عمليات تكرير البترول

المقصود بالتكرير تجزئة الزيت الخام إلى مكوناته الاساسية وتحويلها الى منتجات نهائية صالحة للاستخدام والتي تمثل منتجات غازية وسائلة وصلبة وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي :

١ . العمليات الفيزيائية (الفصل) Separation

٢ . العمليات الكيميائية (التحويل) Conversion

٣ . المعالجة أو التنقية Treatment

أولا: العمليات الفيزيائية (الفصل) Separation

عمليات الفصل الاكثر شيوعا هي :-

التقطير : وتعتمد على اختلاف درجات الغليان لمكونات النفط وخاصة ذات درجات الغليان الواطئة بواسطة الغليان والتكثيف .

الاستخلاص بالمذيبات : حيث تستخدم مذيبات معينة لفصل مكونات النفط الخام عن بعضها البعض .

١ . **التقطير** : يتم التقطير بواسطة اجهزة التقطير وهي انواع:

(أ) اجهزة التقطير التجزيئي :في اجهزة التقطير الابتدائي تتم عمليتا التبخير والتكثيف في ابراج التجزئه تحت ضغط مساوي للضغط الجوي وتعطينا هذه الاجهزه ستة منتجات رئيسيه هي: غاز البيوتان ، الكازولين ، الكيروسين اوزيت الغاز والديزل.

(ب) التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل: يستخدم هذا النوع من التقطير للحصول على المنتجات بدرجات غليان واطئه وذلك لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص اما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عباره عن زيت غاز ثقيل وزيوت التزييت والاسفلت والمشتقات الثقيله التي تستخدم كمواد اوليه لعمليات الحل الحرا ري.

(ج) التقطير الايزوتروبي:يستخدم لفصل المشتقات المتقاربه جدا في درجات الغليان حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفات معينه مثل

١ . ألا يتفاعل مع المزيج.

٢ . ذو انتقائية عاليه اي يمتزج مع احد المركبين فقط دون الاخر.

٣ . يمكن استرجاعه بسهوله واعادة استعماله.

٤. مركب عضوي

٥ . ان يكون مستقرا حراريا.

مثال على ذلك هو فصل البنزين درجة غليانه 80 مْ عن السايكلوهكسان درجة غليانة 80 مْ باستخدام الكحول المثيلي يفصل المزيج اعلاه بهذه الطريقة حيث تكون درجة غليان سايكلوهكسان – كحول 54.5 مْ بينما تكون درجة غليان بنزين – كحول 58.3مْ وباضافة الماء لكل مزيج على حده يمكن فصل الطبقة العضوية على الطبقة المائية للحصول كل من البنزين والسايكلوهكسان بصورة نقية.

٤ . التقطير الاستخلاصي: يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان المذيب المستخدم اعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايريه قليله فمثلا لفصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه اعلى من المزيج وتطايرته واطئه.

٥ . التقطير الاستخلاصي: يتم فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل مشتق وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها اي تركيبها الكيمياوي اما في عملية الاستخلاص بالمذيبات حسب التركيب الكيميائي للجزيئات مثل بارافينات او اروماتيه اونفثينات فمثلا يتم تنقية الكيروسين من المركبات الهيدروكربونيه الاروماتيه لان وجودها يجعل الكيروسين يحترق بدخان وروائح غير مرغوب بها في حين يفضل وجود المركبات الاروماتيه الهيدروكربونيه في الكازولين لانها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفه الاحتراقية للكازولين.

ثانيا : عمليات التحويل الكيميائية Operations and Chemical Processes

تهدف التحويلات والعمليات الكيميائية، التي تجري بعد تكرير البترول وفصل أجزاءه المختلفة إلى الآتي:

١- تحويل المقطرات الثقيلة ذات الأوزان الجزيئية العالية، مثل زيت الغاز، إلى مقطرات خفيفة، ذات أوزان جزيئية منخفضة مثل الجازولين، والنفثا، والكيروسين، نظراً لإزدياد الطلب على هذه المقطرات الخفيفة.

٢- تحسين جودة الوقود وذلك بإنتاج أنواع من الوقود، تتميز مكوّناته بصفات بنيوية، لازمة لرفع قيمة عدد الأوكتان.

٣- إنتاج البتروكيميائيات، التي تشكل المواد الخام للعديد من المواد الصناعية، ذات الإستخدامات المتنوعة، في حياتنا اليومية.

ان نسب المشتقات الوقودية المستحصل عليها من عمليات التقطير للنفط الخام تعتمد بالدرجة الاولى على نوع النفط الخام ومصدره وان النسب لهذه المشتقات المنتجة لاتساير متطلبات

السوق وعليه لابد من اجراء المزيد من العمليات الكيميائية على بعض المشتقات المستحصلة من وحدات التقطير في تصفية النفط ومن اهم هذه العمليات هي :-

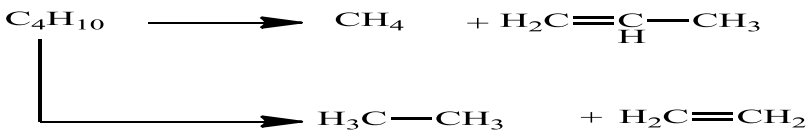
1. **Thermal Cracking التكسير الحراري**
2. **Catalytic Cracking التكسير المحفز**
3. **Catalytic Alkylation الالكلة المحفزة**
4. **Catalytic Reforming إعادة التشكيل المحفز**
5. **Steam Reforming إعادة التشكيل بالبخار**

١. التكسير الحراري Thermal Cracking

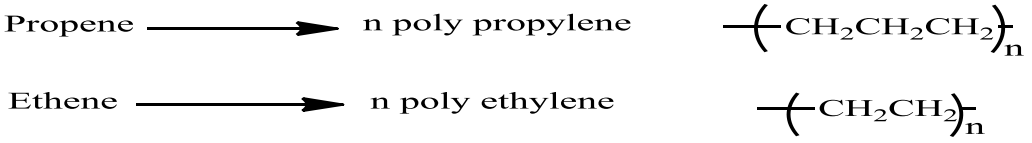
تعتبر من الطرق القديمه حيث استخدمت لاول مره عام 1913 لانتاج المشتقات المطلوبه بصوره تجاريه وتتلخص بتعريض اجزاء معينه من الزيت الخام (زيت الغاز الثقيل) الى درجات حرارة عاليه وتحت ضغوط مرتفعه وبدون وجود عامل مساعد حيث تحدث عملية تكسر الجزيئات الكبيره الى جزيئات اصغر وبذلك يمكن الحصول على منتجات خفيفه من الخامات الثقيله والمثال ادناه يوضح عملية تكسير بارافين ذو وزن جزيئي عالي الى برافينات باوزان جزيئية واطئه ومنها تتكون الاوليفينات يجري التفاعل سريعا وبميكانيكيه الجذور الحره.

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

كذلك يمكن القول بان التكسير الحراري هو عملية تسخين الزيوت في أفران عند درجة حرارة ٤٥٠-٦٥٠°م. وتحت ٧٠ ضغط جوي. زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة الناتج من الجزيئات الصغيرة والغازات والمركبات الحلقية، وزيادة الضغط توجه عمليات التكسير الى وسط السلاسل الهيدروكربونية الطويلة بدلاً من أطرافها وبذلك تنتج مواد سائلة بدلاً من غازات. النتيجة النهائية لهذه العملية هي الحصول على كازولين ونفثا وكيروسين.

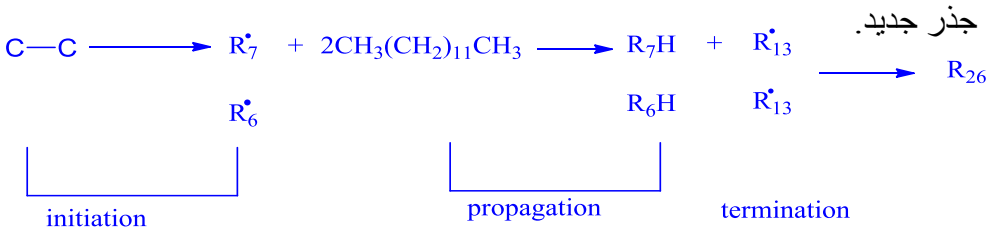


تتفاعل هذه المواد فيما بينها مكونه جزيئات ذات أوزان جزيئية عالية اكبر من المكونات الاصلية مثل:-



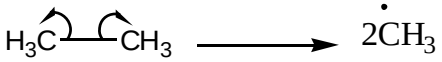
التكسير الحراري يحدث بواسطة ميكانيكية الجذور الحرة (Free radical)

والجذر الحر:- هو ذرة او مجموعة ذرية فيها الكترون غير مزدوج ذو فعالية عالية وتقوم بسحب ذرة هيدروجين H من جزيئة ما مكوناً ذرة مستقرة مع نفسه وتكون في الوقت نفسه جذر جديد.

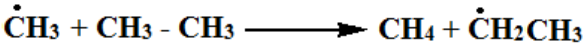


النتيجة النهائية لهذه العملية هي الحصول على كازولين ونفثا وكيروسين.

- **ميكانيكية التكسير الحراري للإيثان تتضمن هذه العملية الخطوات الآتية:**
  - خطوة إبتداء التفاعل Initiation Step: الإنكسار المتجانس للرابطة في الإيثان لتنتج شقوق ميثيل حرة:

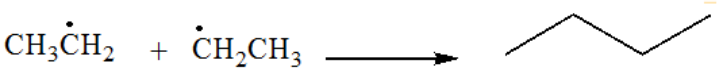


نزع ذرة هيدروجين من جزيئة إيثان، بواسطة شق حُر المثيل، لتكوّن شق حُر إيثيل، وينتج غاز الميثان:

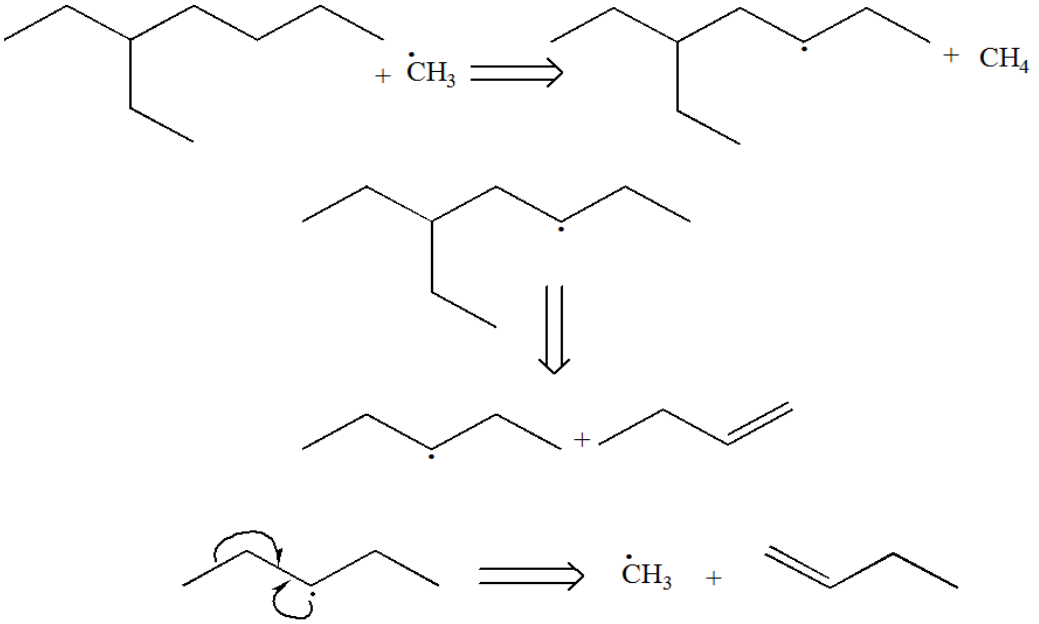


  - خطوات تسلسل التفاعل Propagation Steps

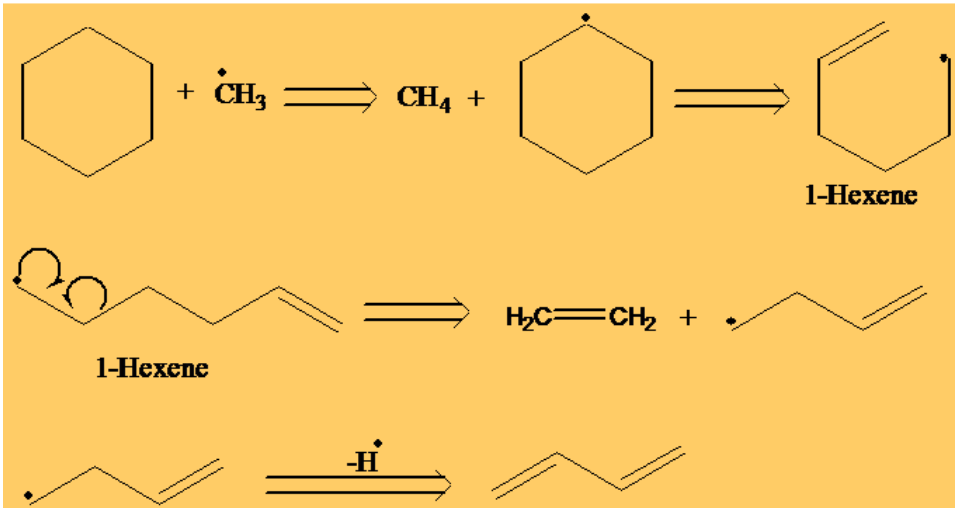
  - خطوة إنتهاء التفاعل Termination Step



- **ميكانيكية تفاعلات عملية الإنكسار الحراري للألكانات المتفرعة:**



- **ميكانيكية تفاعلات عملية التكسير الحراري للالكانات الحلقية:**



يلاحظ الحصول على البيوتادايين كناتج رئيسي.

ميكانيكية تفاعلات عملية التكسير الحراري في المركبات الأروماتية تحدث للسلاسل الهيدروكربونية الجانبية فقط، حيث لا تتأثر الحلقة الأروماتية بالعملية.

٢. عمليات التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفزي) Catalytic Cracking

استخدمت هذه الطريقه لاول مره تجاريا عام 1936 فهذه الطريقه تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضله على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقا فبواسطة هذه الطريقه نحصل على بنزين ذو نوعيه افضل وبدون الحاجه الى ضغط عالي حيث يستخدم عامل مساعد مناسب والذي يكون دوره فقط تسريع التفاعل من دون الاشتراك فيه هناك نوعان من

التكسير بالعامل المساعد الاولى يستخدم فيها العامل المساعد فقط اما الثانيه فيستخدم العامل المساعد بوجود الهيدروجين وتسمى الاولى بالتكسير الحراري الغازي اما الثانيه فتسمى التكسير الهيدروجيني hydro cracking حيث تستخدم هذه الطريقه لهدرجة المركبات الغير مشبعه وكذلك تحويل المركبات الحاويه على كبريت ونيتروجين الى مركبات مفيده وطرد غازات H_2S والامونيا واهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطريقه هو نوع من الومينا سيليكات المخلفه (الزيولايت) المكون من 12%الومينا و % 88 سليكا وهناك ثلاث انواع من العوامل المساعدة هي:

العامل المساعد الثابت: حيث يوضع العامل المساعد على شكل رفوف في عمود التجزئه الا ان تنتهي فعاليته حيث يفقد فعاليته بمرور الزمن فيغطي العامل المساعد بطبقة الكاربون (الفحم النفطي او فحم الكوك) وللتخلص من الفحم يمرر تيار من الهواء الحار فيتحول 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 ويسقط عامل مساعد اخر.

العامل المساعد المسال: وهو النوع الاكثر شيوعا واستعمالا وهنا يكون العامل المساعد المستخدم مسحوقا دقيقا يشبه السائل عند تعرضه لتيار هواء ويفقد العامل المساعد تاثيره بسبب تراكم الفحم عليه وتسمى هذه الضاهره (تسمم العامل المساعد) ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وامرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة اخرى. واستخدام العامل المساعد في عمليات التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل ولكن لتحسين خواص المنتج ايضا ويقلل من تكوين الهيدروكربونات عديمة الفائده وتكوين بنزين ذو جوده عاليه من خلال تكوين بارفينات متفرعه ومركبات اروماتيه لتحسين العدد الاوكتاني.

من المواد الاوليه المستخدمه في هذا التفاعل زيت الغاز وبعض الاجزاء الثقيله المتخلفه من عمليات التقطير الاوليه للبترول الخام . ان الكازولين الناتج يحتوي على تراكيب بنسبة عاليه من الايزوبرافينات النافثينات والمركبات الاروماتيه البسيطه وبالتالي يكون له عدد اوكتاني عالي مقارنة مع نواتج التكسير الحراري التي تشتمل بشكل اساسي على الاوليفينات.

ميكانيكية تفاعلات التكسير المحفز:

تحتوي مادة التغذية على خليط معقد للغاية من المكوّنات الكيميائية، يمكن حصر وصف ميكانيكية التكسير المحفز، بوصف التفاعلات الرئيسية والتي ينتج عنها نقصان في الوزن الجزيئ لمكوّن من مكوّنات مادة التغذية. تنقسم ميكانيكية التكسير المحفز الى شقين:

(أ) التفاعلات الأولية، والتي تتضمن كيفية تكوين أيونات الكربونيوم، التي تشكل الحالة الإنتقالية في تكوين النواتج الرئيسية للتكسير المحفز.

(ب) التفاعلات الثانوية، والتي تتضمن حدوث بعض التحولات الكيميائية في بنية النواتج الرئيسية، مثل عمليات إعادة ترتيب (Rearrangement)، وعملية نزع هيدروجين (Dehydrogenation)، ينتج عنها تكوين مركبات أروماتية من هيدروكربونات غير حلقية...الخ.

(أ) التفاعلات الأولية:

إذا أخذنا ألكان غير متفرع مستقيم السلسلة مثل هكسادكان ($C_{16}H_{34}$). يمكن لأيون الكربونيوم أن يتكوّن:

(١) من الألكين الناتج من عملية التكسير الحراري لهكسادكان في خليط التغذية، ومن ثم يعمل المحفز على برتنة الألكين، ليتكوّن أيون كربونيوم:

$$C_nH_{2n+n} \xrightarrow{\text{themal cracking}} C_nH_{2n} \xrightarrow{H^+} \overset{+}{C}_nH_{2n+1}$$

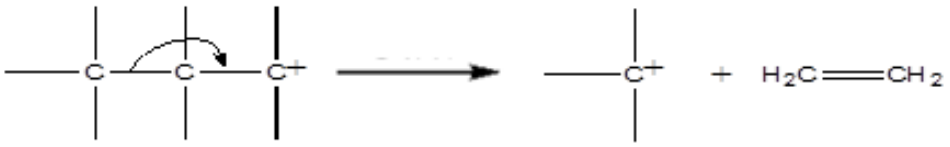
(٢) من إنتزاع أيون هيدريد "H-" من الألكان بواسطة المحفز:

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow{Cat.} \overset{+}{C}_{16}H_{33} + Cat.\overset{-}{H}$$

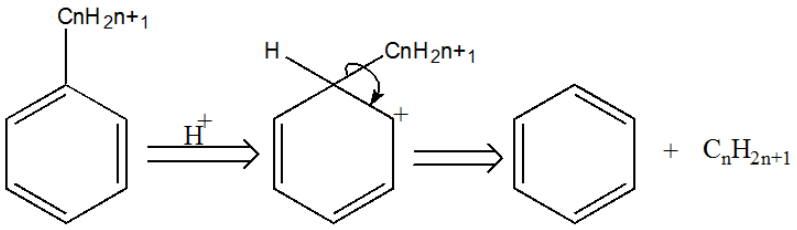
(٣) تعمل أيونات الكربونيوم المتكوّنة على إنتزاع أيونات هيدريد من مجموعات الميثالين في الألكان الأساسي، لتتكون بذلك أيونات كربونيوم ثانوية، تتميز باستقرارية أفضل من أيونات الكربونيوم الأولية:

$$C_{16}H_{34} + R^+ \longrightarrow C_5H_{11}-\overset{+}{\underset{H}{C}}-C_{10}H_{21} + RH$$

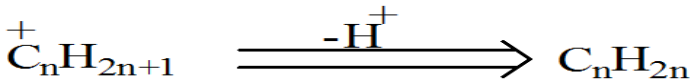
(٤) تميل أيونات الكربونيوم المتكوّنة إلى الإنشطار عند الرابطة المجاورة لذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة، ويسمى هذا النوع من إنشطار الروابط بالإنشطار بيتا (β):



عمليات التكسير المحفز، قد تحدث أيضاً للألكانات المتفرعة، والألكانات الحلقية، بميكانيكية مشابهة، ولكن أكثر تعقيداً وقد تحدث أيضاً، للهيدروكربونات العطرية المستبدلة بمجموعات الكيلية، محتوية على ذرتي كربون أو أكثر.



