH{=}CH_2$$

يستخدم أوكسيد الكروم المحمل على الالومينـا كعامـل مسـاعد وبدرجـة حـرارة 600-650 م$^{o}$ لكون التفاعل مـاص للحـرارة ويتـأثر سـلبياً بزيـادة الضـغط المسـلط عليـه لـذلك يجري تحت ضـغط واطـئ لإزاحة التـوازن بإتجـاه التفاعـل الامـامي كمـا يـؤدي إلـى تقليـل تفاعلات التكسير والتقحيم الجانبية.

**رابعاً: الأستيلين:** يعتبر الاستيلين احد المواد البتروكيمياوية المهمة التي تستخدم في انتاج العديد من المواد الكيمياوية ويمكن تحضيره صناعيا بعدة طرق:

**1. طريقة الكاربيد** :يحضر كاربيد الكالسيوم من تفاعل فحم الكوك مع اوكسيد الكالسيوم عند درجة حرارة تتروح ما بين (200 – 2100) م° وكما يلي:

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

هناك طريقتين لانتاج الاستيلين من الكاربيد (الطريقة الرطبة والطريقة الجافة)

**الطريقة الرطبة:** تضاف كميات كبيرة من الماء إلى كاربيد الكالسيوم فيتكون الاستيلين وهيدروكسيد الكالسيوم حيث يفصل الاستيلين وكما يلي:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH\equiv CH + Ca(OH)_2$$

**الطريقة الجافة:** تضاف كميات محددة من الماء إلى كاربيد الكالسيوم ويجب السيطرة على درجة الحرارة فعند درجات الحرارة العالية يتبلمر الاستيلين أو قد يحدث انفجار .

***تعتبر طريقة الكاربيد غير اقتصادية للاسباب الآتية:***

أ- تحتاج الطريقة إلى كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية.

ب- تتكون من مرحلتين هي انتاج الكربيد ومن ثم تحضير الاستيلين وكلما زادت المراحل ارتفعت الكلفة.

ت- الخسارة في قيمة المواد الاولية حيث يتحول ثلث الفحم المستخدم إلى CO ويتحول اوكسيد الكالسيوم إلى $Ca(OH)_2$.

ث- وجود طرق أخرى تكون كلفة الانتاج أقل.

2. **طريقة التكسير الحراري للهيدروكاربونات البارافينية**: ينتج الاستيلين من عملية التحلل الحراري للهيدروكاربونات البارافينية مثل الميثان والايثان والبروبان والبيوتان. وتجري العملية داخل فرن تبلغ درجة حرارته 1000 م°.

$$2CH_4 \longrightarrow CH\equiv CH + 3H_2$$
$$CH_3\text{-}CH_3 \longrightarrow CH\equiv CH + 3H_2$$
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH\equiv CH + CH_2=CH_2 + H_2$$

**استخدامات الاستيلين**: يستخدم لانتاج الكثير من المركبات المهمة منها كلوريد الفاينيل وخلات الفاينيل، والاستالديهايد والاكريلونايترايل وغيرها وبسبب ارتفاع كلفة انتاجه فلقد استعيض عنه بمواد أخرى.