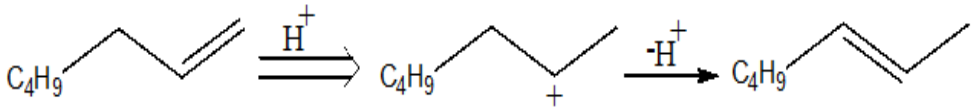
تتضمن الميكانيكية برتنة الحلقة الأروماتية، لينتج معقد سيكما (σ)، الذي ينشطر معطياً أيون كربونيوم، وجزيئة بنـزين. يفقد أيون الكربونيوم الناتج بروتون، لينتج عن ذلك تكوين ألكين:



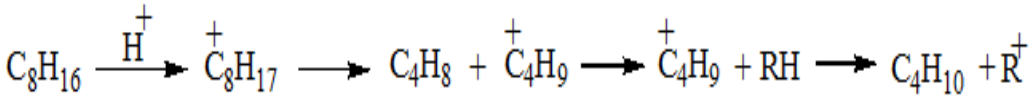
(ب) التفاعلات الثانوية:

تتضمن التفاعلات الثانوية للتكسير المحفز حدوث بعض التحولات البنيوية لنواتج التفاعلات الأولية في التكسير المحفز، وتتلخص هذه التحولات في الآتي:

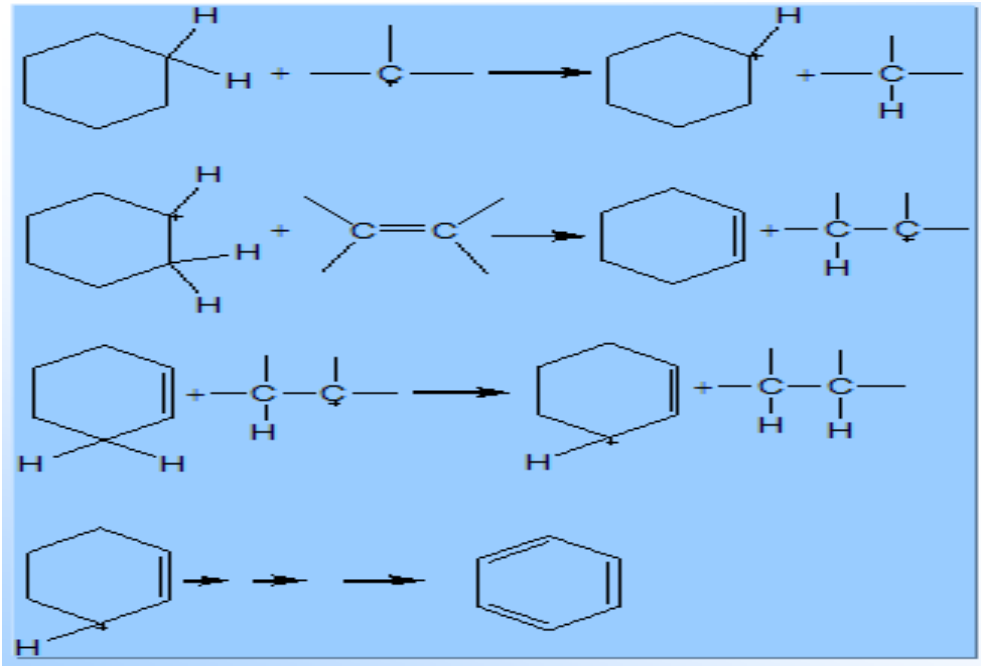
(١) إنتقال الرابطة الثنائية في الالكينات الناتجة في التفاعلات الأولية، إلى وسط السلسلة مما ينتج عنه تكوين الكين متفرع، أكثر إستقراراً وبعدد أوكتان عالي.



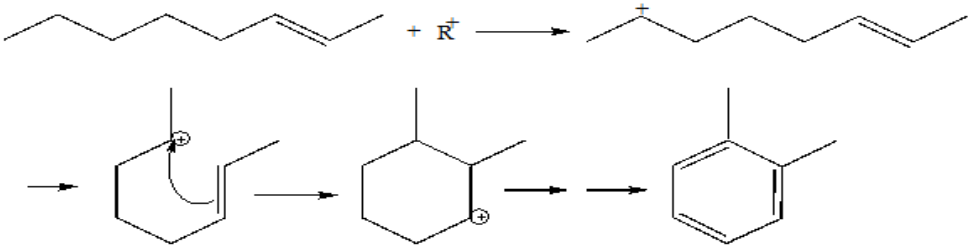
(٢) تحدث عمليات تكسير أيضاً للألكينات المتكوّنة من التفاعلات الأولية، عن طريق عملية البرتنة التي تحول هذه الالكينات إلى أيونات كربونيوم. من ثم، تحدث عملية تكسير بالطريقة المعروفة، والنتيجة النهاية تكوين جزيئات صغيرة من الالكينات والالكانات.



(٣) تحويل السيكلوالكانات " الهكسانات الحلقية "، بفعل سلسلة من تفاعلات إزالة البرتنة إلى الكينات وهيدروكربونات أروماتية:



(٤) تكوين هيدروكربونات أروماتية بفعل حلقات سلاسل الكينية:



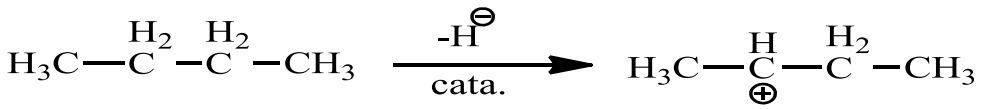
النواتج الرئيسية للتفاعلات الثانوية في عملية التكسير المحفز هي البنـزين، التولوين، الزيلينات وبعض الألكينات الدنيا مثل الإيثلين.

مقارنه بين التكسير الحراري والتكسير الحراري بالعامل المساعد (الغازي)

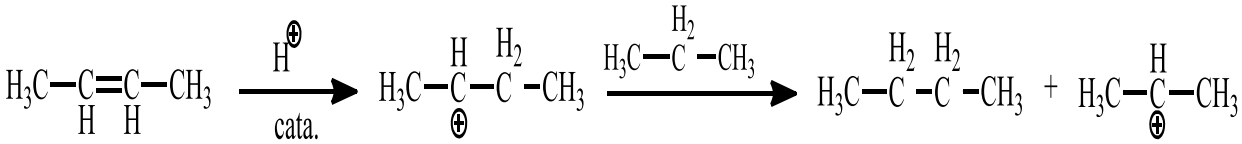
التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
1.يتم التكسير باستخدام الحراره العاليه بدون عامل مساعد	1.يتم التكسير باستخدام الحراره المنخفظة بوجود العامل المساعد
2.يتم في الطور السائل والطور الغازي	2.يتم في الطور السائل فقط
3.لايستخدم على نطاق انتاجي كبير لانه يحتاج الى معدات مكلفه	3.يستخدم على نطاق انتاجي كبير
4.البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك	4.البنزين الناتج يحتوي على كميه اقل من الاوليفينات والكوك
5.تستخدم ضغوط عاليه	5.تستخدم ضغوط منخفظة

التكسير الحراري يكون مركبات كاربون ثانوية بواسطة الجذور الحرة في حين يتم التكسير بالحفازات بواسطة الكربون المتاين (ايون الكاربونيوم) والذي يحمل شحنة موجبة ويحدث بالطرق الاتية:

أ- سحب ايون هيدروجين hydride (H^-)بواسطة عامل مساعد:-



ب - اضافة هيدروجين موجب H^+ الى اصرة مزدوجة :-

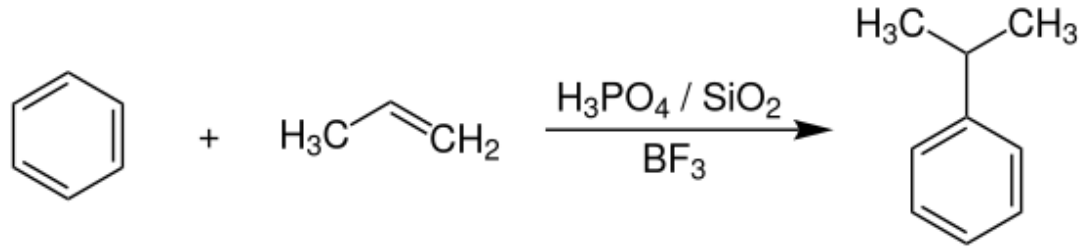


ان استعمال الحفازات يؤدي الى حدوث تفاعلات مفيدة ومتنوعة اثناء عملية تكسير الجزيئات نتيجة خفظ طاقة التنشيط .

من استخدامات البروبلين المهمة الاخرى :

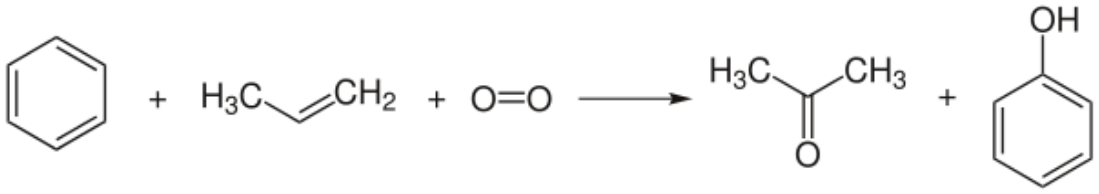
4. **الكيومين** : يتم الحصول عليه صناعياً من تفاعل البنزين مع البروبلين بتفاعل الكلة يستخدم فيه حامض الفسفوريك الصلب كعامل مساعد وتحت ظروف حرارة 250مْ وضغط 25 جو ويجب استعمال كمية وفيره من البنزين لتجنب تكوين نواتج عرضية للالكله .

الكومين هو مركب عضوي هيدروكربوني عطري صيغته الكيميائيةC_9H_{12} ، ويوجد في الشروط القياسية على شكل سائل عديم اللون، يحضر المركب من إجراء تفاعل فريدل-كرافتس لمركبي البنزين والبروبيلين.

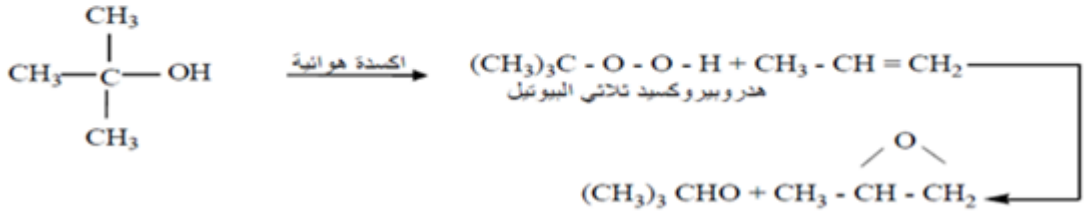


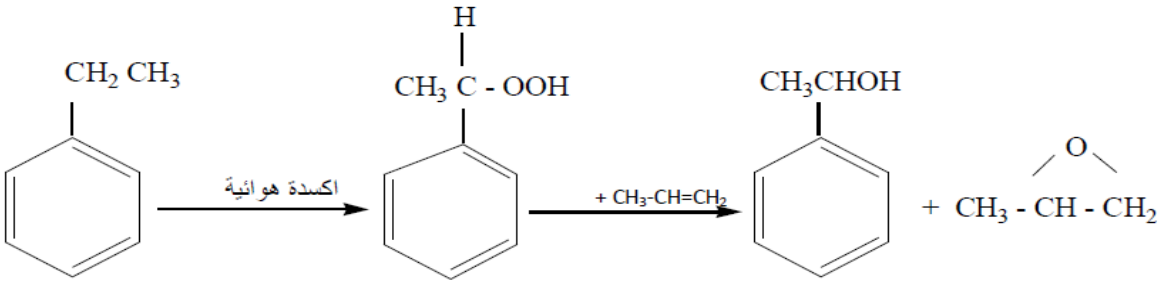
يستخدم حامض الفوسفوريك المدعوم على ثنائي أكسيد السيليكون (السيليكا) أو أكسيد الألومنيوم (الألومينا) بوجود ثلاثي أكسيد البورون في تحفيز التفاعل. منذ منتصف تسعينات القرن العشرين جرى الاعتماد على الحفازات المبنية (المدعومة) على الزيوليت.

يستخدم الكومين كمادة كيميائية بادئة في عدد من الصناعات الكيميائية. فمثلاً يستخدم الكومين في إنتاج الفينول والأسيتون وفق عملية صناعية يطلق عليها عملية كومين (أو عملية هوك):



٦ . **اوكسيد البروبيل** : ينتج عن طريق مفاعلة البروبيلين مع الهيدروبيروكسيدات التي تنتج من اكسدة هوائيه في الحاله السائله للهيدروكاربون المطلوب وغالبا ما يكون اثيل بنزين اوثلاثي بيوتان كتكوين هيدروكسيد اثيل بنزين وهيدروكسد 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 كثير ة اخرى.

٦. الأكرولين Acrolein (الاسم النظامي: البروپنال propenal)، هو أبسط الألدهيدات غير المشبعة، وهو سائل عديم اللون ذو رائحة نفاذة تنتج من الأغذية الغنية بالدهون عند معاملتها بالحرارة العالية. يتواجد في الضباب الدخاني في المدن يسهم إلى حد كبير في تهيج العين والرئة.

يُعتقد أنه مسبب لمرض السرطان، كما أنه يسبب تهيج الاغشية المخاطية للأنف والعين، كما أن هذه المادة توجد في السجائر وهي تعمل على منع نقل الرواسب الدهنية إلى الكبد، مما يؤدي إلى ارتفاع مستوى الكوليسترول في الدم.

يُنتج صناعياً من البروبلين ويستخدم بصفة أساسية كمبيد حيوي وحجر بناء للمركبات الكيميائية الأخرى، مثل الحمض الأميني المثيونين.

ينتج الاكرولين عن طريق اكسدة البروبيلين في درجة حرارة 350م وباستخدام CuO كعامل مساعد ويضف بخار الماء لتخفيف تركيز الناتج وكما في المعادلة :

$$CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow[CuO/\ 350م]{} \underset{\text{اكرولين}}{CH_2 = CH - CHO}$$

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

$$CH_2 = CH - CHO + CH_3 - \overset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow[م\ 400]{Mg/Zn} CH_2 = CH\ CH_2OH + CH_3 - \overset{O}{\underset{||}{C}} - CH_3$$

$$CH_2 = CH - CH_2OH + H_2O_2 \xrightarrow{\text{اوكسيد التنكستن}} \underset{\text{كليسرول (85-90 \%)}}{\overset{CH_3}{\underset{|}{CH_2}} - \overset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - \overset{CH_3}{\underset{|}{CH_3}}}$$

كما يستخدم الاكرولين في تحضير حامض الاكريليك وفي انتاج بعض مكونات العلف الحيواني ولانتاج كحولات متعددة الهيدروكسيل .

٧. **الأسيتون** (يعرف أيضاً بالبروبانون أو كيتون ثنائي الميثيل أو ٢-بروبانون أو بيتا كيتو بروبانون) بالصيغة CH_3COCH_3 هو مركب كيميائي عضوي يتبع لعائلة الكيتونات ويعدّ أبسط ممثل لهذه العائلة. الأسيتون سائل عديم اللون قابل للاشتعال ودرجة انصهاره −٩٥.٤ C° ودرجة غليانه ٥٦.٥٣ C°. يعدّ استخدامه كمزيل لطلاء الأظافر من أشهر الاستخدامات المنزلية. كما يستخدم الأسيتون في صناعة اللدائن، الألياف، الأدوية وكيماويات أخرى. يذوب الأسيتون في الماء والكحول والإيثر. ويعدّ الأسيتون مذيباً عضوياً هاماً. وعادة ما يُعتبر المذيب المفضل لأغراض التنظيف في المختبر.

أُنتج نحو ٥.١ مليون طن سنوياً في جميع أنحاء العالم في عام ٢٠٠٩، للاستخدام بشكل رئيس كمذيب وفي إنتاج ميثيل ميثا أكريليت وثنائي الفينول A. وتتمثل الاستخدامات المنزلية المعروفة للأسيتون في قيامه بدور العنصر النشط في إزالة طلاء الأظافر وكمرقق للطلاء.

الاسيتون : هناك ثلاث طرق لانتاج الاسيتون هي

1. **اكسدة الكيومين** : وقد تم ذكرها سابقاً
2. **طريقة سحب الهيدروجين من الايزوبروبانول** : الذي ينتج من البروبيلين ويستخدم في هذه الطريقة عامل مساعد يتكون من اوكسيد الزنك 7% وكاربونات الصويوم 2% المحمولة على مادة البوميس وتعطي هذه الطريقة حصيلة مقدار 90% اسيتون .

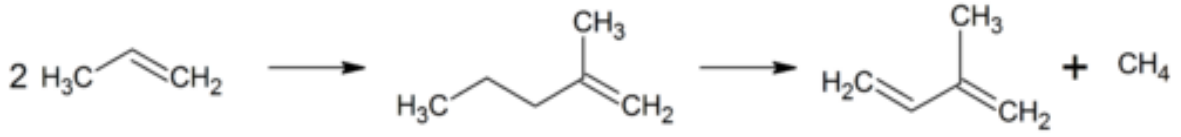
$$(CH_3)_2\,CHOH + ZnO \longrightarrow (CH_3)_2 - CO + H_2$$

3. **طريقة اكسدة الايزوبروبانول** : باستخدام عوامل مساعدة من الفضة او النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم اجراءه في حدود 400-600 مْ ويختلف هذا التفاعل عن سابقه بكونه اقل انتقائية باتجاه الاسيتون .

٨. **إيزوبرين** هو مركب كيميائي عضوي له الصيغة C_5H_8 والتي تكتب بالصيغة المفصلة CH2=C(CH3)-CH=CH2، وله الاسم النظامي ٢-ميثيل-١,٣-بوتاديين.

يوجد في الشروط العادية على شكل سائل عديم اللون. وهو المركب الأساس في مجموعة مركبات التربينات.

يمكن التحضير مختبرياً من تفاعل الإيثيلين مع البروبيلين حيث يتشكل ٢-ميثيل-البوتين، والذي يخضع لاحقاً لتفاعل نزع هيدروجين للحصول على الإيزوبرين بوجود حفاز من أكسيد الكروم أكسيد الألومنيوم. كما يمكن أن تتم عملية التحضير بإجراء عملية ديمرة البروبيلين إلى ٢-ميثيل البنتين، ثم بإجراء تفاعل حذف لجزيء الميثان:



يوجد إيزوبرين في الشروط القياسية من الضغط ودرجة الحرارة على شكل سائل عديم اللون، سهل التطايرية، ضعيف الانحلالية في الماء، لكنه ينحل بسهولة في المذيبات العضوية مثل ثنائي إيثيل الإيثر.

الايزوبرين : وهو (2- مثيل- 1،3- بيوتاداايين) ويعتبر الوحدة البنائية للمطاط الطبيعي ويمتاز بفاعليته الكيمياوية الشديدة نظراً لاحتوائه على آصرتين مزدوجتين متبادلتين بالاضافة الى امكانية الحصول عليه بدرجات نقاوة عالية مع امكانية السيطرة على درجة انتقائية ترتيبه الفراغي الامر الذي اولى الى احتلاله مكانه مهمه في تكنلوجيا البوليمرات . وهناك طرق عديدة للحصول عليه . اهمها صناعياً الطريقة المعتمدة على البروبيلين من خلال تفاعله مع الكيل الالمنيوم بوجود ضغط عالي ودرجة حرارة 200مْ ليعطي (2- مثيل-1- بنتين) كما في المعادلة :

$$CH_3\,CH = CH_2 \xrightarrow[\text{مْ ضغط عالي 250-150}]{(C_3H_7)_3AL} CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2CH_2\,CH_3$$

2 - مثل – 1 - بنتين

وبتسخين الناتج الى درجة حرارة 150-300مْ واستخدام حامض الفسفوريك كعامل مساعد محمول على سطح مناسب يتكون 2-مثيل 2-بنتين بعملية اعادة ترتيب كما في المعادلة

$$\mathbf{CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2\,CH_3 \xrightarrow{+H} CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH\,CH_2\,CH_3}$$

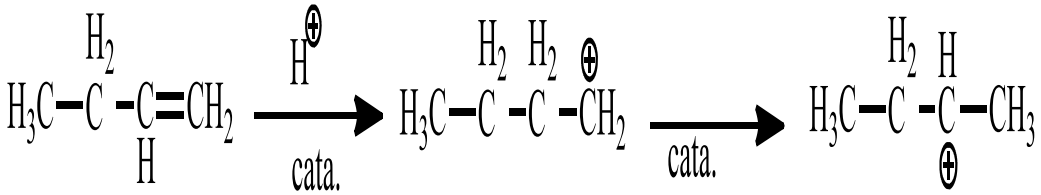
ويتم تكسير (2-مثيل 2-بنتين) حراريا بدرجة حرارة 650-750مْ وبوجود كميات من بروميد الهيدروجين HBrوبخار الماء للحصول على الايزوبرين بنسبة ناتج تصل الى 65% وكما في المعادلة :

$$(CH_3)_2\,C = CH\,CH_2\,CH_3 \xrightarrow{750\text{-}600} CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH = CH_2 + CH_4$$

وتعتبر هذه الطريقة مفضلة صناعيا بسبب كلفة تشغيلها الواطئه وبرخص وتوفير موادها الاولية .

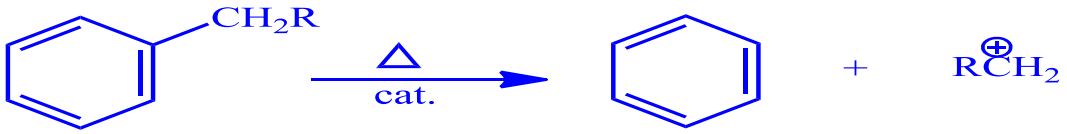
أهم خواص الحفازات (العوامل المساعدة):-

عند تكوين ايون الكاربونيوم تبدأ تفاعلات متعددة بالجزيئات واهم هذه التفاعلات هي التماثل بواسطة سحب ايون الهدرايد أو مجموعة المثيل تحدث التفاعلات مباشرة . والقوة المواجهة لها هو زيادة استقرار ايون الكاربونيوم باستقراره في وسط الجزيئة.

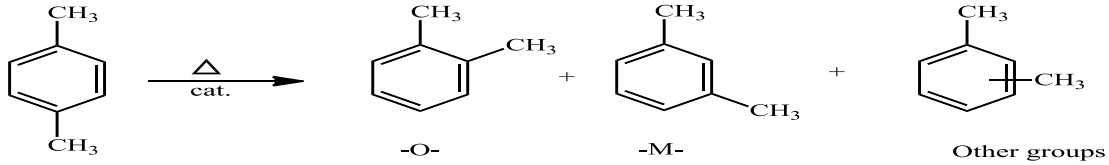


يوجد تفاعل اخر يحدث بوجود ايون الكاربونيوم هو استحداث مركبات حلقية من اخرى اولفينية من خلال الاضافة الضمنية بين ايون الكاربون والاصرة المزدوجة في المركب.

مركبات البنزين المعوضة تفقد مجاميع الالكيل بصورة تامة تحت ضروف التكسير الحراري بالخفازات بدرجة حرارة 500 °C.



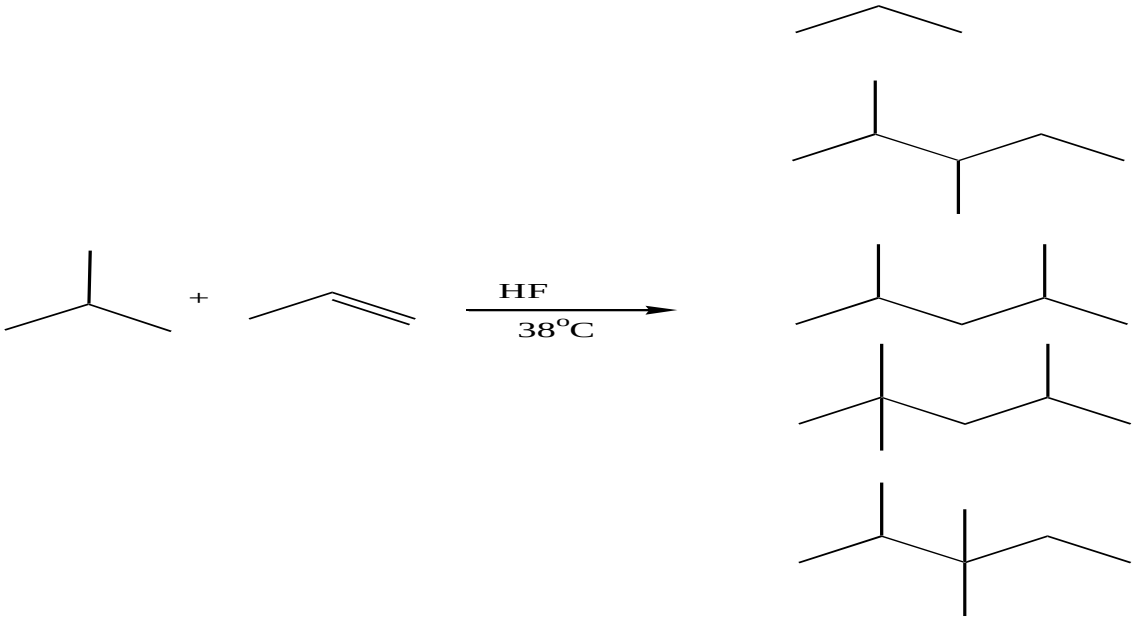
اما مركبات البنزين متعددة لمجاميع (المثيل) تعاني تفاعلات تماثلية وتوزيع غير متجانس لمجاميع المثيل ولا تنتج البنزين غير المعوض الابكميات قليلة.



تستخدم في عمليات الحل الحراري الحفازي نوعان من العوامل المساعدة طبيعية وصناعية. النوع الاول عبارة عن نوع من الطين الطبيعي المتكون من السليكا والالومينا مع كميات قليلة من مواد اخرى. اما العوامل الصناعية فانها تصنع من مواد نقية وبمواصفات دقيقة ومن اهم العوامل المساعدة لهذا الغرض هي تلك المصنوعة من المناخل الجزيئية تمتزج هذه المناخل الجزيئية مع مواد رابطة وتشكل على هيئة دقائق ذات اشكال وحجوم مناسبة تبلغ ابعاد العوامل المساعدة حوالي ٣-٤ ملم في الوحدات ذات الطبقة المتحركة وحوالي ٢-٤٠٠ مايكرون للوحدات ذات الطبقة المسالة.

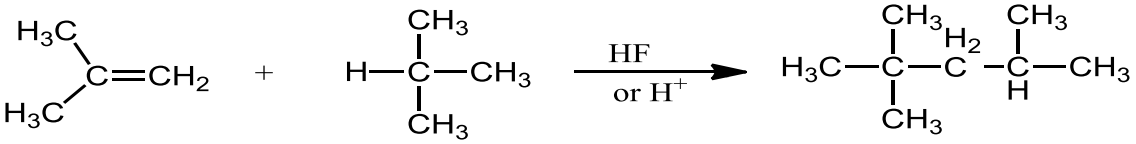
٣. الألكلة المحفزة Catalytic Alkylation

تعتبر عملية الالكلة بوجود العوامل المساعدة طريقة مهمة لانتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد اوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية وتستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج و تتضمن هذه الطريقة تفاعل الايزوبيوتان مع الالكينات مثل البروبين او البيوتين والتي هي النواتج الجانبية لعملية التكسير المحفز بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك بتركيز 98 % او فلوريد الهيدروجين اللامائي لتعطي خليط معقد من النواتج الالكانية المتفرعة. الألكلة المحفزة للأيزوبيوتان مع البروبين مثلاً تعطي النواتج الآتية:



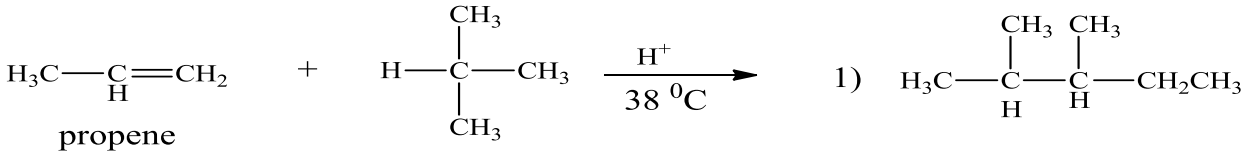
أ- الكلة الالكينات (Alkenes Alkylation)

هنا يتضمن اضافة جزيئة واحدة من الالكان الى الالكين بوجود عامل مساعد حامضي او حامض قوي وتستعمل هذه التفاعلات في الصناعات النفطية للحصول على الكانات متفرعة من جزيئات صغيرة غير مشبعة ومثال ذلك:-



2-methylprop-1-ene isobutane 2,2,4-trimethylpentane

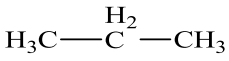
كمثال اخر فان اهم المواد الناتجة من الكلة الايزوبيوتان مع البروبين ينتج:-



1)

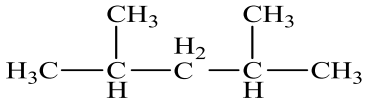
2,3-dimethylpentane

2)



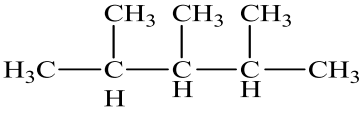
propane

3)



2,4-dimethylpentane

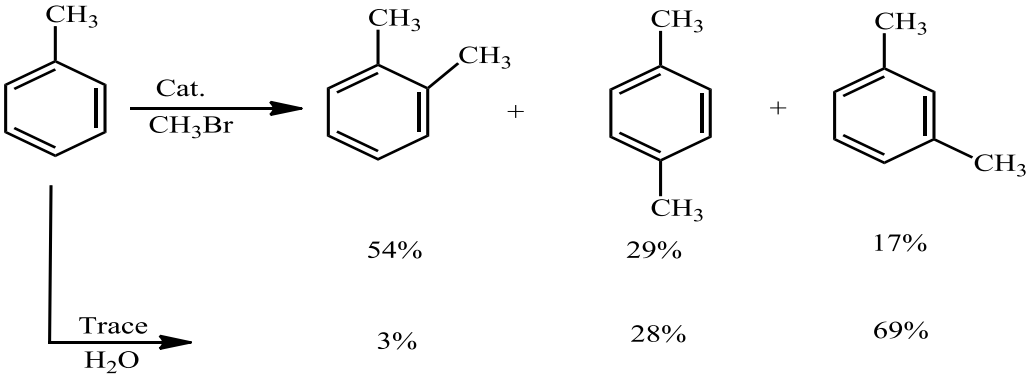
4)



2,3,4-trimethylpentane

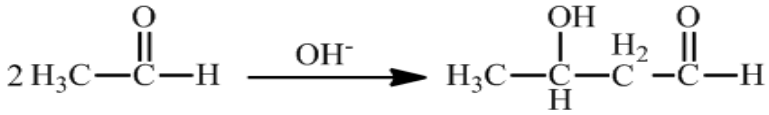
ب -الكلة المركبات الاروماتية :-

تتم الالكلة بواسطة تفاعلات (فريدل- كرافت) حيث تتكون تعويضات بالمواقع أورثو وبارا وميتا.



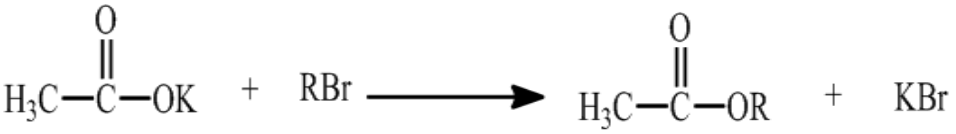
ج- الكلة المركبات الكاربونيلية:-

عند معاملة الاسيتلدهايد بقاعدة مخففة يحدث تفاعل تكوين هيدروكسي بيوتانال (Hydroxy butanal) (الدهايد وكحول) يسمى أو يعرف هذا التفاعل (بالالدول) ويعني مجموعة الدهايد وكحول تفصل بينهما CH_2



hydroxybutanal (Aldole)

الكلة المركبات الكاربوكسيلية:-

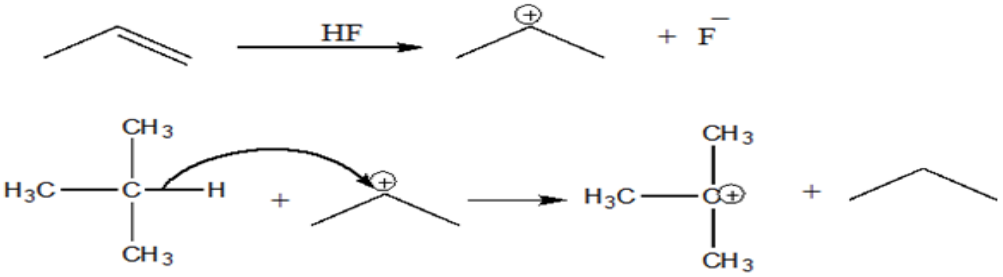


ميكانيكية تفاعلات عملية الالكلة المحفزة:

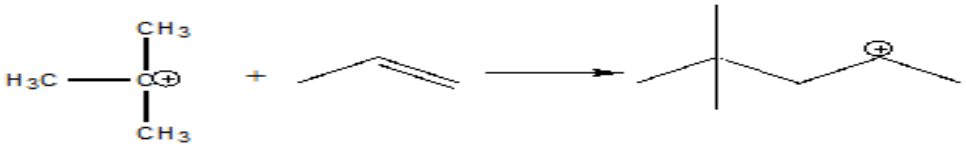
يتصف تفاعل الالكلة بالتسلسل، ويتضمن الخطوات المعروفة، من خطوة الإبتداء، وخطوات التسلسل، وخطوة نهاية التسلسل. تتلخص في الآتي:

(أ) خطوة إبتداء التفاعل: Initiation Step

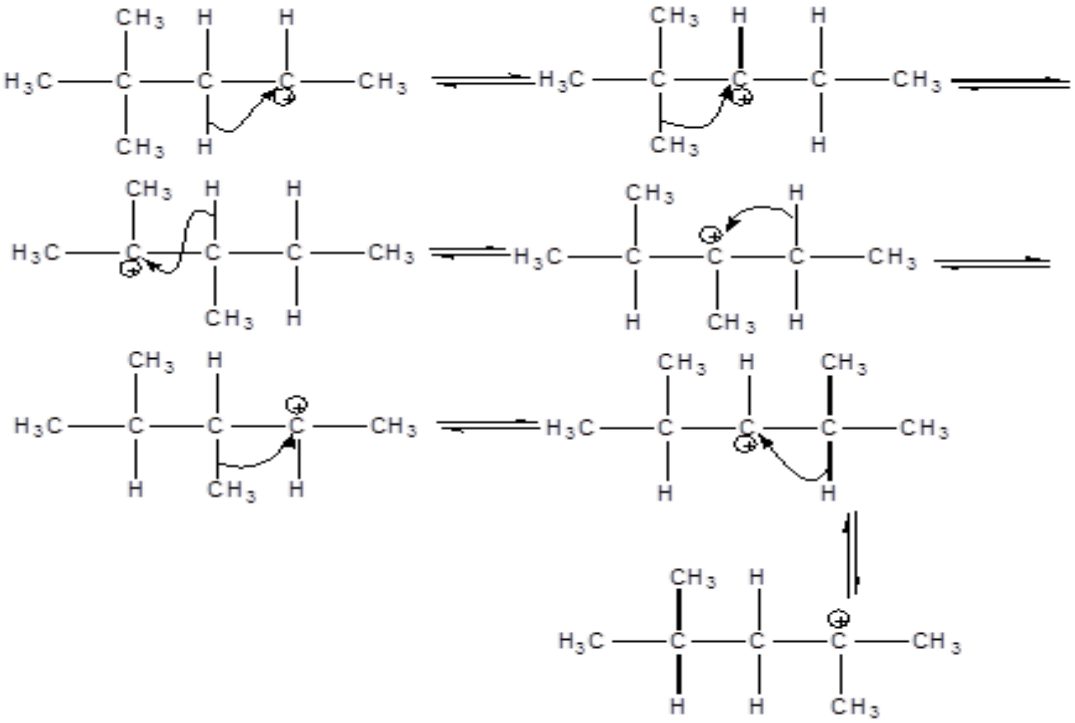
تتضمن خطوة إبتداء التفاعل، برتنة البيوتين بفعل المحفز، ويتبع ذلك إنتزاع أيون هيدريد من الأيزوبيوتان، بواسطة أيون الكربونيوم المتكوّن من البروبين:



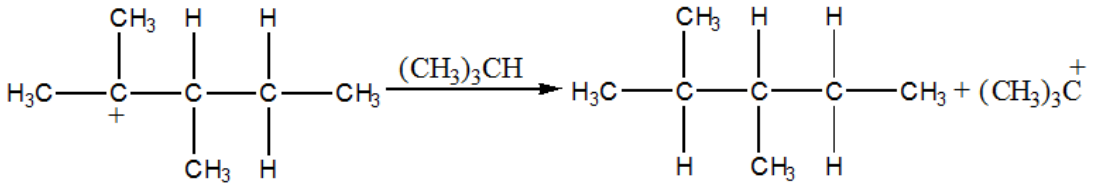
(ب) يتفاعل أيون كربونيوم البيوتيل الثالثي، مع جزيئة بروبين لينتج عن ذلك تكوّن أيون كربونيوم ثنائي ميثيل بنتيل ثانوي:



(ج) يتعرض أيون كربونيوم ثنائي مثيل بنتيل الثانوية، لسلسلة من عمليات إعادة الترتيب، من خلال إنزياح ١.٢ أيون هيدريد، أو إنزياح مجموعة ميثيل، لينتج عن ذلك مجموعة من أيونات الكربونيوم، حيث يسود تكوّن أيون الكربونيوم الأكثر إستقراراً.



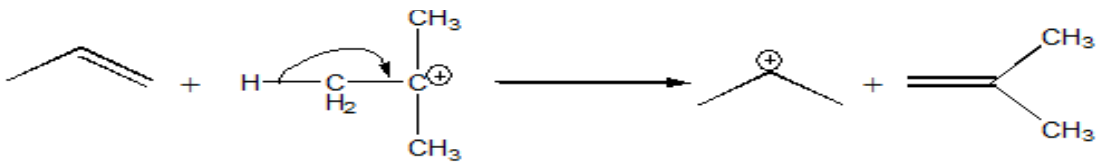
(د) يتم نزع أيون هيدريد من جزيئة أيزوبيوتان، بواسطة أيون كربونيوم ثنائي ميثيل بنتيل. لذا يتكوّن ألكان متفرع، وأيون كربونيوم بيوتيل ثالثي:



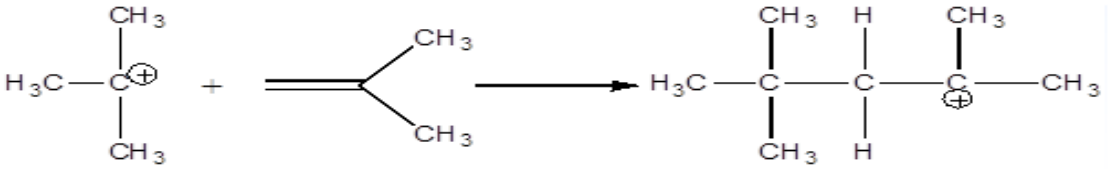
(هـ) يتفاعل أيون كربونيوم البيوتيل الثالثي مع جزيئة بروبين "التفاعل ب". وبذا يتسلسل التفاعل.

التفاعلات الجانبية لعملية الألكلة المحفزة:

(١) إنتقال بروتون من أيون كربونيوم البيوتيل الثالثي إلى جزيئة البروبين، لتنتج بذلك جزيئة ايزوبيوتين.



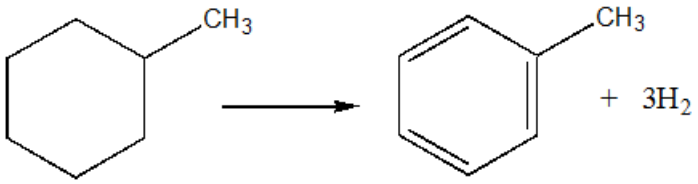
(٢) تفاعل جزيئة الأيزوبيوتين المتكوّنة في (١)، مع أيون كربونيوم البيوتيل الثالثي، لتعطي ايون كربونيوم ثالثي تحتوي على ثمانية ذرات كربون:



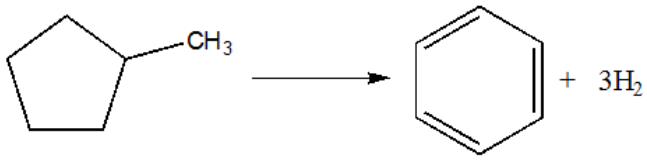
عملية إعادة التشكيل المحفزة Catalytic Reforming

تستخدم هذه الطريقة لإنتاج كازولين ذو عدد أوكتان مرتفع، كما يتم إنتاج البنـزين، التولوين، والزايلينات وتتضمن هذه العملية، تمرير بخار مادة التغذية على محفز ثنائي الوظيفة (Dual -Function)، بمعنى له خاصية حمضية وخاصية هدرجة - ونزع هدرجة، في درجة حرارة ٤٥٠-٥٥٠°م. يعتبر محفز الألمنيوم المغلف بالبلاتين الأوسع إستخداماً. التفاعلات الكيميائية الرئيسية التي تحدث في عملية إعادة التشكيل المحفزة تتلخص في الأتي:

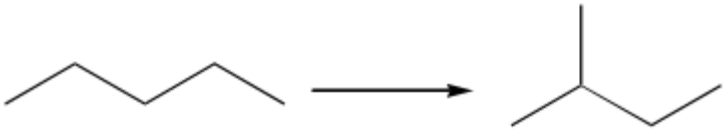
(أ) تفاعل إزالة الهدرجة من الهكسانات الحلقية، لإنتاج المركبات الأروماتية:



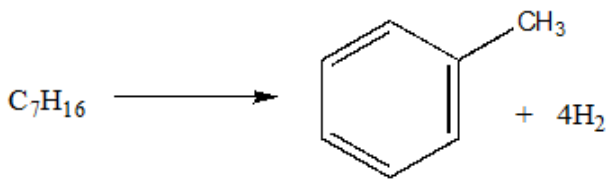
(ب) تفاعل إزالة هدرجة-مع-التشكيل للبنتانات الحلقية المستبدلة لإنتاج المركبات الأروماتية: Dehydroisomerisation



(ج) تفاعل إعادة تشكيل "Isomerisation" الألكانات:



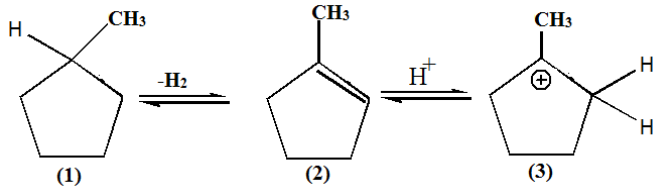
(د) تفاعل الحلقنة-مع-إزالة الهدرجة Dehydrocyclization للألكانات لإنتاج المركبات الأروماتية:



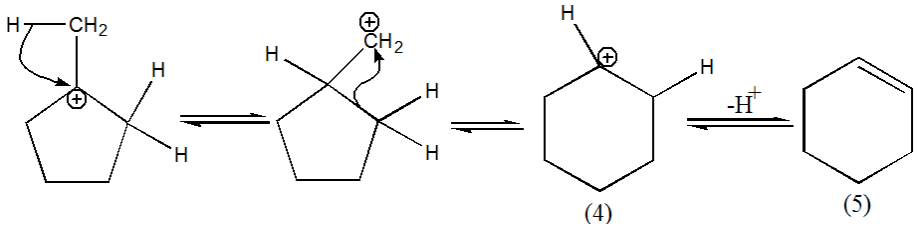
(هـ) تفاعل التكسير الهيدروجيني Hydrocracking

$$C_7H_{16} \xrightarrow{H_2} C_3H_8 + C_4H_{10}$$

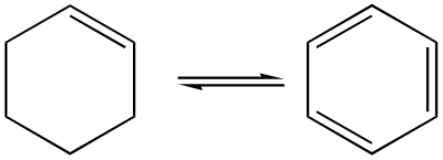
(١) يحدث تفاعل إزالة الهدرجة على سطح المحفز، في موقع الهدرجة-مع إزالة الهدرجة، ليتكون بنتين حلقي مستبدل **(٢)**، ويتبع ذلك عملية برتنة للناتج، لذا يتكوّن أيون كربونيوم **(٣).**



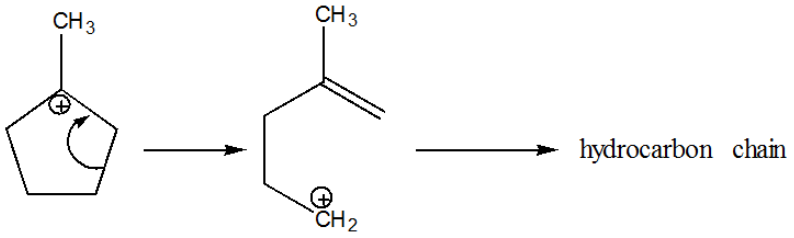
(١) عادة ما يتشكل أيون الكربونيوم خلال عملية إعادة ترتيب وحلقنة داخلية على السطح الحمضي للمحفز، ليكوّن أيون كربونيوم هكسيل حلقي (٤)، والذي يتحول إلى هكسين حلقي (٥) بفقدان بروتون.



(٣) تحدث عملية إزالة هدرجة. للهكسين الحلقي المتكوّن، على موقع الهدرجة-مع-إزالة الهدرجة، في المحفز:



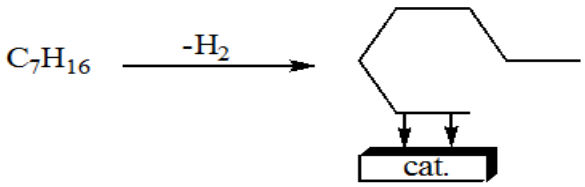
يمكن ان يحدث تفاعل جانبي، ينتج عنه إنشطار أيون الكربونيوم البنتيل الحلقي، لتتكون سلاسل هيدروكربونية مفتوحة، مما يقلل من حصيلة البنـزين الناتجة:



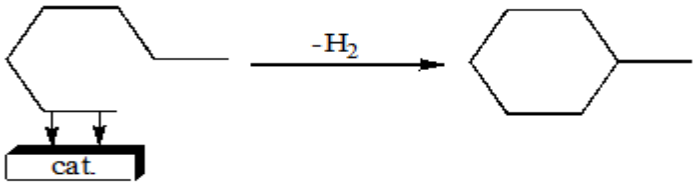
(د) ميكانيكية تفاعل إزالة الهدرجين-مع-الحلقنة: Dehydrocyclization

يحدث تفاعل إزالة الهدرجة-مع-الحلقنة للألكان، على النحو الآتي:

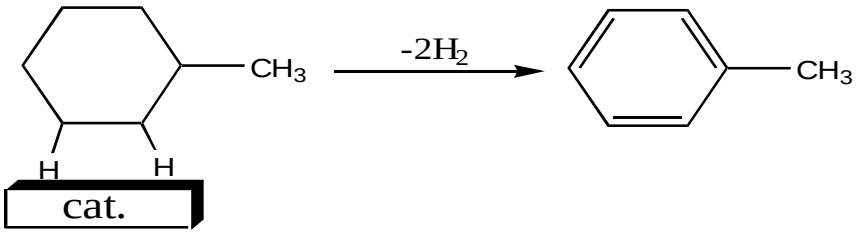
١- تتشكل رابطة ثنائية بفعل عملية إزالة الهدرجة، بحيث ترتبط ذرتي كربون الرابطة الثنائية، بسطح المحفز، بينما تصبح بقية ذرات الكربون، معلقة على السطح في الحالة الغازية:



٢- يتحلقن الألكين، خلال إرتباط إحدى ذرات كربون الرابطة الثنائية، مع ذرة كربون في الحالة الغازية، بفعل عملية إزالة هدرجة:



٣- تتابع عملية إزالة الهدرجة للألكين، لينتج في النهاية هيدروكربون أروماتي:

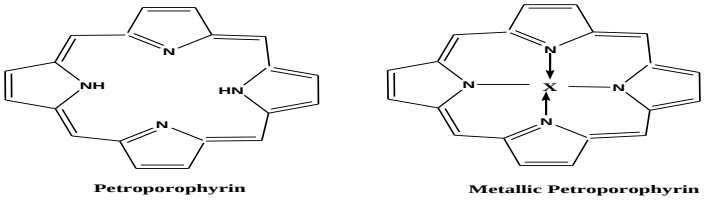


العناصر المعدنية في النفط الخام

توجد العناصر المعدنية بشكل طبيعي في النفط الخام، والتي تنشأ من النباتات التي تم تحولها الى النفط، او من الصخور والتربة التي كانت حول النفط الخام خلال نشأته. المصدر الآخر للمعادن في النفط الخام هو التلوث اثناء التخزين او النقل بسبب الاتصال مع خطوط الانابيب والخزانات المتآكلة ومعظم المحتوى المعدني في النفط الخام يتكون من النيكل والفناديوم على شكل بورفرين وغير بورفرين كما يبين الشكل ادناه تركيب نواة البورفيرين. كما ذكرت ايونات معادن اخرى في النفط الخام وتشمل النحاس، الزنك، الرصاص، الحديد، البوتاسيوم، الصوديوم، المغنيسيوم، الكروم، الالمنيوم، التيتانيوم و عناصر اخرى.

البورفرينات المعدنية : هي من بين المركبات الاولى التي تم تحديدها بأنها ذات اصل بايولوجي .

Metal compounds (porphyrin synthesis)



Petroporophyrin — **Metallic Petroporophyrin**

X =Mg	**Chlorophyll**
= Fe	**Hemoglobin**
= Co	**Vitamin B12**
= V, Ni	**Petroporophyrins**

بعض المشتقات النفطية

١ . **الغاز السائل** : هو خليط من غازي البروبان والبيوتان اللذان يمكن تحويلهما إلى سائل باستخدام الضغط والغاز الطبيعي هو المصدر الرئيسي لهما. ويستخدم هذا الغاز كمصدر للطاقة في المنازل وتسمى عادة (البيوتا غاز) كما يعتبران مواد وسطية لكثير من الصناعات ويجب ازالة غاز H_2S منها بسبب تأثيره التآكلي غلى الآلات والمعدات واحتراقه ينتج غاز ثاني اوكسيد الكبريت ويتم الحصول على غازي الميثان والايثان من اجهزة التقطير فهي غازات غير قابلة للتكثيف تحت الضغط الجوي وتستعمل في صناعة الاسمدة.

٢ . **الكازولين (البنزين)** : هو المزيج البترولي الذي يصل مدى غليانه ١٥٠ درجة مئوية وهو خليط من الهيدروكاربونات من C 4 إلى C 12 والكازولين 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 ونظرا لكثرة الايزومرات فمن الصعب جدا فصل أي مركب منفرد من الكازولين.

٣ . **الكيروسين :** ويعتبر وقودا منزليا للطبخ والتدفئة والاضاءة وهو مكون اساسيا لوقود المحركات النفاثة ويصل مدى غليانه من 150-250 مْ ويحتوي على البارفينات من C 12 الى C 16 وكذلك النفثينات ثنائية الحلقة ولا يحتوي على مركبات اروماتية أو مركبات غير مشبعة والمركبات الكبريتية

٤. **وقود الغاز (زيت الغاز Gas Oil)** : ويسمى أيضا السولار وهو مزيج المشتقات البترولية ذات مدى غليان بين 250-350مْ ويحتوي على هيدروكاربونات مشبعة مستقيمة السلسلة وعدد ذرات كاربون تتراوح بينC17 الى C20 ونفثينات ثنائية الحلقة كما يحتوي على مركبات كبريتية ومركبات نتروجينية قاعدية وغير قاعدية ويضاف له مواد لتحسين عدده السيتاني مثل نترات الاميل

٥ **. زيوت التزييت Lubricating Oil** : مزيج المشتقات البترولية بمدى غليان 500 – 350 مْ ويمكن تقسيمها إلى زيوت خفيفة 450 – 350 مْ وزيوت متوسطة 450 – 400 مْ وزيوت ثقيلة 500 – 450 مْ وهذه المشتقات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والاسفلت وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام

*** الصناعات البتروكيماوية Petrochemical**

هي العمليات التي يستخدم فيها النفط أو الغاز الطبيعي أو مشتقاتهما كمواد خام لإنتاج مواد كيميائية أخرى يستفاد منها .

*** مراحل تصنيع البتروكيماويات**

١. إنتاج البتروكيماويات الأساسية : يتم فيها تحويل المشتقات النفطية الخام إلى بتروكيماويات أساسية.

٢. إنتاج البتروكيماويات الوسطية : يتم فيها تحويل البتروكيماويات الأساسية المنتجة في المرحلة الأولى إلى بتروكيماويات وسطية .

٣.إنتاج البتروكيماويات النهائية : يتم فيها تحويل البتروكيماويات الوسطية المنتجة في المرحلة الثانية إلى بتروكيماويات نهائية .

٤. إنتاج المواد و المنتجات الاستهلاكية : يتم فيها تحويل البتروكيماويات النهائية المنتجة في المرحلة الثالثة إلى مواد استهلاكية يمكن استعمالها مباشرة في الحياة اليومية .

*** البتروكيماويات الأساسية**

تتكون البتروكيماويات الأساسية من عدة مركبات أهمها :

الأوليفينات (Olefines) : هي المجموعة الغير مشبعة من المواد الهيدروكربونية ، وأهم هذه الأوليفينات :

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 :

١. التكسير الحراريي 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 (٨٣٠ مْ) ولفترة زمنية قصيرة جدا حيث تتكون الجذور الحرة بفعل الحرارة العالية تتشطر 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 :

$$CH_3\overset{\curvearrowleft}{-}\overset{\curvearrowright}{C}H_3 \longrightarrow 2\dot{C}H_3$$

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

$$CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + \dot{H}$$

$$\dot{H} + H{:}CH_2 - CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_2CH_3 + H_2$$

٢. التكسير الحراري للنفثا : النفثا هو جزئ متطاير من البترول يغلي في مدى درجة غليان الكازولين وهي على نوعين خفيفة (١٢٠-١٥٠ مْ) والثقيلة لغاية ٢٠٠ مْ وتستخدم هذه الطريقة في البلدان التي لا يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتجري عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مسخنة إلى درجة حرارة تصل إلى ٧٥٠-٨٣٠ مْ ونتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحرة وكما موضح في المعادلات ادناه ليكون الناتج النهائي هو الاثيلين.

$$CH_3(CH_2)_8CH_3 \rightarrow CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$
$$CH_2CH_2{:}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_2CH_2CH_2CH_3$$
$$CH_2CH_2{:}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_2CH_3$$
$$CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H$$
$$CH_2CH_3 + H \longrightarrow CH_2 = CH_2$$

اهم استخدامات الاثيلين

١.**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 ٦٠– ٩٠ مْ وضغط ١٧ –٣٥ 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

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

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

أما الطريقة الثانية فتسمى بطريقة العامل المساعد حيث يستخدم حامض الفوسفوريك كعامل مساعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة ٣٠٠ مْ وضغط ٧٠ جو وبوجود كميات كبيرة من الماء

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2^+ \xrightarrow{HOH} CH_3CH_2O^+H_2$$
$$CH_3CH_2O^+H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

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 النكهة والمبيدات المطهرة والكثير من الصناعات الأخرى .

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

$$n\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow (-\,CH_2 - CH_2-\,)_n$$

تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة وكذلك العوامل المساعد المستخدمة ويمكن معرفة خواص كل من النوعين من خلال الجدول التالي :

	البولي اثيلين واطئ الكثافة	البولي اثيلين عالي الكثافة
1	كثير التفرع وغير بلوري	بوليمر خطي وذو بلورية عالية
2	كثافته واطئة 0.91 – 0.92غم/سم^3	كثافتة عالية 0.94 – 0.96غم/سم^3
3	يستخدم ضغط عالي 1500 – 3000 وحرارة 150 – 300مْ وعامل مساعل مثل O_2 والبيروكسيدات	يستخدم ضغط واطئ 3.4 – 13.4 جو وحرارة 180مْ وعامل مساعد الكيلات وهاليدات معدنية
4	يمتاز بالمرونة العالية وقابلية الشد العالية	يمتاز بالمرونة وقابلية الشد القليلة
5	ينصهر عند درجة 93مْ	ينصهر عند درجة 35 مْ
6	يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالمواد الكيمياوية غير المؤكسدة	يمتاز بالمقاومة العالية وعمر خدمة اطول
7	يحتاج التفاعل إلى تبريد لأنه باعث للحرارة	يحتاج إلى تبريد أقل
8	يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقة المستخدم في التغليف والتعبئة وفي اغراض البناء والزراعة وصناعة الادوات المنزلية وفي التغليف وعزل الاسلاك الكهربائية وفي انتاج الانابيب البلاستكية ولعب الاطفال واجزاء السيارات	يستخدم في صناعة العبوات المختلفة التي تتطلب مقاومة كبيرة في عمليات التعبئة المختلفة

٣. اوكسيد الاثيلين : يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين:

(أ) طريقة الكلوروهيدرين

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{الكلوروهيدرين}}{HOCl} + HCl$$

$$CH_2 = CH_2 + HOCl \longrightarrow ClCH_2CH_2OH$$

$$ClCH_2CH_2OH + \underset{\text{الجير الحي}}{Ca(OH)_2} \longrightarrow CH_2 - CH_2 + CaCl_2 + H_2O$$
(O)

(ب) أما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء أو الاوكسجين عند ٢٥٠-٣٥٠ درجة مئوية بوجود الفضة المحمولة على اوكسيد الالمنيوم كعامل مساعد

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Ag/Al_2O_3} \underset{\text{اوكسيد الاثيلين}}{CH_2 - CH_2}$$
(O)

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

٤ . **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 التالية :

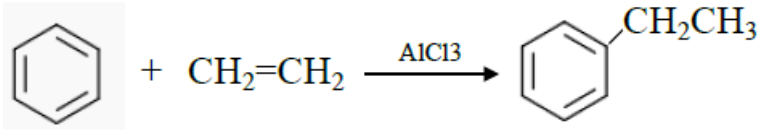
$$\underset{\text{(O)}}{CH_2 - CH_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{اثيلين كلايكول}}{\underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}}$$

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

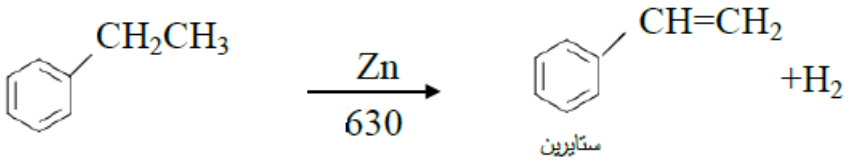
$$\underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2} + \underset{\text{(O)}}{CH_2 - CH_2} \longrightarrow \underset{\text{ثنائي اثيلين كلايكول}}{\underset{OH}{CH_2}\ CH_2 - O - CH_2\ \underset{OH}{CH_2}}$$

$$\underset{OH}{CH_2}\ CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\underset{OH}{CH_2} + \underset{\text{(O)}}{CH_2\text{-}CH_2} \rightarrow \underset{\text{ثلاثي اثيلين كلايكول}}{\underset{OH}{CH_2}CH_2\text{-}OCH_2CH_2\text{-}O\ CH_2\ \underset{OH}{CH_2}}$$

٥.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 – بيوتاداين عن طريق بلمرة الستايرين مع البيوتاداين المستخدم في صناعة اطارات السيارات . إن مادة الاثيل بنزين هي المادة الرئيسية المستخدمة في انتاج الستايرين ويمكن الحصول على الاثيل بنزين من خلال الكله البنزين بالاثيلين وتتلخص الطريقة بمزج الاثيلين الحاوي على كميات قليلة من كلوريد الاثيل الذي يعمل كمصدر لكلوريد الهيدروجين مع البنزين حيث يسخن المزيج إلى حدود 100 مْ 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 ازالة الهيدروجين بوجود عامل مساعد في الطور البخاري وعند درجة حرارة 630 مْ وبوجود الزنك كعامل مساعد وينقى الناتج بالتقطير.



ثانيا: البروبيلين : يتم الحصول عليه صناعيا وبصورة واسعة من خلال عمليات التكسير الحراري للهيدروكاربونات النفطية حيث يكون ناتجا ثانويا مع الاثيلين وتختلف نسبته اعتمادا 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 عن ما 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 زكلر -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 150 مْ ويستخدم في صناعة الالياف وصناعة الرقائق التي تستعمل في صناعة الاكياس المنسوجة والمستخدمة لتعبئة الفواكه والخضر وفي إنتاج السجاد.

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

$$CH_2=CH-CH_3+NH_3+3/2O_2 \xrightarrow[400—500\ م]{\text{عامل مساعد}} CH_2=CHCN+3H_2O$$

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

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

يستخدم الاكريلونايتريل 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 الاكريلونايتريل – بيوتادايين – ستايرين ورانتج الستايرين – اكريلونايتريل وكذلك يستعمل في انتاج الاكريل امايد .

٣. **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 الطريقا أيضا

$$CH_2=CH-CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OSO3H}{|}}{CH}-CH_3$$

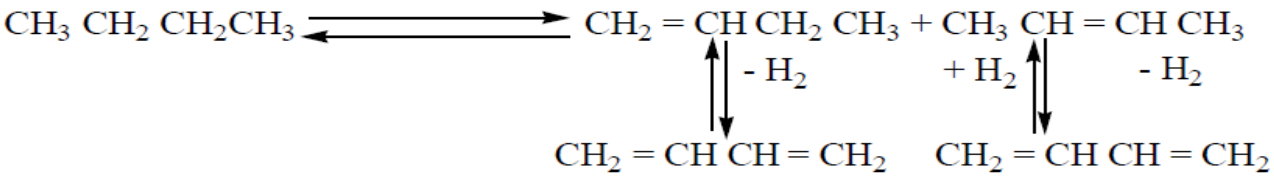
$$CH_3-\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{CH}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + H_2SO_4$$

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

ثالثاً : البيوتادايين : يعتبر من المركبات الشديدة الفعالية لاحتوائه على آصرتين مزدوجتين متبادلتين لذلك يستخدم بصورة واسعة في انتاج المطاط الصناعي (ستايرين - بيوتادايين) وانواع اخرى من المطاط وهناك طريقتين للحصول عليه هما 1. التكسير البخاري للنفثا 2. عمليات ازالة الهيدروجين من البيوتين والبيوتان

1. **التكسير البخاري للنفثا لانتاج البيوتادايين** : حيث يعتبر البيوتادايين من المواد المتكونة عرضيا اثناء عملية التكسير البخاري للبفثا للحصول على الثلين والبروبلين وتزداد نسبته مع ازدياد الوزن الجزيئي للنفثا المستخدمة

2. **انتاج البيتادايين من عمليات ازالة الهيدرجين للبيوتان والبيوتين** : وتعتمد هذه الطريقة على تفاعلات ازالة الهيدروجين المحفز التالية :



يستخدم اوكسيد الكروم المحمول على الالومينا كعامل مساعد وبدرجة حرارة 600-650مْ لكون التفاعل ماص للحرارة ويتاثر سلبيا بزيادة الضغط المسلط علية لذلك يجري تحت ضغط واطئ لازاحة التوازن اتجاه التفاعل الامامي كما يؤدي الى تقليل تفاعلات التكسير والتفحيم الجانبية .

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

1. **طريقة الكربيد** : يحضر كربيد الكالسيوم من تفاعل فحم الكوك مع اوكسيد الكالسيوم عند درجة حرارة تتراوح ما بين (200-2100مْ) وكما يلي :

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

هناك طريقتين لانتاج الاستيلين من الكربيد (الطرية الرطبة والطريقة الجافة)

الطريقة الرطبة : تضاف كميات كبيرة من الماء الى كربيد 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 الى كاربيد الكالسيوم ويجب السيطرة على درجة الحرارة فعند درجات الحرارة العالية يتبلمر الاستيلين او قد يحدث انفجار .

تعتبر طريقة الكربيد غير اقتصادية للاسباب الاتية :

أ- تحتاج الطريقة الى 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 الى CO ويتحول الى اوكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$

ث- وجود طرق اخرى تكون كلفة الانتاج اقل

2. طريقة التكسير الحراري للهيدروكاربونات البارافينية

ينتج الاستيلين من عملية التحلل الحراري للهيدروكاربونات البارافينية مثل الميثان والايثان وابروبان والبيوتان . وتجري العملية دال فرن تبلغ درجة حرارته 1000 مْ

$$2CH_4 \longrightarrow HC\equiv CH + 3H_2$$
$$CH_3CH_3 \longrightarrow HC\equiv CH + 2H_2$$
$$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_3 \longrightarrow HC\equiv CH + CH_2 = CH_2 + H_2$$

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 .

الصناعات البتروكيميائية

أولاً: أهم المنتجات البتروكيميائية:

١- غاز التصنيع:

بالأكسدة الجزئية للميثان عند ١٣٠٠-١٥٠٠ درجة و ضغط عالى

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \text{ and } CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$

As dose the water:

بالتقويم البخارى عند ضغط ٤٥٠ رطل/بوصة مربعة

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

٢- الميثانول:-

- ينتج من الميثان عند درجة حرارة ٣٥٠ و ضغط ٣٠٠ ض.ج فى وجود ZnO كعامل حفاز.

$$2\,CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CH_3OH$$

-من غاز التصنيع عند ٤٠٠ درجة وضغط ٤٠٠٠-٦٥٠٠ رطل/بوصة مربعة ووجود $Zn\text{-}CrO_3$ كعامل حفاز

$$2H_2 + CO \longrightarrow CH_3OH$$

٣- الفورمالدهيد:-

- ينتج من أكسدة الميثانول.

$$2CH_3OH + O_2 \longrightarrow 2CH_2O + 2H_2O$$

٤- الأمونيا واليوريا:-

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[300\ atm.]{450^\circ C} 2NH_3$$

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow[150\ atm.]{170\text{-}190^\circ C} H_2N\text{-}COONH_4$$

Ammonium carbamate

$$H_2NCOONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{200^\circ C} H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$$

urea

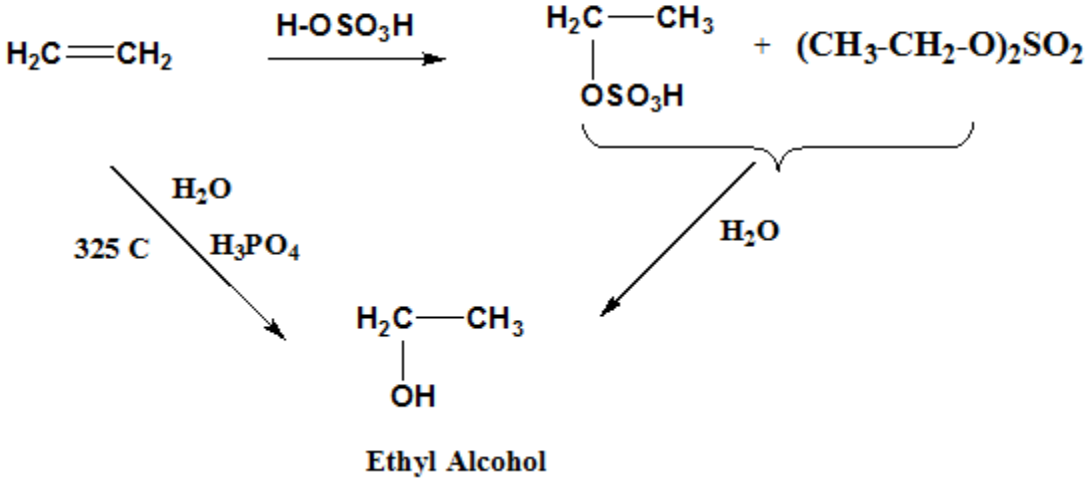
٥- الايثيلين:-

-ينتج من التكسير البخارى للإيثان او الهيدروكربونات العليا عند 800°

$$CH_3\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2$$

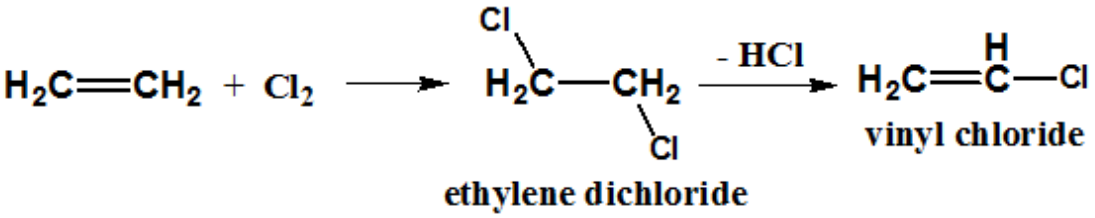
٦- الكحول الايثيلى:-

-ينتج من الإيثيلين بطريقتين مختلفتين

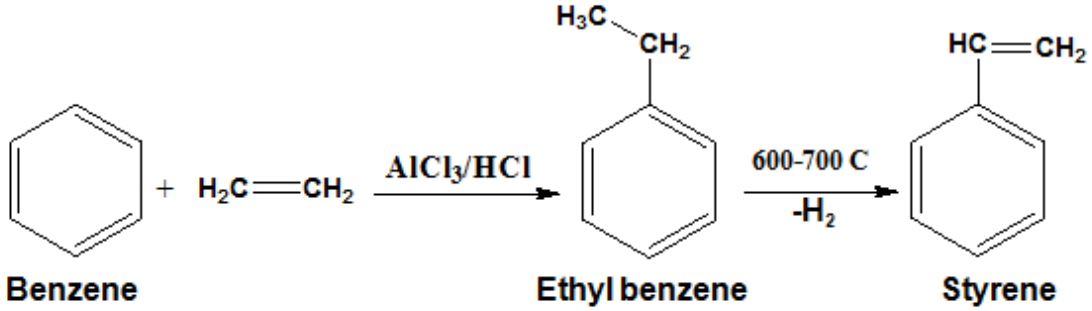


Ethyl Alcohol

٧- كلوريد الفاينيل:-



٨- ستيارين:-



٩- مركبات الفلوروكلوروميثان:-

$$CH_4 + Cl_2 + HF \longrightarrow CF_2Cl_2 + CFCl_3$$

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{360^\circ C} CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4$$

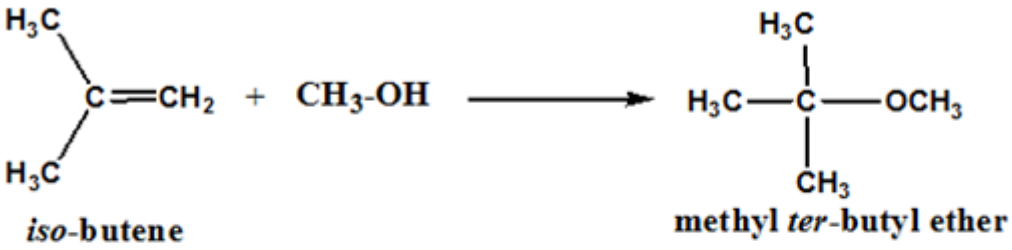
$$CCl_4 + 3HF \xrightarrow{65\text{-}100^\circ C} CF_2Cl_2 + CFCl_3$$

وتستخدم مركبات الفلوروكلوروميثان فى التبريد على شكل غازات فريون.

CF_2Cl_2 يسمى فريون ١٢

$CFCl_3$ يسمى فريون ١١

١٠- ايثر مثيل بيوتيلى ثالثى (MTBE):-

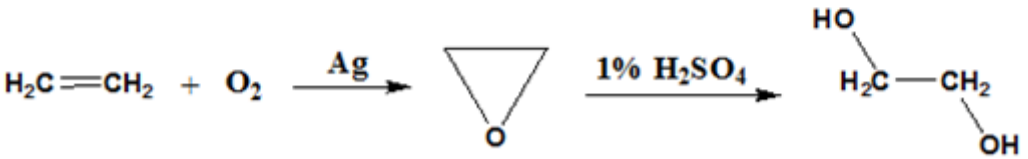


iso-butene

methyl *ter*-butyl ether

يستخدم لزيادة رقم الأوكتان لوقود السيارات بدلاً من رباعى إيثيل الرصاص

11- اثيلين كلايكول



Ehylene Oxide

Ethelene glycol

الصناعات البتروكيميائية:

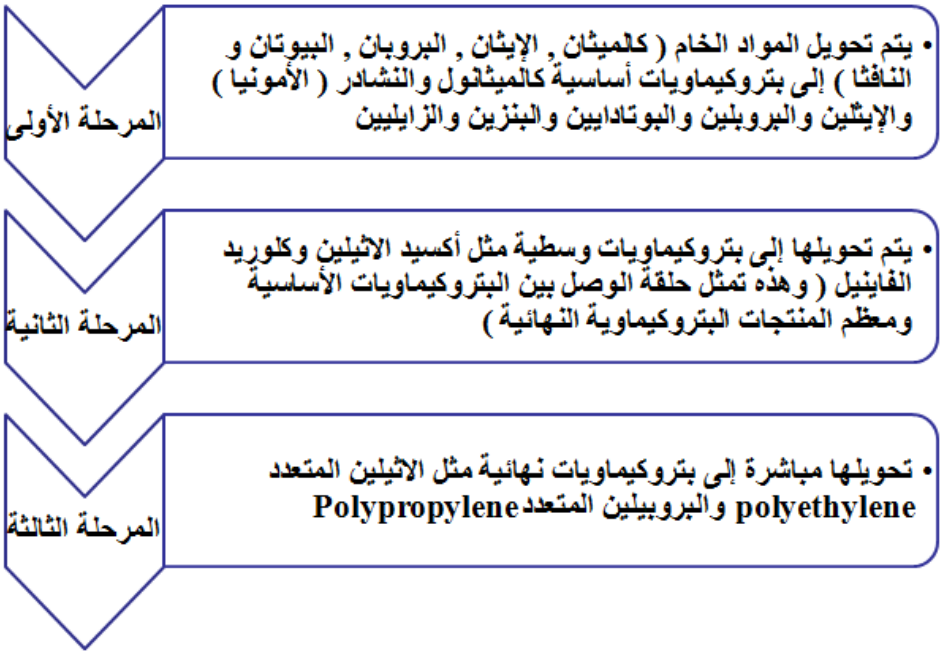
تعرف الصناعات البتروكيماوية في الوقت الحاضر بأنها العمليات التي يستخدم فيها النفط أو الغاز الطبيعي أو مشتقاتهما (كمواد خام) لإنتاج مواد كيميائية وتعرف المواد الكيميائية هذه بالمنتجات البتروكيماوية أو البتروكيماويات .

يمر تصنيع البتروكيماويات بعدة مراحل وهي:

١. إنتاج البتروكيماويات الأساسية .

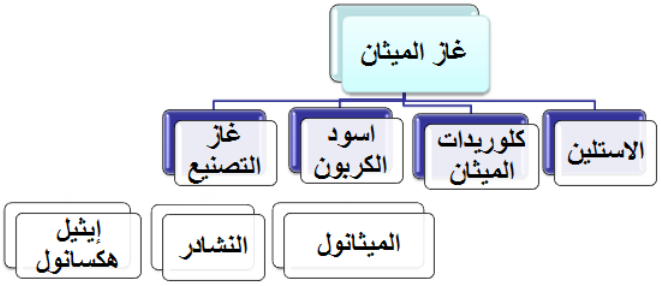
٢. أنتاج البتروكيماويات الوسطية

٣. إنتاج البتروكيماويات النهائية .

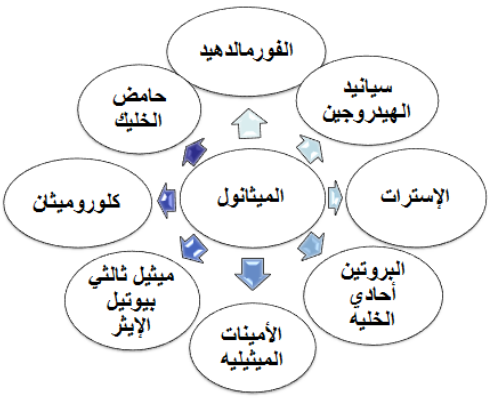


البتروكيماويات من الميثان

يشكل الميثان حوالي ٩٠٪ من الغاز الطبيعي ويحول إلى غاز التصنيع الذي يستفاد منه في إنتاج الميثانول والامونيا وإيثيل هكسانول.



الصناعات القائمه على الميثانول



اليوريا

ماده صلبه ، بيضاء، درجة إنصهارها ١٣٢ م، يشكل النتروجين ٤٦.٦ ٪ من وزنها لذا تمثل أعلى الاسمده النتروجينيه تركيزاً و أغناها بالنتروجين

$$NH_3 + CO_2 \underset{}{\overset{180\ /\ P\ /cat}{\rightleftharpoons}} NH_2CO^-NH_3$$

$$NH_2CO^-NH_3 \underset{}{\overset{heat\ /\ -H_2O}{\rightleftharpoons}} NH_2CNH_2$$

تستخدم كذلك في علف الماشيه وفي دباغة الجلود وفي إنتاج راتنج اليوريافورمالدهيد وتستخدم كماده اوليه في إنتاج الميلامين.

الأمينات الميثيليه

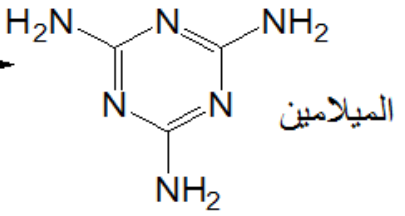
تستخدم كماده وسيطه لإنتاج المذيبات العضويه مثل ثنائي ميثيل فورمايد وثنائي ميثيل استيمايد كما تستخدم في إنتاج المبيدات الحشريه ومبيدات الاعشاب والمستحضرات الصيدلانيه وفي إنتاج المنظفات.

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[\text{or } AlPO_4]{Al_2O_3SiO_2} \mathbf{H_2N\text{-}CH_3} + \mathbf{H_2O}$$

$$NH_2CNH_2 \xrightarrow{NH_3} NH_2CN + NH_2CO^-NH_3$$

$$NH_2CN \longrightarrow$$

السيانـاميد



الميلامين

أسود الكاربون

فحم اسود نقي يصنع علي هيئة مساحيق جافه ينتج عن الحرق الجزئي لمركبات الكاربون الهيدروجينيه.

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + H_2O$$

إستخداماته

- صناعة الإطارات
- الحبر الاسود وحبر المطابع
- الاسطوانات الموسيقيه
- ورق الكربون

البتروكيماويات من الإيثان ومقطرات البترول الأخرى:

يتحول الإيثان ومقطرات البترول الأخرى مثل البروبان والبيوتان والنافثا إلى مركبات هامة هي الأولوفينات والمركبات الاروماتيه.

تحتوي الأوليفينات على روابط ثنائية مما أوجد لها قابلية شديدة للتفاعل مع بعضها فهي لا توجد حرة في الطبيعة ومن هذه المركبات الإيثلين والبروبلين التي تعتبر اللبنات الأساسية اللازمة لإنتاج اللدائن والمطاط . تنتج الأوليفينات من عمليات التكسير البخاري.

$$C_n H_{2n+2} + H_2O \xrightarrow[\text{ضغط وعامل حفاز}]{\text{حرارة عالية}} CH_2=CH_2 + CH_2=CH-CH_3 \ldots \text{etc}$$

أولاً: البتروكيماويات من الإيثان

إنتاج الإثيلين:

الإثيلين غاز عديم اللون تبلغ درجة غليانه (-103,7)مْ وهو ينتج من غاز الإيثان عن طريق التكسير البخاري ويعتبر الإيثان من أهم المواد الخام، ويعتبر الإثيلين الناتج أهم المواد البتروكيماوية ويستهلك كمية كبيرة منه في إنتاج العديد من البوليمرات كما ستدرس لاحقا.

البتروكيمياويات من مقطرات البترول الاخرى

تشمل البروبان ، البيوتان و النافثا و زيت الغاز

تستعمل في انتاج العديد من البتروكيماويات

١-انتاج البروبلين

عبارة عن غاز يتم انتاجه بإحدى الطرق الاتية :

كمنتج ثانوي في عملية التكسير البخاري مثل النافثا و زيت الغاز ، وكمنتج ثانوي في عمليات التكسير بالعوامل المساعدة وينتج بنزع الهيدروجين من البروبان

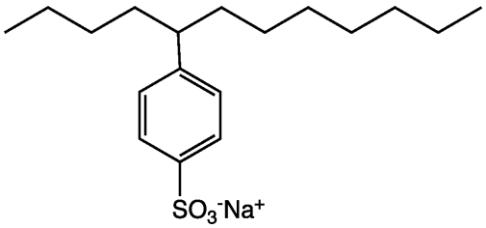
الصناعات القائمة على البروبلين

١. بولي بروبلين

٢. اكريلونترايل

٣. الكحول الايزوبروبيلي

٤. كبريتات الكيل البنزين الصوديومي (احدى المكونات الاساسية للمنظفات الصناعية)

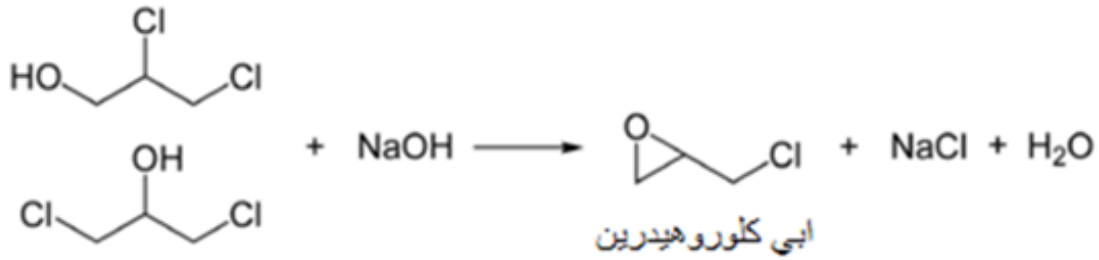


٥. الاسيتون : وهو يحضر باكسدة البروبين بالاوكسجين في وجود عوامل مساعدة . يستخدم كمذيب وتحضير كثير من المواد كالكلوروفورم

6. ابي كلوروهيدرين :

$$CH_2=CHCH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2=CHCH_2Cl + HCl$$

$$CH_2=CHCH_2Cl + HOCl \rightarrow HOCH_2CHClCH_2Cl + ClCH_2CH(OH)CH_2Cl$$



ابي كلوروهيدرين

$$HOCH_2CH(OH)CH_2(OH)$$

الكليسرول

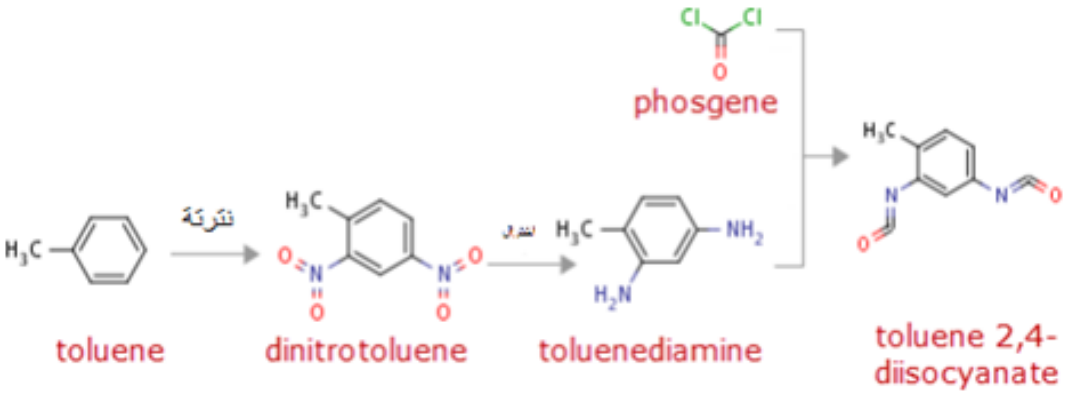
انتاج المركبات الاروماتية

تعتبر النفثا المصدر الرئيسي للمركبات الاروماتية ويتم ذلك بازالة كبريتد الهيدروجين بالهدرجة ومن ثم تحويل المركبات النفثينية والبارافينية مستقيمة السلسلة الى مركبات اروماتية باستخدام كلوريدالبلاتين وكلوريد الرينيوم كعوامل مساعدة بالتسخين وعند ضغط جوي عالي.

البتروكيماويات من التولوين

- انتاج مادة ثلاثي نتروتولوين (T.N.T) التي تستخدم لانتاج المفرقعات

- ثنائي ايزوسيانات التولوين التي تستخدم في تحضير بولي يوريثان



البتروكيماويات من الزايلين

-انتاج حامض تيرفيثاليك وفثاليك

-البارازايلين بشكل خاص في انتاج الألياف الصناعية من نوع الاستر المتعدد (بولي استر) والتي حلت بنسبة كبيرة محل الألياف الطبيعية .

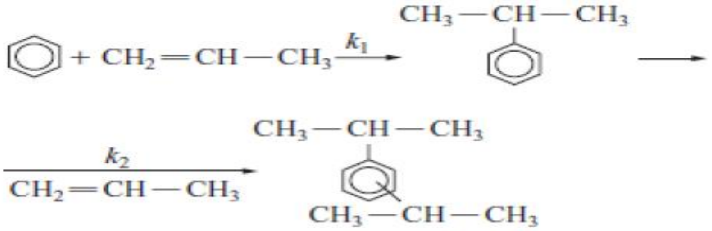
- انتاج البويات كمذيب وكمضاف للكازولين لتحسين رقمه الاوكتاني

يستخدم التولوين : ١. كمذيب . ٢. يضاف لوقود السيارات لتحسين جودته

الكلة البنزين مع البروبلين

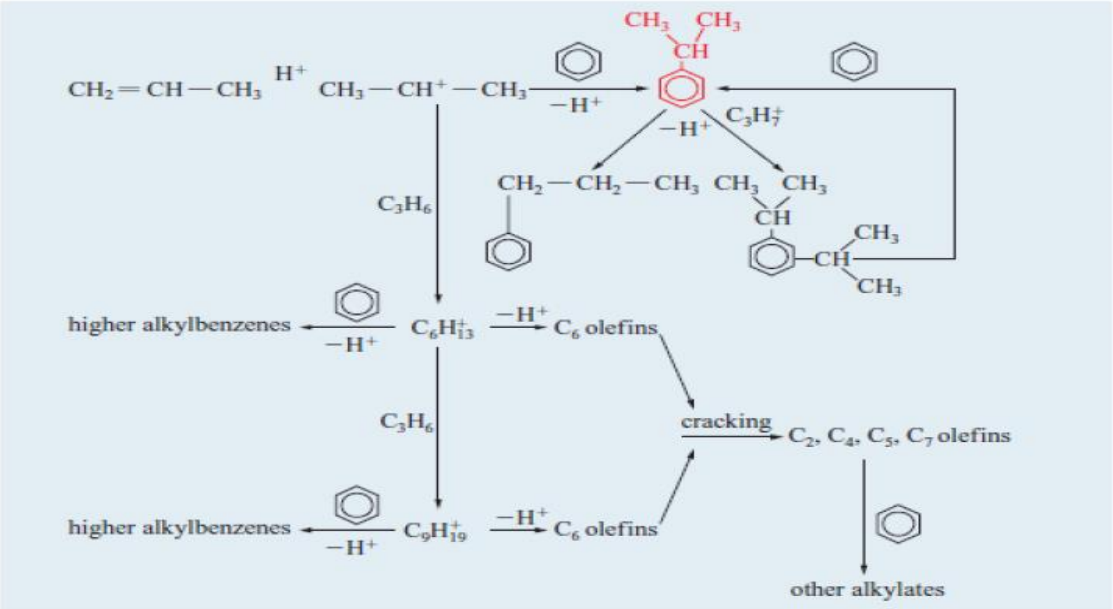
وخطوات التفاعل :

monoalkylates. For example, in the alkylation of benzene with propylene catalysed by Beta zeolite:

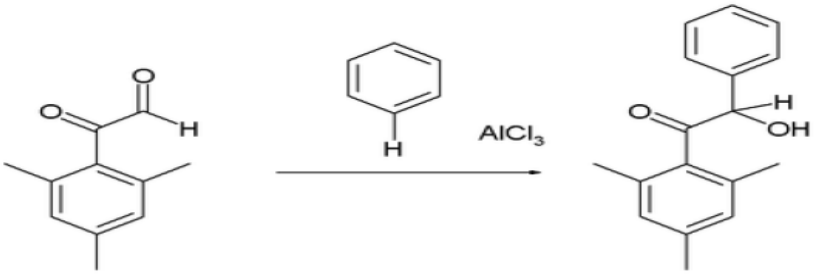


the ratio between the rate constants for the formation of the products di- and mono-alkylates is equal to 0.54

المخطط التالي يجمل اهم التفاعلات و المنتجات:

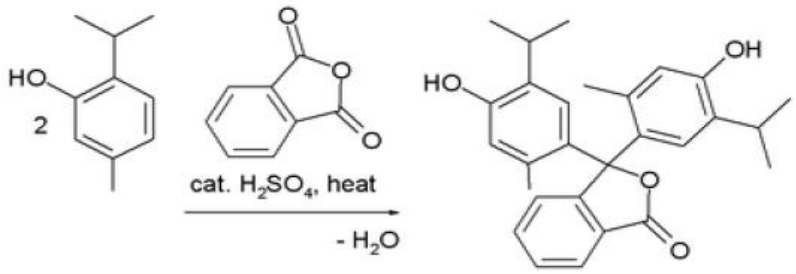


و من تفاعلات الهيدرو الكلة عبر ميكانيكية فريدل-كرافتس:

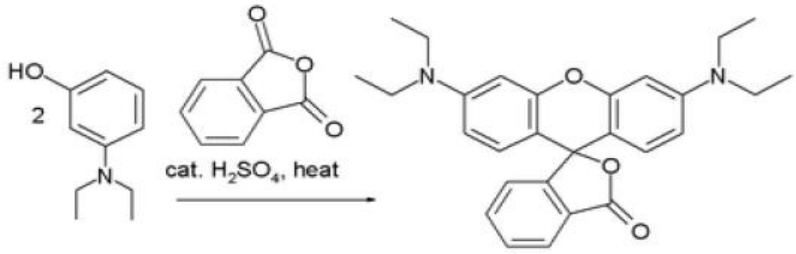


Dyes

Friedel–Crafts reactions have been used in the synthesis of several triarylmethane and xanthene dyes.[23] Examples are the synthesis of thymolphthalein (a pH indicator) from two equivalents of thymol and phthalic anhydride:

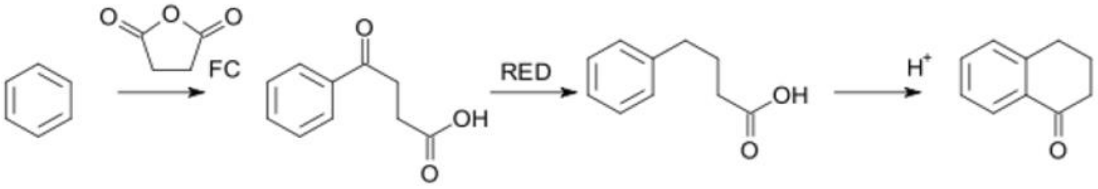


A reaction of phthalic anhydride with resorcinol in the presence of zinc chloride gives the fluorophore Fluorescein. Replacing resorcinol by N,N-diethylaminophenol in this reaction gives rhodamine B:

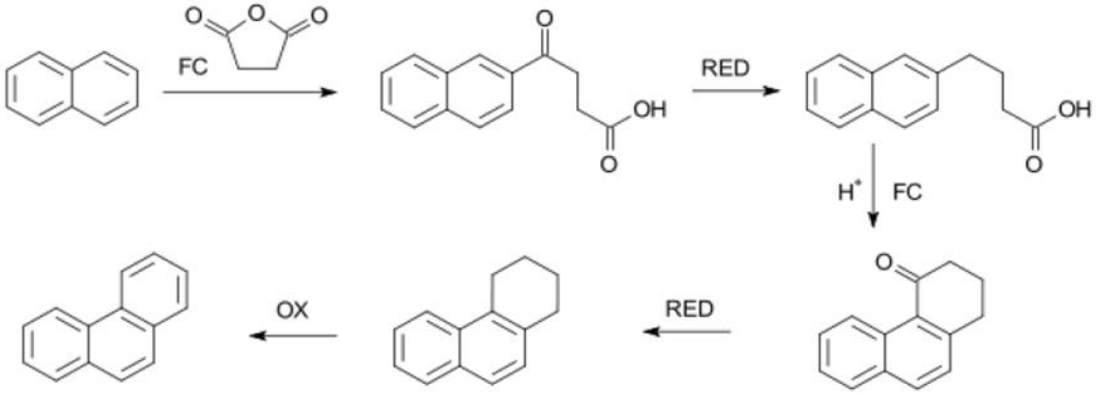


Haworth reactions

The **Haworth reaction** is a classic method for the synthesis of tetralone. In it benzene is reacted with succinic anhydride, the intermediate product is reduced and a second FC acylation takes place with addition of acid (see also:



In a related reaction, phenanthrene is synthesized from naphthalene and succinic anhydride in a series of steps.



٤ .عمليات التحول الأيزوميري الحفازي.

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

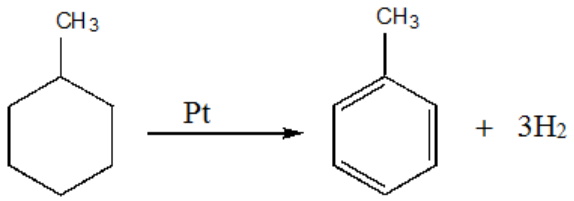
$$AlCl_3 + HCl \underset{\text{عامل مساعد ومشارك}}{} \rightleftharpoons [AlCl_4]^- H^+$$

٥ . عملية إعادة التشكيل بالبخارSteam Reforming

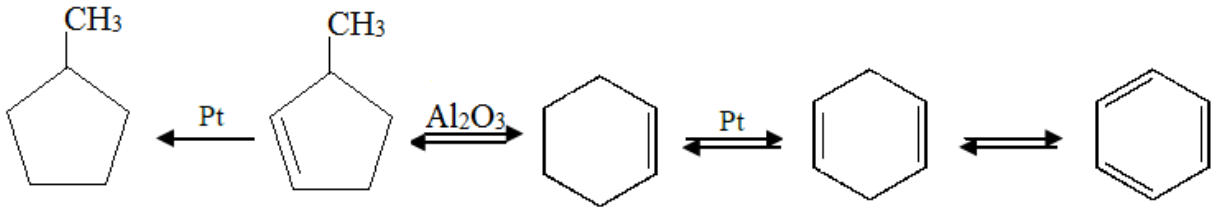
تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير الخام والنافثا الثقيلة التي تحتوي على نسبة عالية من النافثينات وبالتالي الحصول على نواتج ذات عدد أوكتان أكثر من (90) وبذلك يمكن الإستغناء عن إضافة رابع أثيلات الرصاص المسببة للتلوث البيئي.

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

١ . إ زالة الهيدروجين للنافثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين

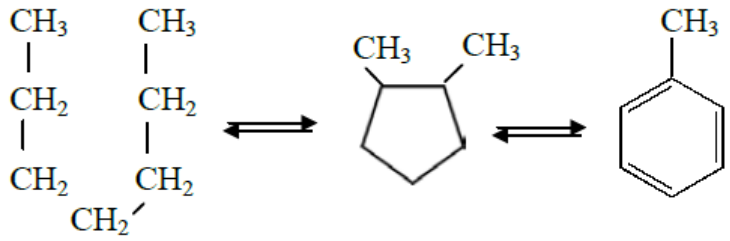


٢ . تفاعلات أيزوميرية للالكانات الحلقية : حيث تشتمل الخطوط الأولى من التفاعل على ازالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل ازالة هيدروجين لتكوين المركب الأروماتي المقابل



٣ . تحويل البارافينات إلى مركبات أروماتية

حيث تتحول البارافينات المناسبة بواسطة التفاعل الأيزوميري إلى حلقة سايكلوبنتان بتأثير الألومينا



من الملاحظ بأن الخطوة الأخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات ازالة هيدروجين (تفاعل أيزوميري) يقتصر التفاعل فقط على C5 , C6 إذ إن عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطئاً.

ان إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضرورياً لمنع تكون المادة الكاربونيه ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته ، كما وإن جزءً من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه إلى المفاعل لغرض السيطرة على سرعة التفاعل ونسبة ازالة الهيدروجين.

هذه العملية ذات أهمية كبيرة جداً كطريقة مستخدمة في تحضير غاز التخليق (Synthesis Gas)، المستخدم في صناعة الامونيا (Ammonia) والميثانول وتستخدم أيضاً كمصدر لغاز الهيدروجين الذي يستعمل في عمليات الهدرجة وغيرها. استخدمت هذه العملية لإعادة تشكيل الألكانات المحتوية على C1 إلى C4 وخصوصا الميثان. استخدمت هذه العملية أيضاً لتحضير غاز التخليق من النفثا تتضمن العملية تمرير غاز الهيدروكربون وبخار الماء على السطح المحفز.

التفاعل الأساسي لعملية إعادة التشكيل بالبخار لجزيئة الميثان:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H = 205\ KJ/mole$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -42\ KJ/mole$$

يتكون الكربون نتيجة التفاعلات الآتية:

$$2\,CO \rightleftharpoons C + CO_2$$
$$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$$
$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$

إن التفاعل الأول هو تفاعل ماص للحرارة، في حين أن التفاعل الثاني باعث للحرارة.

٦ . عمليات البلمرة الحفازية

تستخدم هذه العملية في الصناعة البترولية لتحضير بعض مكونات الكازولين.

$$CH_2 - CH_2 \longrightarrow \underset{\text{دايمر}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{بوليمر}}{-(CH_2{-}CH_2)_n-}$$

$$CH_2{=}CH \longrightarrow CH_2 - CH_2 - C = CH_2 \longrightarrow -(CH - CH_2)_n-$$
$$\begin{array}{cccc} | & | & | & | \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$
دايمر — بوليمر

ثالثا) عمليات المعالجة والتنقية الكيميائية :

هذه هي المرحلة الأخيرة من عملية تكرير النفط حيث يتم استخدام طرق فيزيائية أو كيميائية حسب المطلوب، ويكون الهدف هو تحسين المشتقات التي تم الحصول عليها والتخلّص من بعض الشوائب الضارة التي قد تؤثر على كفاءته عن طريق إزالة كبريتيد الهيدروجين وإزالة مركبات المركبتان والتنقية باستخدام الهيدروجين وغيرها.

تعتبر المركبات الكبريتيه والنتروجينيه والاوكسجينيه شوائب في النفط الخام قد تبلغ نسبتها (1 -4 %) لذا يجب معالجة الخام للتخلص من هذه الشوائب ويتم ذلك بعمليات المعالجه والتنقيه حيث تبذل معامل تكرير النفط الخام جهودا كبيره لتنقية منتوجاتها من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تاكل الاجهزة وتلوث الهواء ومن هذه العمليات:

١ . ازالة غاز كبريتيد الهيدروجين :

وهو غاز غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهه وسهولة تحوله الى الكبريت مما يسبب تاكلا في الالات والمعدات وهناك طريقتان لازالة هذا الغاز وحسب نسبته:

أ. عندما تكون النسبه ضئيله يستخدم محلول الصودا الكاوية

$$\mathbf{2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O}$$

ب. اما اذا كانت النسبه عاليه فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز H_2S ويستخدم السائل مره اخرى بعد التخلص من الغاز وهناك طريقتان تقليديتان:

١ . طريقة (شل فوسفات) حيث يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم حيث يتم الحصول على فوسفات ثنائي البوتاسيوم الحامضيه ومركبات البوتاسيوم

$$K_3PO_4 + H_2S \longrightarrow K_2HPO_4 + KHS$$

٢ . اما الطريقه الثانيه فيستخدم فيها امينات عضويه مثل الايثانول امين اوثنائي ايثانول امين

$$NH_2\,CH_2\,CH_2\,OH + H_2S \longrightarrow HOCH_2\,CH_2\,NH_3\,SH$$
$$NH(CH_2\,CH_2\,OH)_2 + H_2S \longrightarrow (CH_2\,CH_2\,OH)_2\,NH_2HS$$

٢ . ازالة مركبات المركبتان :

تعتبر المركبتان من المركبات الغير مرغوب فيها بسبب رائحتها الكريهه لذلك يجب التخلص منها حيث تجري عمليات تنقيه للنفط الخام من هذه المركبات بتحويلها الى مركبات اقل ضررا او مقبوله ويمكن التخلص منها بالمعالجه بواسطة محلول الصودا الكاوية حيث تكون مركبات مذابه في الصودا الكاوية.

٣ . التنقيه بالهيدروجين :

تعتبر هذه الطريقه من الطرق المهمه تجاريا وتستخدم على نطاق واسع لكونها عمليه متعددة الوظائف حيث تزال المواد الكبريتيه المسببه للتاكل بتحويلها الى H_2S بالاضافه الى ذلك فان هذه الطريقه تعتبر من الطرق المهمه لازالة المركبات الكبريتيه والنتروجينيه والاوكسجينيه كما يتم بواسطتها تشبع الاوليفينات بتحويلها الى مركبات ثابته وتسمى في كثير من الاحيان بعملية الهدرجه .

(أ) الهدرجة مع ازالة الكبريت او مايسمى بالتحلية

التحلية **Sweetening**

يقصد بعملية التحلية في الصناعات النفطية تحويل مركبات الكبريت المركبتانية ذات الرائحة الكريهة و المسببة للتأكل الى مشتقات داي سلفايد 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 باكسدة الدكتور **Doctor process oxidation** والعوامل المساعدة المستخدمة عادة هي محلول رصاصيات الصوديوم الذي يحضر بإذابة اكسيد الرصاص في الصودا الكاوية .

تتلخص هذه العملية في التخلص من مركبات الكبريت كما ذكر سابقا وفى البداية يمكن تقليل نسبة بعملية الغسيل مع القلويات.

$$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O$$

تتم معالجة الكازولين بمحلول الدكتور (وهو عبارة عن بلومبات الصوديوم تحول فيها المركبتانات الضارة إلى ثنائي الكبريتيد الأقل ضرراً أو المقبولة والمسموح بوجودها فى المنتجات فبالرغم من أن الكبريت لم تتم إزالته، إلا أن المنتج خضع لعملية تحلية بتحويل المركبتان إلى ثنائي الكبريتيد وذلك باستخدام محلول الصودا الكاوية مع أكسيد الرصاص وبإضافة كمية محسوبة بعناية من الكبريت وتتلخص المعالجة في التفاعلات الأتية:

$$2\,RSH + Na_2PbO_2 \longrightarrow (RS)_2Pb + 2\,NaOH$$

$$PbO + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2 + H_2O$$

$$Pb(RS)_2 \quad + S \longrightarrow RS{-}SR + PbS$$

$$2\,(RS)_2Pb + 4\,NaOH + O_2 \longrightarrow 2\,RS{-}SR + 2\,Na_2PbO_2 + 2\,H_2O$$

يجب أن تتم إزالة H_2S قبل إستخدام طريقة الدكتور.

ولكى يعاد توليد محلول الدكتور فإنه يمرر كبريتيد الرصاص فى محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم يمرر الهواء عند درجة حرارة ٧٠-٨٠ فيتأكسد كبريتيد الرصاص الى كبريتات رصاص الذى يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ليعطى أكسيد رصاص والذى يتم فصله ومعالجته بهيدروكسيد صوديوم نقى ليكون محلول الدكتور.

$$PbS + O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

$$PbSO_4 + 2NaOH \longrightarrow PbO + Na_2SO_4 + H_2O$$

B . Hypochlorite Sweetening Process **طريقة الهيبوكلوريت:**

$$2\,RSH + NaOCl \longrightarrow RSSR + NaCl + H_2O$$

C. Copper Sweetening Process **طريقة التحلية النحاسية:**

$$2\,RSH + 2\,CuCl_2 \longrightarrow RSSR + Cu_2Cl_2 + 2HCl$$

يجب أن يزال H_2S وعنصر الكبريت قبل إستخدام هذة الطريقة وتطبق هذه الطريقة على الجازولين فقط.

ثم يعاد تكوين $CuCl_2$ كالتالى:

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

١ . هدرجة المركبتان

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

٢ . هدرجة الكبريتيد

$$R_2S + 2H_2 \longrightarrow 2RH + H_2S$$

٣ . هدرجة الثايوفين

$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

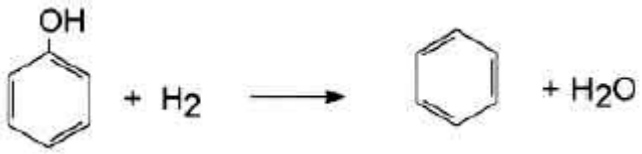
(ب) الهدرجه مع ازالة النتروجين:

١ . هدرجة البايرول

٣ . هدرجة البيريدين

(ج) الهدرجه مع ازالة الاوكسجين:

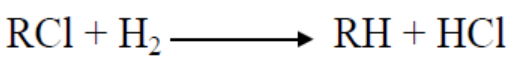
١ . هدرجة الفينولات



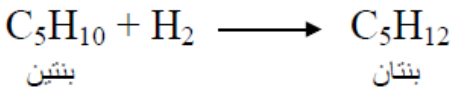
١ . هدرجة البيروكسيدات

(ج) الهدرجه مع ازالة الهالوجين:

هدرجة الكلور



(ث) تشبع الاوليفينات



(٤) المعاملة بحامض 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.

$$RSH + H_2SO_4 \rightarrow RSHSO_3 + H_2O$$
$$RSH + RSHSO_3 \rightarrow (RS)_2SO_2 + H_2O$$
$$(RS)_2SO_2 \rightarrow R_2S_2 + SO_2$$

(٥) المعاملة بالطين Clay treatment

تستخدم انواع من الطين الطبيعية و المنشطة 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 وتستخدم 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.

(٦) 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 ١٣ 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 .

كيمياء وتكنلوجيا النفط والبتروكيمياويات

ماهو البترول Petroleum ؟

يشكل النفط والغاز الطبيعي معًا "**البترول**"، وهي الكلمة اللاتينية المرادفة لزيت الصخور Rocks – Oil ." لكونها مشتقة من مقطعين لأصل لاتيني الأولى Petra وتعني الصخور والثانية Oleum وتعني الزيت ، والبترول عبارة عن مادة زيتية سوداء توجد عادةً في صورة سائل، ولكن يمكن أن تكون أيضًا في حالة صلبة أو غازية. عندما يتم استخراجه مباشرةً من الأرض في صورة سائل فإنه يطلق عليه النفط الخام وعادة يكون قاتمًا ولزجًا، أما إذا كان شفافًا ومتطايرًا (أي يتبخر بسهولة) فيطلق عليه ناتج التكثيف وعندما يكون في حالة صلبة فإنه يعرف بالأسفلت، اما في الحالة شبه الصلبة فإنه يسمى البيتومين وقد يوجد الغاز الطبيعي إما مع النفط أو بمفرده ويتشكل البترول بصورة طبيعية تمامًا وذلك من بقايا الكائنات الحية المتحللة بشكل كبير وعلى الرغم من أنه يبدو ككتلة لزجة بسيطة فإنه يتألف من خليط معقد من المواد الكيميائية ويمكن فصل المجموعات الكيميائية المختلفة في معامل التكرير ومصانع البتروكيماويات، واستخدامها بعد ذلك في الحصول على مجموعة كبيرة من المشتقات المختلفة.

اعتقد العلماء فيما مضى أن معظم النفط قد تكون بواسطة تفاعلات كيميائية بين المعادن الموجودة في الصخور الواقعة على أعماق كبيرة في باطن الأرض. أما الآن، فإن أغلب العلماء يعتقدون أن كمية قليلة فقط من النفط هي التي تكونت بهذه الطريقة بينما السائد انهم يعتقدون أن كمية كبيرة من النفط الموجود في العالم قد تكونت من بقايا الكائنات الحية على مدار فترة زمنية طويلة للغاية ولكن لا أحد يعلم تماما كيف تكون هذا البترول وما هو أصله ومن المعر وف أنه يوجد في قيعان البحار والمحيطات ويستقر الكثير منه الآن بعيدا تحت سطح الأرض في المناطق البرية وهناك نظريتان مهمتان تفسران أصل النفط وهاتان النظريتان هما على اساس عضوي وغير عضوي وكالاتي :

١ . النظرية المعدنية (النشأة الغير عضوية):

وضعت هذه الفرضية من قبل العالم مندليف عام 1876 و تقول بأن البترول معدني الأصل، تكوّن نتيجة لتعرض بعض رواسب كربيدات الفلزات الموجودة في باطن الأرض لبخار الماء، ذلك لأن كربيد الكالسيوم يتفاعل مع الماء مكونا الهيدروكربون غير المشبع "الأسيتلين

توماس جولد كان أكثر العلماء الغربيين تأييدا للنظرية الروسية الأوكرانية التي تعتبر المنشأ غير حيوي للبترول.

وهذه النظرية تفترض ان كميات ضخمة من الكربون الموجود طبيعيا على الأرض, بعضه فى شكل هيدروكربونات. ونظرا لأن الهيدروكربونات أقل كثافة من الموائع المسامية , فإنه يتجه للأعلى وتحوله

أشكال الكائنات الدقيقة إلى ترسبات هيدروكربونية عديدة وأثبتت حسابات الديناميكة الحرارية والدراسات العملية أن الألكانات لا تنتج تلقائيا من الميثان في الضغوط الموجودة في الأحواض الرسوبية, وعلى هذا فإن نظرية المنشأ الغيرحيوي للهيدروكربونات تفترض التكون العميق.

مجموعة نظريات النشأة الغير عضوية Inorganic Hypotheses

١- نظرية Berthelot:

أول من أفترض هذة النظرية هو العالم بارثلوت عام ١٨٦٦ وتنص على أن تفاعل الأحماض الكربونية مع الماء أو الكربونات التي تذوب فى المياه الجوفية بوجود الفلزات القلوية الموجودة فى باطن الأرض ينتج عنه الأسيتيلين وبعض الهيدروكربونات.

٢- نظرية الكربيد (Carbide Theory) :

أفترض العالم مندليف ان أصل البترول نتيجة التفاعلات الكيميائية بين كاربيدات بعض العناصر الموجودة فى باطن الأرض مع المياه الجوفية تحت ضغط وحرارة شديدين. وقد أيد بعض العلماء هذه النظرية نتيجة امكانية أنتاج غاز الميثان (وهو ومن المكونات الغازية الاساسية للبترول) من تفاعل كاربيد الالمنيوم مع الماء ومما أيد هذه النظرية تحضير بعض الهيدروكربونات بطريقة معملية تحت نفس الظروف حسب المعادلات الأتية:

تتفاعل المعادن المنصهرة (كالموجوده فى باطن الأرض) مع الفحم فى درجات حرارة عالية لتكوين كربيدات:

$$4Al + 3C \xrightarrow{\triangle} Al_4C_3 \quad \text{(Aluminum carbide)}$$

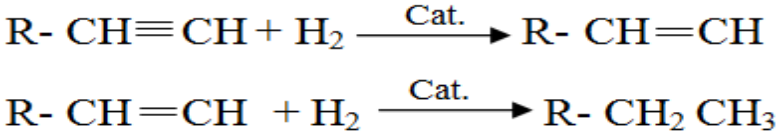
$$Ca + 2C \xrightarrow{\triangle} CaC_2 \quad \text{(Calcium carbide)}$$

تتفاعل الكاربيدات مع بخار الماء تحت ضغط عالى و درجات حرارة مرتفعة لتكوين الهيدروكربونات:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4 \quad \text{Methane}$$

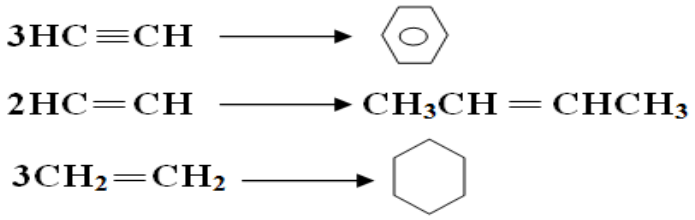
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + HC \equiv CH \quad \text{Acetylene}$$

تتفاعل الهيدروكربونات الغير مشبعة مع الهيدروجين (هدرجه) بوجود عوامل مساعدة معدنية مثل الحديد اوالنيكل و فى درجات حرارة عالية لتعطي الهيدروكربونات المشبعة.



The hydrogen needed for reduction is obtained by the action of hot metals with steam.

وكذلك بلمرة الاستيلين:



The main facts which go against the Carbide theory

الاعتراضات التى واجهت نظرية الكاربيد:

١. لم يعثر حتى الأن على مستودعات كبيرة من الكاربيدات فى باطن الأرض تتناسب مع حجم الإنتاج الضخم من البترول.

٢. احتواء البترول على مجموعات متماثلة التركيب من الهيدروكربونات تضم الأعداد الفردية بجانب بعض المركبات النيتروجينية الأخرى والتى لا يمكن تكوينها من تفاعل الكربيدات مع الماء.

٣. يتميز البترول الخام بظاهرة النشاط الضوئى (أى مقدرته على إدارة الضوء المستقطب) فى حين الهيدروكربونات المحضرة معملياً لا تعطى هذه الخاصية.

٤. إحتواء البترول على مادة البورفيرين (porphyrin) وهذه المادة تتكسر عند درجات الحرارة العالية مما يجزم بأن البترول لم يتكون بهذه الطريقة.

٥. الندرة الشديدة لرواسب الكربيدات يصعب معها تصور أنها كانت موجودة بكميات هائلة وكافية لتكوين ما استخرج فعلا من زيت البترول وما لا يزال موجوداً في باطن الأرض.

٦. مثل هذه الكربيدات إن وجدت فلابد أن تكون في ثنايا الصخور البركانية ، بدليل خروج غازات هيدروكربونية من فوهات البراكين، بينما لا يوجد البترول إلا في طبقات الصخور الرسوبية.

٢. النظرية العضوية (Organic Hypotheses):

تفسر هذه النظرية و هى أقرب للحقيقه، أن زيت البترول الخام ينشأ من تحلل الكائنات الحية الكائنة فى العصور القديمة والتى من أصل نباتى أو حيوانى بعد موتها ودفنها وتحللها بمعزل عن الهواء بفعل البكتريا اللاهوائية تنتج مواد عضوية تمتز خلال الطبقات الرسوبية فى الأرض وهذه المواد هى الأصل فى تكوين البترول. ونتيجة لضغط المواد الرسوبية المتراكمة تعمل على طرد المواد السائلة الممتزة فى الطبقات الحاملة للبترول لتهاجر خلال طبقات مسامية مغطاه بطبقات أخرى من الصخر الصلب مكونة تراكيب جيولوجية تعرف بأسم **المصايد البترولية.**

هناك شرطان اساسيان لأحتجاز هذا الزيت في الخزان الجوفي وعدم تحركه هي:

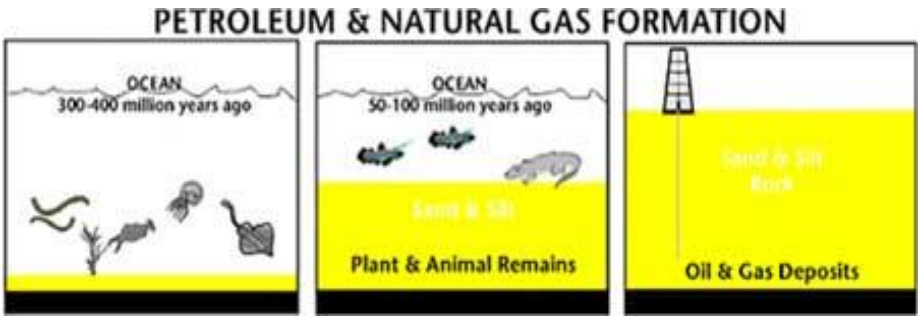
١ . لا بد من وجود (مصيدة) لحجز الزيت وتمنع تحركه خلال الطبقة التي تحتويه.

٢ . وجود حاجز من الصخور الصماء يمنع هروب الزيت إلى طبقات أعلى.

إستناداً لما أثبتته التحاليل الكيميائية ايضا بأن سائل البترول (النفط) يتألف من مزيج من المواد العضوية، فقد سادت النظرية العضوية التي توضح أصله وكيفية تكوينه والتي تتمثل بمرحلتين:

المرحلة الاولى في تكوين النفط تتضمن تجمع بقايا الحيوانات، والنباتات، والطحالب، والأحياء الدقيقة (المكوّنة من بروتينات، كربوهيدريدات، دهون) في قيعان البحار والمستنقعات .وطمرت هذه البقايا بأثقال من الأتربة والرمال .وتعرضت عبر ملايين السنين إلى ضغط هائل تحولت الأتربة والرمال إلى صخور رملية مائية، بعد انحسار وتبخر مياه البحار والمستنقعات، مما شكل المزيد من الضغط على تلك المواد الحيوية.

المرحلة الثانية : نشطت عمليات التفكك الحيوي لهذه المواد العضوية المتجمعة بفعل البكتريا، والأحياء الدقيقة الأخرى .فتفككت البروتينات إلى أحماض أمينية، والكربوهيدريدات إلى سكريات أحادية، والدهون إلى أحماض دهنية .وتبع ذلك تكسر هذه النواتج إلى جزيئات هيدروكربونية–أوكسجينه، ثم إلى هيدروكربونات مثل غاز الميثان، وثاني اكسيد الكربون، وتصاعد بخار الماء .ونتيجة للضغط الهائل والحرارة الشديدة، نشطت التفاعلات الكيميائية بين هذه النواتج، فتحولت الى مادة كثيفة تعرف بالكيروجين (Kerogene)وبمرور السنين، وبتزايد الضغط والحرارة، تحولت مادة الكيروجين تدريجيا، خلال سلسة من التفاعلت الكيميائية، إلى نفط أو بترول.

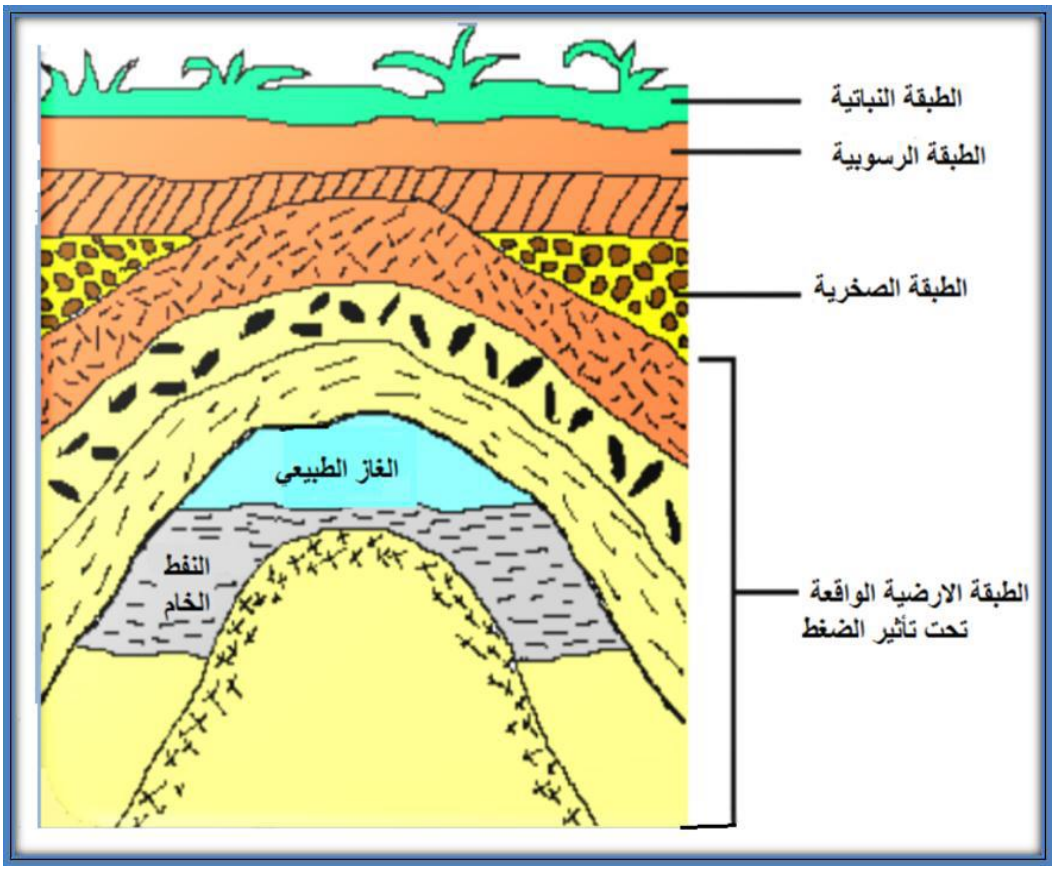


يمكن استنتاج الاتي:

* تستغرق هذه العملية عشرات الملايين من السنين حتى يتكون البترول ولذا فإن الحقل البترولى الذى ينفذ لا يعوض مرة أخرى.

* الحقل البترولى الواحد قد يحتوى على عدة طبقات رسوبية ذات تراكيب بترولية (مصايد) مختلفة فى درجة الجودة والمصدر والعمر.

* كلما كان البترول أقدم عمراً كلما كان من النوع البارافينى الأكثر جودة حيث يعطى نسبة عالية من المقطرات الخفيفة والمتوسطة ونسبة أقل من المقطرات الثقيلة والعكس صحيح للبترول الأحدث عمراً. فيما يلي مخطط يوضح طبقات الارض وموقع الغاز الطبيعي والبترول :



٣ . النظرية الكيميائية:

التي تفترض أن بعض الهيدروكربونات قد تكونت في الزمن القديم باتحاد الهيدروجين بالكربون، ثم انتشرت في باطن الأرض واختزنت فيها وتحولت إلى زيت البترول الذي بدأ يتسرب إلى سطح الأرض عن طريق بعض الشقوق والصدوع في القشرة الأرضية، أو عن طريق حفر آبار الاستكشاف أو المياه، وظهرت الهيدروكربونات على هيئة غازات طبيعية وبترول، أو بقيت في بعض الطبقات المسامية وما يدعم هذه النظرية وجود احيتاطيات هائلة من البترول في مناطق صغيرة جداً في مساحتها كالخليج العربي، تقترب من ثلثي الاحتياطي المؤكد للبترول العالمي، ولا يعقل أن تكون هذه المساحة مكان تجمع بالغ الضخامة من بقايا الكائنات الحية وهذه النظرية تعني أن هناك احتمالات كبيرة للغاز الطبيعي والبترول في أماكن كثيرة من الأرض، وأن باطن الأرض يحتوي على مصدر لا ينضب من الهيدروكربونات المكونة للبترول ويثق بعض العلماء من الولايات المتحدة والسويد وروسيا بصدق هذه النظرية، إذ جرى الحفر على أعماق تناهز خمسة آلاف متر أو أكثر، بل إن عمق بعض الآبار الاستكشافية في روسيا وصل إلى ١٥ كم في الدرع الكرانيتية لشبه جزيرة "كولا" شمال الدائرة القطبية.

اكثر النظريات قبولاً هي النظرية العضوية وذلك للاسباب التالية :

١. اكتشاف الغالبية العظمى من حقول البترول في الصخور الرسوبية، وبالقرب من شواطئ البحار، أو في قيعانها. أما البترول الموجود في بعض الصخور النارية أو المتحولة، فإن مصدره هو الهجرة من صخور رسوبية مجاورة.

٢ . وجود كميات ضخمة من المواد العضوية والهيدروكاربونات في الصخور الرسوبية وهذه المواد توفر الكربون والهيدروجين اللذان يتحدان مع بعضهما ليكونا النفط .

٣ . أن الزيت المستخرج من باطن الأرض يحتوي عادة، على بعض المركبات العضوية، التي يدخل في تركيبها النيتروجين والفوسفور والكبريت، وهي عناصر لا توجد في كربيدات الفلزات Carbides، بل توجد في خلايا الكائنات الحية فقط ، سواء كانت حيوانية أم نباتية.

٤. تميز البترول بخاصية النشاط الضوئي التي تكاد تنفرد بها المواد العضوية، اذ انه يتم نتيجة وجود مادة الكولسترول التي هي من اصل نباتي او حيواني .

الية استخراج ونقل النفط الخام

تسبب الضغوط الهائلة في تحرك الزيت والغاز المتكون والمخزون في باطن الارض إلى طبقات أكثر مسامية مثل الحجر الرملي والحجر الجيري . ويستمر تحرك الزيت خلال الطبقات المسامية في التركيبات الجيولوجية ، إلى أن يصادف طبقة من الصخور الصماء غير المسامية حيث لا يمكن للزيت أن ينفذ من خلالها فيبقى مكانه وفي مثل هذه الأماكن يتجمع الزيت والغاز والماء. ونتيجة كل ذلك تكونت (المصائد) أو (مكامن) مناسبة لأحتجاز الزيت والماء وتجميعها وهذه المصائد هي المصدر الرئيسي لأحتياجات العالم اليوم من البترول والغاز الطبيعي وهي عادة ما تكون على مسافات بعيدة الأعماق بعد تحديد أماكن (المصائد أو المكامن) المحتملة من قبل فرق المسح الزلزالي يمكن التأكد من وجود النفط أو الغاز الطبيعي بحفر ثقب من سطح الأرض إلى خزان النفط أو الغاز ويسمى هذا الثقب (بئر النفط أو الغاز الطبيعي) تبدأ عملية الحفر بدوران المثقاب فيثقب الصخور تحته ثم يندفع إلى الأسفل ويغوص معه الأنبوب الفولاذي إلى نهايته وبعدها يثبت أنبوب فولاذي جديد في نهاية الأنبوب السابق وهكذا يستمر الحفرالذي قد يصل إلى عمق عدة الآف من الأمتار وبما أن المثقاب يسخن أثناء دورانه يستعمل الطين خلال الحفر (وقد تستعمل مواد أخرى بشكل رغوة لعملية تبريد المثقاب) وبعد وصول الطين إلى المثقاب يخرج من فتحات به فيختلط بفتات الصخور ثم نتدفع جميع هذه المواد إلى أعلى بفعل الضغط الناتج من ضخ الطين من أعلى البئر. ويبدأ تدفق النفط والغاز إلى سطح الأرض . وقد يكون تدفقهما في البداية عنيفا جدا فيطير النفط وأنابيب الحفر في الهواء . لذلك يجب منع تدفق النفط إلى سطح الأرض في هذه المرحلة من خلال تثبيت مجموعة من الصمامات في أعلى البئر.

لكي تتم الأستفادة القصوى من الخامات البترولية كتصديرها أو تكريرها للحصول على المشتقات المختلفة يتم تجميع البترول المستخرج من الآبار عبر شبكات أنابيب تمتد خلال الحقول البترولية القريبة من بعضها وتجميعه في صهاريج تخزين ذات سعات تختلف حسب كميات الخامات المنتجة . وينقل البترول من مصادر انتاجه إلى معامل التكرير بأستخدام أنابيب البترول وناقلات النفط العملاقة والانابيب المستخدمة تكون من الحديد الصلب وبأقطار تتراوح بين 2–26 إنج لنقل البترول ومشتقاته
وتمتد من عدة أميال إلى آلاف الأميال.

أما عن شبكات الأنابيب التي تنقل المنتجات البترولية الغازية والسائلة من مصافي البترول إلى مصدر استهلاكه فهي تنتشر في العديد من الدول وأصبح من السائد الآن توفر شبكات الغاز الطبيعي عبر المدن ، لتوفير الطاقة المنزلية بدلا من تعبئة الغازات البترولية المسالة في اسطوانات محدودة السعة وتتطلب جهدا ووقتا لإعادة ملئها بالإضافة إلى المخاطر التي قد تحدثها هذه القناني أو الأسطوانات عند سوء استخدامها أو

عطلها . وتستخدم الأنابيب البلاستيكية لنقل مشتقاته البترول عبر المدن . ومن الأخطار المحسوبة على نقل البترول ومشتقاته عبر الأنابيب تعرض هذه الأنابيب إلى عوامل التعرية والتقلبات المناخية والهزات الأرضية والتخريب مما يعرضها للتلف وتلوث البيئة المحيطة بالأماكن التالفة . ناهيك عن الحرائق الناتجة عن التسربات البترولية . وتعد ناقلات النفط العملاقة من أهم الوسائل الشائعة لنقل الخامات البترولية ومنتجاتها عبر القارات ويتم بأستخدام الناقلات نقل أكثر من 80% من الإنتاج العالمي للبترول .وتتراوح سعة هذه الناقلات بين 100 الفا الى 250 الف طن.

ولا يخفى الآن مدى خطورة الزيادة المستمرة في حمولات الناقلات العملاقة وتعرضها المستمر للجنوح على الشواطئ أو الاصطدامات البحرية مع السفن الأخرى والألغام البحرية خصوصا في أثناء الحروب الاقليمية . وينتج عن ذلك تسرب البترول بكميات كبيرة إلى السطح مما يؤدي إلى تلوث البيئة البحرية والشواطئ وما في ذلك من اخطار على الحياة الفطرية البحرية والبرية . ومن المشكلات الأخرى التي تسببها هذه الناقلات أنها لا تستطيع بكامل حمولتها المرور عبر الممرات المائية الصناعية التي عادة ما تكون ضيقة وضحله ويتطلب العبور من خلالها رسوما باهظة وأخيرا وأثناء رحلة العودة لهذه الناقلات فإنها تقوم بدفع كميات من ماء البحر في خزاناتها لحفظ توازنها وهي فارغة وفي اجواء المحيطات المتقلبة ثم تقوم بتفريغ هذه المياه المحملة أو الملوثة ببقايا النفط الخام قبل الدخول إلى موانئ الشحن مما يؤدي إلى تلوث الشواطئ القريبة من هذه الموانئ وقد وضعت العديد من القوانين الدولية التي تحرم هذه العمليات في أعالي البحار فقط.

ولايقتصر نقل المنتجات البترولية على الناقلات والعبا ا رت والأنابيب البترولية ولكن –يتعدى ذلك إلى معظم وسائط السكك الحديدية في عربات تتروح سعتها بين 10- 15طن وتجهزه بإمكانات خاصة لتفي بالغرض المطلوب . أما الغازات البترولية المسالة فتنقل في عربات تتحمل الضغط البخاري العالي لهذه الغازات. كما تنقل المنتجات الثقيلة في عربات مجهزة بسخانات تحفظ هذه المنتجات في الحالة السائلة كي تسهل عملية ضخها . وتستخدم سيا رات النقل الثقيلة في نقل الغازات المسالة والكازولين وزيت الغاز وزيت الديزل من معامل التكرير إلى مناطق الاستهلاك والتوزيع والتصنيع وتجهز هذه السيارات بإسلوب خاص حسب ما يتطلبه المنتج المطلوب نقله.

التركيب الكيميائي للنفط الخام *Chemical Composition of Petroleum*

يصعب تحديد التركيب الدقيق لمزيج النفط، بسبب العدد الكبير من المركبات التي يحتويها فقد اتضح أن هذا المزيج يحتوي على:

1 .الالكانات" البرافينات Parafins " ذات السلاسل الكربونية المتفرعة وغير المتفرعة.

2 .الألكانات الحلقية.

3 .النافثينات Naphthenes

4 .الهيدروكربونات الأروماتية .Aromatic Hydrocarbons

وتختلف نسبة هذه الأنواع الثلاثة، باختلاف نوع النفط فقد تسود كمية نوع هيدروكربونات في زيت خام، على نسبة نوع آخر ولذلك تم تقسيم البترول الخام إلى أربعة أصناف حسب التركيبة الكيميائية السائدة، في كل صنف.

- الزيت الخام البارافيني الأساس.
- الزيت الخام النفثيني الأساس.
- الزيت الخام المختلط الأساس.
- الزيت الخام الأسفلتي الأساس.

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

أولا :المركبات الهيدروكربونية Hydrocarbons Compounds

١ . الهيدروكربونات البارافينية(الالكانات) paraffins

تكون نسبة البرافينات في البترول ٨٥-٨٧ %. إن الالكانات الداخلة في تركيب النفط عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة الاعتيادية وكما هو معروف عن الالكانات فإنها قد تكون مستقيمة السلسلة أو متفرعة. ويمكن تلخيص الصفات الفيزياوية لهذه السلسلة كما يلي:

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

والمركبات الأربعة الأولى هي الميثان ، والإيثان ، والبروبان والبيوتان والتي تشكل التركيب الاساسي للغازات الطبيعية المصاحبة للبترول الخام أما المواد التي تحتوي على ذرات كربون من5 - 15 فإنها تكون مواد سائلة مثل البنتان والهكسان والهبتان والاوكتان ... الخ . بينما تكون المركبات التي تحتوي على أكثر من 15 ذرة كربون فإنها تشكل المواد الصلبة والتي تسمى (الشموع البارافينيه) ، وكما نعلم من دراستنا الكيمياء العضوية أن الالكانات أما تكون مستقيمة السلسلة او تكون متفرعة ويزداد عدد الايزومرات للالكانات مع زيادة عدد ذرات الكربون فيها ولهذه الصفة اهمية كبيرة في عمليات الفصل بالاضافة إلى تأثيرها على جودة النفط الخام كما انها تؤثر تأثيرا بالغا على بعض الصفات الفيزيائية المهمة للمشتق البترولي.

إن الايزومرات المختلفة للالكانات تكون ذات درجات غليان متقاربة الامر الذي يؤدي إلى صعوبة فصل مكونات النفط الخام لذلك نرى أن التركيب الكيميائي للبترول معقد جدا لاحتوائه على الكثير من المركبات العضوية وغير العضوية . ومن الامثلة على تأثير الايزومرات في الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات البترول هو مقارنة الهبتان المستقيم السلسلة (n-heptane) والذي عدده الاوكتاني صفر مع ايزو اوكتان (iso-octane) الذي عدد الاوكتان له يساوي(100) وتؤثر نسبة الالكانات المتفرعة والعادية المستقيمة على نوعية النفط الخام فعندما يحتوي على بارافينات عادية اعلى يكون ذو كثافة اقل وعدد اوكتاني اقل بينما البارافينات المتفرعة تعمل على رفع خصائص وقود الكازولين المحركية.

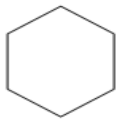
Straight-chain paraffin Branched-chain paraffin

All paraffin's have the molecular formula $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$.

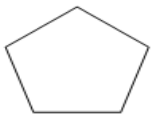
* C_1-C_4 (Gases), C_5-C_{15} (Liquids) and C_{15}-C_{27} (Solids).

٢ . الهيدروكربونات النفثينية (الالكانات الحلقية) Naphthenes (Cycloparaffins)

الهيدروكربونات الحلقية المشبعة وصيغتها العامة CnH_2n وهي اكثر الهيدروكربونات المكونة للنفط .توجد في مشتقات النفط ذات درجات الغليان المنخفضة ومن اهمها البنتان الحلقي Cyclopentane والهكسان الحلقي Cyclohexane

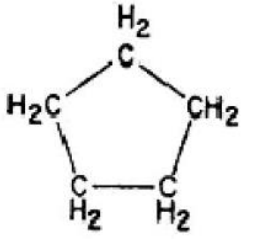


Cyclohexane

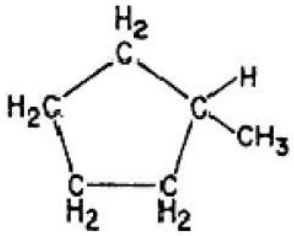


Cyclopentane

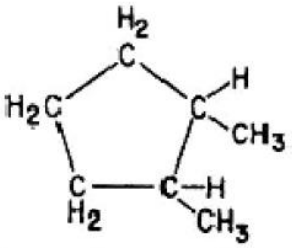
أما نفثينات المشتقات البترولية عالية الغليان فيكون تركيبها متعدد الحلقات اي تحتوي على عدة حلقات ذات سلاسل بارافينية.



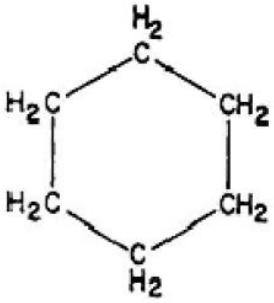
Cyclopentane



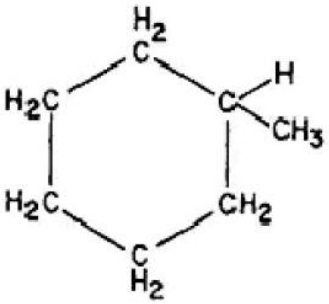
Methylcyclopentane



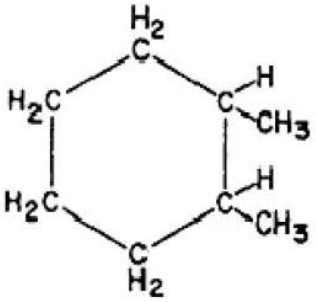
Dimethylcyclopentane



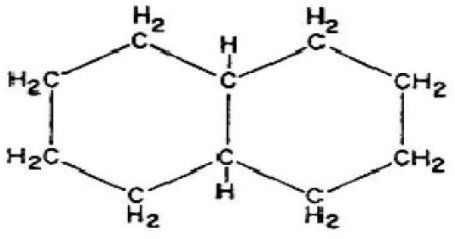
Cyclohexane



Methylcyclohexane



1, 2 Dimethylcyclohexane

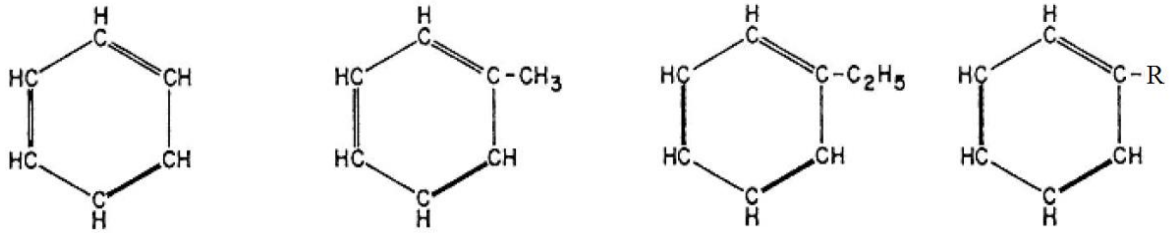


Decalin
(Decahydronaphthalene)

Naphthenes in crude oil.

٣ . الهيدروكاربونات الاروماتية Aromatic Compounds

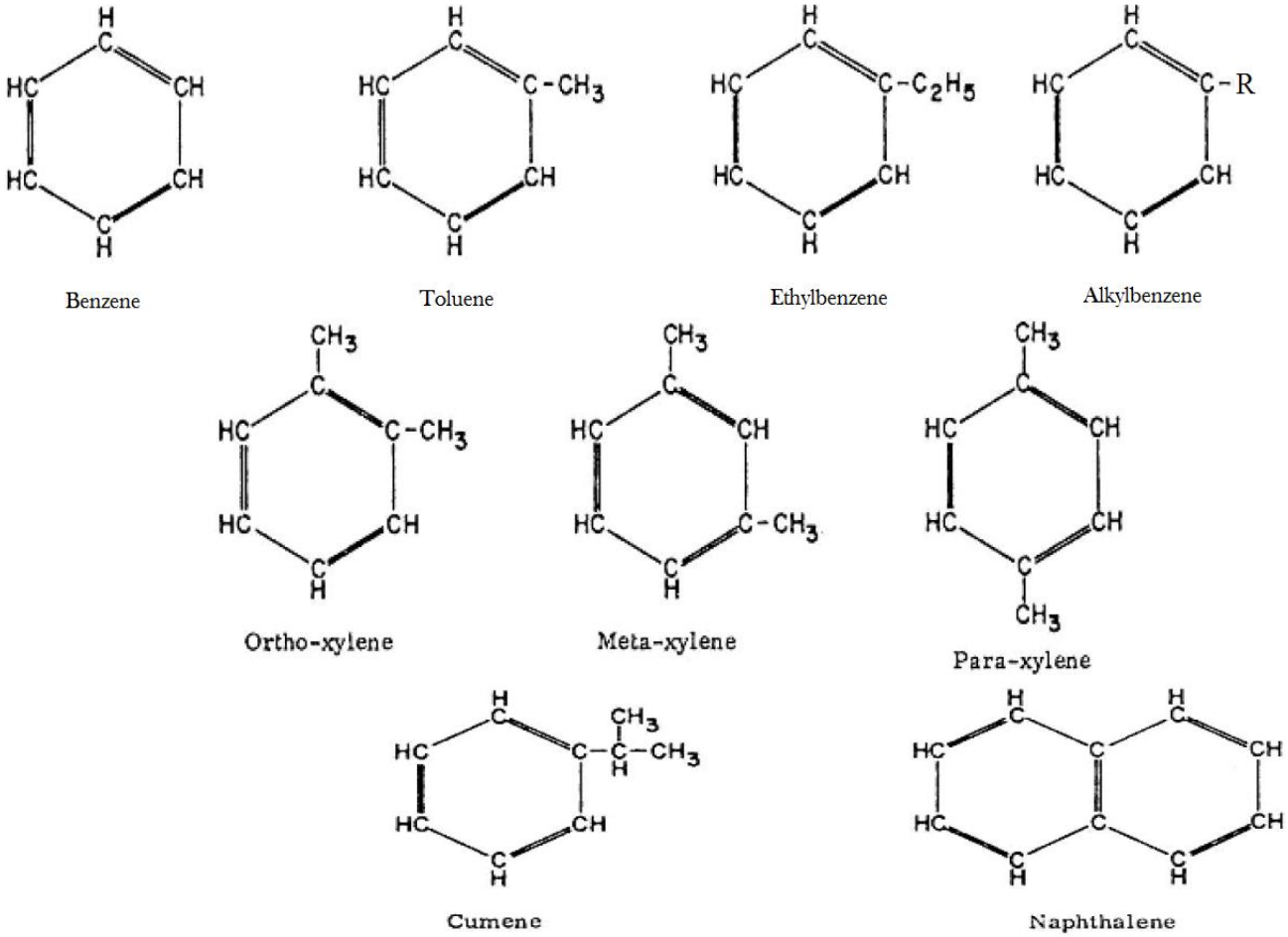
وتشمل البنزين ومشتقاته مثل التولوين وغير ذلك بالاضافة إلى النفثالين ومشتقاته وتدخل في تركيب جميع مشتقات البترول . يحتوي الكازولين على البنزين والتولوين اما الكيروسين فيحتوي على هيدروكاربونات اروماتية احادية الحلقة كما قد يحتوي على مشتقات ثنائي الفنيل والمشتقات ذات درجة الغليان العالية تحتوي في تركيبها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



R = سلسلة اليفاتية طويلة أو قصيرة

المشتقات البترولية عالية درجات الغليان تحتوي على هيدروكربونات اروماتية بنسبة أعلى من المشتقات منخفضة درجة الغليان . أي أن الكازولين يمكن أن يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكربونات النفثينية ويكون محتواه الاروماتي قليل.

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

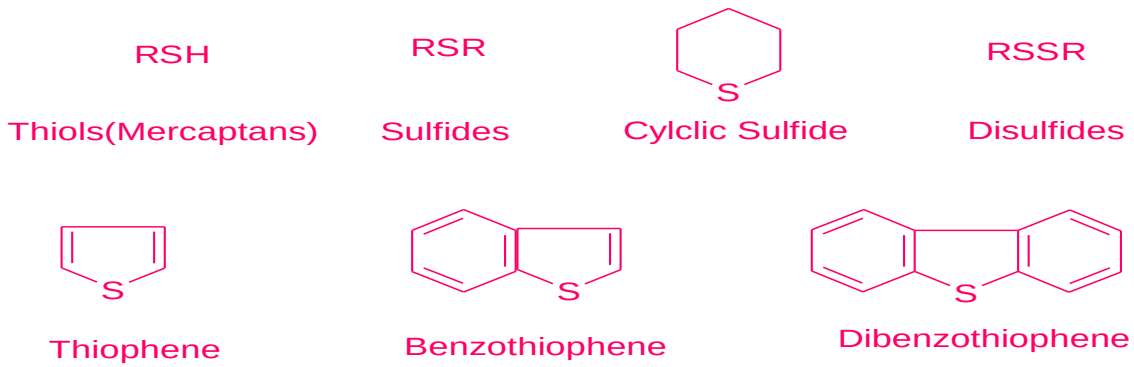


Aromatic hydrocarbons in crude oil.

ثانيا :المركبات غير الهيدروكربونية Non Hydrocarbons

١ . المركبات الكبريتية Sulfur compounds

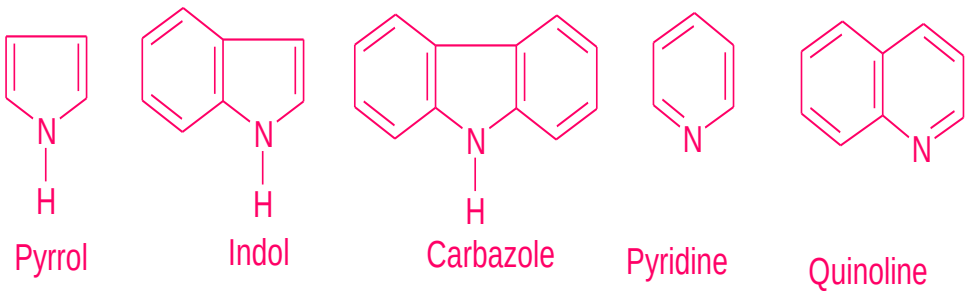
توجد مركبات الكبريت في جميع انواع البترول أما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها إلى 7% وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد . لذلك يكون البترول الحاوي على نسبة 0.5% واقل كبريت يعد هذا الخام منخفض الكبريت وذ وجودة عالية ومن المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام غاز H_2S و الكبريت S و المركبتان R-SH و الكبريتيدات R-S-R و عديد الكبريتيدات $R(S)_n$



ويوجد الكبريت في معظم المشتقات البترولية وتزداد نسبة الكبريت بزيادة الوزن الجزيئى و درجة غليان مقطرات البترول .

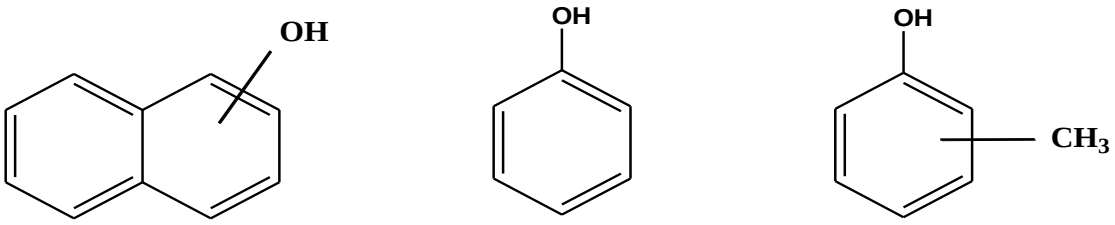
١ . المركبات النتيروجينية Nitrogen compounds

تشكل هذه المركبات نسبة قليلة من مكونات البترول (0.03 إلى 0.3 %) وتزداد نسبتها مع زيادة درجة الغليان والوزن النوعي للمقطرات البترولية ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي وتتركز هذه المركبات في المتبقي بعد التقطير الاولي مثل البيريدين والاندول والبيرول والكونيولين. وغالباً ما تخلو بعض أنواع البترول الخام من مركبات النيتروجين، نظراً لتحللها في درجات الحرارة العالية يؤدي وجود هذه المركبات في مقطرات البترول، إلى تكوين مواد صمغية، وراتينجات.



٣ . مركبات اوكسجينيه Oxygen compounds

لا تزيد نسبة هذه المركبات في البترول على١% وتنتمي إلى الحوامض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الاسفلتية الراتنجية. والحوامض النفثينية هي مركبات حلقية تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل مثل الحوامض العضوية والفينولات والاسترات والكحولات والراتنجات.



Naphthols **Phenol** **Creasols**

٤ . المركبات اللاعضوية (المعدنية) Inorganic (Metal) compounds

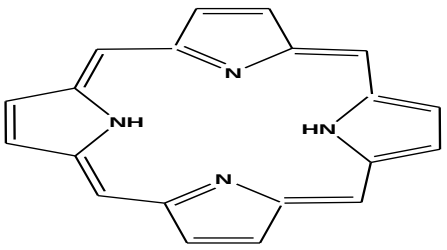
البترول بعد حرقه يحتوي على عناصر لاعضوية غير الكبريت والنتروجين وتشمل هذه العناصر الفناديوم Vوالفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود I كما يحتوي البترول على كلوريد الصوديوم NaCl وبنسبة لاتزيد عن 0.7 % وهو مادة غير مرغوب فيها لأنها عند تحللها ينتج حامض HCl الذي يسبب التآكل في المعدات والمكائن في مصافي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

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

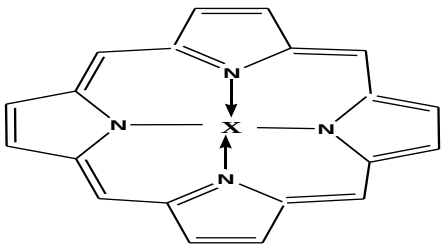
وتنقسم هذه المواد إلى قسمين هما :

١. راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف

٢ . الاسفلتينات هي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكربوكسيلية. لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكربون



Petroporophyrin



Metallic Petroporophyrin

X = Mg	Chlorophyll
= Fe	Hemoglobin
= Co	Vitamin B_{12}
= V, Ni	Petro porophyrins

تصنيف النفط الخام : **Classification of Crude oils**

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

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

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

٣ . **البترول ذو الاساس المختلط** : ويحتوي هذا النوع على نسب متساوية من الشمع البارافيني والمواد النفثينية بالاضافة لاحتوائه على هيدروكربونات اروماتية بنسب قليلة.

Crude oils are classified as:

A) Based on chemical composition

-Paraffinic base
- Naphthenic base
- Asphalt base
- Mixed base
- Aromatic base (up to 80% in the far east)

There are some crude oils which have up to 80% aromatic content, and these are known (**as aromatic-base oil**). Attempts have been made to define or classify petroleum based on various distillation properties when combined with another property such as density. It has been suggested that a crude should be called asphaltic if the distillation residue contained less than 2% wax and paraffinic if it contained more than 5%.

➢ Crude Classifications (in order of decreasing value):

1) Paraffinic Crudes
paraffins + naphthenes > 50%
paraffins > naphthenes
paraffins > 40%

2) Naphthenic Crudes
paraffins + naphthenes >50%
naphthenes > paraffins
naphthenes >40%

3) Paraffinic – Naphthinic Crudes
aromatics < 50%
paraffins < 40%
naphthenes < 40%

4) Aromatic – Naphthenic Crudes
aromatics > 50%

5) Aromatic - Intermediate Crudes
aromatics > 50%
paraffins >10%

6) Aromatic – Asphaltic Crudes
naphthenes > 25%
paraffins < 10%

وتجدر الاشارة الى وجود تداخل بين هذه الاصناف من النفط، وان النسبة الاكبر من النفط الخام في العالم تكون من النوع المختلط الاصل mixed base.

تصنيف النفط الخام استنادا الى الوزن النوعي و API

Based on specific weight or API

يصنف النفط الخام الى ثقيل وخفيف ويستند تعيين "**الخفيف** " أو" **الثقيل** "على كثافته و API .

API هي الحروف الأولى من (American Petroleum Institute) وهو المقياس المشترك المعتمد لكثافة النفط وكلما زادة قيمة AP تنخفض اللزوجة ، وأن ارتفاع قيمة API عادة يشير الى احتواء النفط الخام على مستويات أعلى من النافثا مع الهيدروكربونات المتطايرة البرافينية في الغالب، والتي يمكن معالجتها بسهولة لإنتاج البنزين ، فيعتبر الخام **خفيف** .

النفط الخام **الثقيل** هو أكثر لزوجة، و له درجات غليان مرتفعه وكثافات مرتفعة ومن ثم يكون لها API اقل ، كذلك النفط الخام الثقيل عادة ما يكون غني بالمواد الاروماتية ويميل لاحتواء المزيد من المواد الاخرى على سبيل المثال الأسفلتينات، والحلقات غير المتجانسة الحاوية على الكبريت والنيتروجين و الهيدروكربون الحاوي على الأوكسجين.

قيم API المقبولة حاليا التي تفرق بين النفط الخام الخفيف والثقيل هي:

Designation of “light” or “heavy” is based on density
- API gravity is common unit of measure
- ≥ 33°API for “light” oil
- ≤ 28°API for “heavy” oil

* Light crude has lower density (sp.gr.) → API is higher.
(heavy crude) 10 < API < 50 (light crude)
(or less) (or more)

كما يمكن تصنيف النفط الخام حسب المحتوى الكبريتي لتأثيره في جودة المشتقات النفطية وهناك أنواع ذات محتوى واطئ أقل من 0.5% وأخرى ذات محتوى كبريتي يتراوح بين(4% – 0.5) وهي الأنواع السائدة في العالم ، وأيضا توجد بعض الأنواع الثقيلة والتي تحتوي على نسبة عالية من الكبريت تتراوح بين (4-7%) .

محتوى الكبريت يوصف بانه حلو او حامض:

Sulfur content is described as sweet or sour:

General rule: Sweet < 1% total mass sulfur

Sour > 1% total mass sulfur